

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO_2

Tesis que presenta:

I.Q. Rubén Iván Noé Cruz

**Para obtener el título de Maestro en Ciencias
de la Ingeniería Química**

**Matrícula: 2183802488
Correo: irubs09@hotmail.com**

**Posgrado:
Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)**



**Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingenierías**

Ciudad de México a 8 de marzo de 2024

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO_2

Presenta:

I.Q. Rubén Iván Noé Cruz

Matrícula: 2183802488

Correo: irubs09@hotmail.com

Asesor:

Dr. Tomás Viveros García

Jurado:

Presidente: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Secretario: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Vocal: Dr. Ignacio René Galindo Esquivel

Posgrado:

Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)



Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingenierías



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00157

Matrícula: 2183802488

Reacción de desplazamiento de
gas de agua a baja
temperatura: mecanismos y
cinética para catalizadores
base Pt soportados en CeO_2

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas
del día 8 del mes de marzo del año 2024 en la Unidad
Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los
suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ
DR. IGNACIO RENE GALINDO ESQUIVEL
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de
Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen
de Grado cuya denominación aparece al margen, para la
obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: RUBEN IVAN NOE CRUZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del
Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad
Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado
resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al
interesado el resultado de la evaluación y, en caso
aprobatorio, le fue tomada la protesta.



RUBEN IVAN NOE CRUZ
ALUMNO

REVISÓ

MTA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

VOCAL

DR. IGNACIO RENE GALINDO ESQUIVEL

SECRETARIO

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

Agradecimientos

Al **Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías CONAHCYT** por el apoyo otorgado a través de su sistema de becas, para el desarrollo y cumplimiento del posgrado: Maestría en Ciencias (Ingeniería Química).

La emergencia sanitaria por COVID-19 además del terrible problema de salud pública (física y mental) que representó durante más de dos años, también supuso un gran reto para el desarrollo de nuestras actividades sociales, científicas y académicas. En lo personal, este tiempo, poco antes y durante pandemia, no puedo describirlo de otra manera que no sea *difícil*, por ello, agradezco a mi asesor el **Dr. Tomás Viveros García** quien siempre me ha brindado la confianza, libertad, paciencia, consejo y sobre todo su conocimiento para convertirme en el científico que siempre he querido ser.

Agradezco a mis sinodales, quienes han sumado enormemente a este trabajo. Al **Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez**, por su conocimiento y orientación en los temas estadísticos. Al **Dr. Sergio Antonio Gómez Torres**, por sus valiosos comentarios que han sido sumamente motivadores. Al **Dr. Ignacio René Galindo Esquivel**, por su tiempo y valiosa crítica.

Agradezco a **Brenda Taylor, Dalia Dorantes, Diego Duran, Fátima Callejas y Rosendo Barragán**, por todas esas pláticas y momentos que hemos compartido, lo que, sin duda, hizo más ameno este proceso. A todos mis compañeros de laboratorio, los nuevos y los no tan nuevos.

A mi mamá **Rosy**, mis hermanos **Karla** y **Alan** quienes siempre han estado conmigo y han confiado en este camino de vida que he elegido. A mi papá **Rubén** quien me ha apoyado a la distancia y a su manera. Agradezco a todas esas personas que se han atravesado en mi vida y que me han dejado aprendizaje y gratos recuerdos, en especial a **Rodolfo** quien siempre logró ver *the whole picture*.

A mi nueva familia, quienes han llegado a mi vida a traerme ese *algo* que necesitaba y que no sabía que buscaba, pero que me ha permitido entender que la vida es mejor cuando se comparte, sean alegrías, tristezas, triunfos o fracasos. Esto es por y para ustedes.

Para Flor y Mateo

*Gracias por ser mi motivación
en mi hora más oscura.*

“After more than one hundred years of research on the water-gas shift reaction, the progress made in clarifying the mechanism(s) by which the reaction occurs has been limited”
(Rhodes et al., 1995)

“Después de más de cien años de investigación sobre la reacción de desplazamiento de gas de agua, el progreso para clarificar el mecanismo o mecanismos por los que ocurre la reacción, ha sido limitado”
(Rhodes et al., 1995)

Resumen

El presente trabajo tiene por objeto revelar el conjunto mecanismo/modelo cinético que mejor represente las observaciones experimentales tomadas de la literatura para la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura o LTWGS (por sus siglas en inglés *Low Temperature Water-Gas Shift*) con catalizadores base Pt soportados en CeO₂. Con este fin, se realizó una profunda investigación y análisis del estado del arte, en el que se encontró que los metales nobles como Au, Pt, Ru y Rh, suelen ser sumamente activos cuando se soportan sobre óxidos parcialmente reducibles (PROs), siendo CeO₂, ZrO₂, TiO₂ e incluso HfO₂ algunos de los soportes que promueven la actividad en la WGS pues aportan un carácter bifuncional al catalizador, creando sitios para la activación del agua en la interfaz metal-soporte mediante la reducción del óxido metálico, mientras que el metal noble provee sitios para la adsorción de CO y la formación de intermediarios como formiatos o carboxilos. El sistema Pt/CeO₂, además de ser uno de los más investigados durante las últimas décadas, también es el catalizador cuya actividad es *relativamente consistente* en la bibliografía consultada, a diferencia de otros catalizadores de metales nobles soportados en PROs. Debido a esto, se extrajeron datos experimentales de la literatura para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, entre los 200 a 340 °C para la WGS cuya operación se realizó con $P_{CO} = 0.1$ bar, $P_{H_2O} = 0.2$ bar, $P_{H_2} = 0.3$ bar y $P_{CO_2} = 0.1$ bar, a la entrada del reactor, con una relación W/F (masa de catalizador/flujo molar) = 85.78 kg_{cat} s/mol.

A partir de un análisis comparativo se seleccionaron diversos mecanismos redox, y asociativos tipo carboxilo y formiato, los cuales tradicionalmente explican la WGS, estos se encuentran reportados en la literatura y sustentados a partir de medios experimentales y/o teóricos como cálculos DFT. De los mecanismos se derivaron los modelos **LH5a**, **LH5b** (redox simples, **MR5**), **LH6a**, **LH6b** (redox con OH, **MR7**), **LH7** (formiato, **MF2**) y de la literatura se tomó uno (**LH8**) derivado de un mecanismo asociativo tipo carboxilo (**MC1**). Estas cinéticas se ajustaron a los datos experimentales para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, para ello, se estimaron sus parámetros mediante el algoritmo Levenberg-Marquard y se resolvieron los modelos mediante el método Runge-Kutta de 4° orden, este proceso se repitió 1000 veces mediante remuestreo (*bootstrapping*) para obtener los intervalos de confianza de cada parámetro. La bondad del ajuste de las cinéticas se determinó a partir del coeficiente de determinación

ajustado (R^2), el criterio de información de Akaike corregido ($AICc$) y el peso de la función de Akaike (w_{AICc}).

Se realizó un análisis integral, tanto estadístico (multicriterio) como del sentido fisicoquímico de los parámetros estimados (A , E_a , ΔG , k y K_n), y por ende de los modelos respecto de los datos experimentales, a partir del cual se observó que en las rutas redox (mecanismos **MR5** y **MR7**) el paso limitante más probable de la reacción es la oxidación de CO adsorbido en el metal con oxígeno lábil en el soporte, en contraste con lo reportado en la literatura que señala a la activación del agua como etapa controlante. Se encontró que ambas vías redox no son capaces de representar el proceder de la WGS, Los modelos **LH5a** y **LH5b** pierden información debido a que su mecanismo (**MR5**) omite la formación de grupos OH. Las probabilidades de representar la WGS para el modelo **LH6b** (mecanismo **MR7**) se encuentran entre 4 a máximo 40% (w_{AICc}) dependiendo de la carga de Pt en el catalizador. Esto se atribuyó a que esta vía redox (**MR7**), propone la formación de H₂ en la superficie del soporte y no en el metal, lo que contradice a lo comúnmente reportado en la literatura.

Se observó que el formiato (HCOO) no es un intermediario responsable de la formación de los productos, pues el modelo **LH7** derivado del mecanismo asociativo **MF2**, carece de un sentido físico coherente en sus parámetros y no es capaz de representar las observaciones en el equilibrio. Finalmente, la vía que *mejor* interpreta el proceder de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura es el conjunto mecanismo/modelo **MC1/LH8** (ruta asociativa tipo carboxilo), esto es debido al consistentemente buen ajuste estadístico ($R^2 = 0.98896$, $AICc = -97.0327$, $w_{AICc} = 0.59$) y al congruente sentido físico de sus constantes respecto de los datos experimentales. Por lo tanto, se concluyó que el carboxilo (COOH) generado a partir de la interacción CO adsorbido en el metal con grupos OH procedentes de la adsorción disociativa del agua, es el intermediario responsable de la formación de los productos de reacción.

Índice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Perfil histórico de la catálisis	1
1.2 Combustibles limpios y el H ₂ como vector energético	3
1.3 Procesos de producción de H ₂ a nivel industrial	4
1.4 Perfil histórico de la reacción WGS	6
1.5 WGS a alta y baja temperatura (HTWGS y LTWGS)	8
1.6 Consideraciones termodinámicas	9
Capítulo 2: Actividad catalítica de LTWGS	11
2.1 Comportamiento catalítico	11
2.1.1 Catalizadores base Cu	11
2.1.2 Efecto de la CeO ₂ y otros óxidos como soportes	14
2.1.3 Efecto de metales nobles	18
2.1.3.1 Catalizadores base Au	20
2.1.3.2 Catalizadores base Pt	23
2.2 Condiciones de operación	26
2.2.1 Relación H ₂ O/CO	26
2.2.2 Presión y temperatura	27
Capítulo 3: Mecanismos de reacción	29
3.1 Mecanismos redox	29
3.2 Mecanismos asociativo tipo carboxilo y formiato	35
3.3 Monofuncionalidad y bifuncionalidad	40
3.4 Competencia entre mecanismos	41
3.5 Criterios de selección de mecanismos	49
Capítulo 4: Definición del problema	51
4.1 Hipótesis	51
4.2 Objetivos del proyecto	52
4.2.1 Objetivo general	52
4.2.2 Objetivos específicos	52
Capítulo 5: Metodología	53
5.1 Derivación de modelos cinéticos	53
5.1.1 Criterios de selección de modelos	55
5.2 Método de Runge-Kutta	56
5.3 Algoritmo de Levenberg-Marquardt	58
5.4 Estimación de los intervalos de confianza	61
5.5 Determinación de la bondad del ajuste (R^2 , AIC_c y w_{AIC_c})	62
Capítulo 6: Modelos cinéticos	64
6.1 Modelos tipo ley de potencias y Eley-Rideal	64
6.2 Modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	66
Capítulo 7: Estimación de parámetros, ajuste y simulación de cinéticas	76
7.1 Análisis del sentido fisicoquímico y estadístico del ajuste de modelos	76
7.1.1 Constante de equilibrio K_{eq} y término de reversibilidad β	99
7.1.2 Pasos elementales, constantes de adsorción y reacción	100

7.2 Simulación, análisis y comparación de los modelos candidatos	104
7.3 Estimación vs observación del <i>mejor</i> modelo	113
Capítulo 8: Conclusiones	117
Trabajo a futuro	121
Nomenclatura	122
Siglas y acrónimos	122
Nomenclatura matemática	123
Letras griegas	125
Bibliografía	127
Apéndice A: Derivación de modelos cinéticos	I
A.1 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional MR5 para Pt/CeO ₂	I
A.2 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional MR5 para Pt/TiO ₂	IV
A.3 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional con grupos OH MR7 para TiO ₂	VII
A.4 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional con grupos OH MR7 para TiO ₂ y CeO ₂	X
A.5 Modelo derivado del mecanismo asociativo tipo formiato bifuncional MF2	XIII
A.6 Modelo derivado del mecanismo asociativo tipo carboxilo monofuncional MC2	XVI
Apéndice B: Códigos de programación	XIX
B.1 Ajuste y solución del modelo LH5a	XIX
B.2 Ajuste y solución del modelo LH5b	XXII
B.3 Ajuste y solución del modelo LH6a	XXV
B.4 Ajuste y solución del modelo LH6b	XXIX
B.5 Ajuste y solución del modelo LH7	XXXIII
B.6 Ajuste y solución del modelo LH8	XXXVII
B.7 Ajuste y solución del modelo LP4	XL
B.8 Ajuste y solución del modelo LH6b (1 wt% Pt/CeO ₂)	XLIII
B.9 Ajuste y solución del modelo LH8 (1 wt% Pt/CeO ₂)	XLVII

Capítulo 1: Introducción

In calli ixcahuicopa

“The scientist is motivated primarily
by curiosity and a desire for truth”
(Irving Langmuir)

“El científico es motivado primeramente
por curiosidad y un deseo de la verdad”
(Irving Langmuir)

1.1 Perfil histórico de la catálisis

En el año 1836 Jöns Jacob Berzelius, profesor de la academia de ciencias de Estocolmo, publicó un compendio sobre los descubrimientos más recientes en el ámbito de las transformaciones químicas tanto homogéneas como heterogéneas. En su trabajo, Berzelius concluyó que ciertas sustancias (solubles o insolubles) tienen la capacidad de ejercer cierta acción sobre los cuerpos, de tal manera que pueden descomponerlos en sus elementos o recombinarlos, sin que la sustancia (hoy conocida como catalizador) sufra cambio alguno, a esta acción la llamó fuerza catalítica (Robertson, 1975).

Durante principios del siglo XIX la ciencia química vivía lo que Van Santen, (2017) describe como el periodo de modernidad temprana de la química. Fue durante este periodo, exactamente en el año 1817 que Humphry Davy publicó los resultados de su investigación sistemática para el desarrollo de una lámpara segura para la minería. Davy descubrió que los cables de Pt que utilizaba en sus lámparas, ayudaban de alguna forma a quemar el gas de carbón con aire aun cuando la flama ya se había extinguido. Basado en este hallazgo, Johann Wolfgang Döbereiner descubrió en 1823 que una esponja de Pt podía reaccionar con hidrógeno a temperatura ambiente para producir una flama, con ello diseñó su propia lámpara en la que el hidrógeno era producido por la reacción de Zn metálico y ácido sulfúrico. A esta lámpara se le considera la primera aplicación práctica de la catálisis.

La catálisis a nivel industrial tuvo sus inicios en el año 1831 con la patente británica de Peregrine Phillips Jr. En la que se detallaban las mejoras en el proceso de manufactura del aceite de vitriolo hoy conocido como ácido sulfúrico (Robertson, 1975). Con el paso del tiempo se desarrollaron diversos procesos catalíticos industriales que han permitido obtener una amplia gama de productos tanto para el usuario final o que sirven de materia prima para otros procesos subsecuentes, algunos de los procesos más importantes debido a su volumen de producción según Moulijn et al., (1993) son: (i) La producción de H₂SO₄ que inició a mediados del siglo XVIII con el proceso de oxidación de SO₂ a SO₃ en cámaras de plomo catalizado por NO, eventualmente surgieron nuevos procesos con catalizadores base Pt el cual fue posteriormente sustituido por V₂O₅. Actualmente el ácido sulfúrico se produce principalmente a partir de azufre elemental, producto del hidrotratamiento de petróleo. (ii) La producción de amoníaco que inició en la Alemania de la primera guerra mundial siendo un proceso no catalítico sumamente ineficiente. Con los descubrimientos de Fritz Haber (Haber y van Oordt, 1905) y el trabajo ingenieril de Carl Bosch, la empresa alemana BASF desarrolló el proceso comercial de producción de amoníaco a partir de gas de hidrógeno y nitrógeno en presencia de catalizadores de hierro (Kandemir et al., 2013). (iii) El proceso Fischer-Tropsch (FTS) se desarrolló durante la segunda guerra mundial para obtener combustibles para motor, en presencia de catalizadores base cobalto o base hierro (Moulijn et al., 1993). (iv) El reformado catalítico de naftas, se inició con catalizadores de molibdeno/alúmina con el fin de incrementar el octanaje, mediante la isomerización, ciclación y la deshidrogenación de parafinas en aromáticos, pero este intento fue insatisfactorio debido a la gran cantidad de coque depositado en el catalizador, fue entonces que alrededor de 1950 la Universal Oil Products, utilizó catalizadores de Pt con soportes ácidos, el proceso fue llamado “Platforming” con lo que se lograron actividades catalíticas satisfactorias. Posteriormente Chevron desarrolló catalizadores de Re además de Pt que resultaron ser mucho más estables. (v) El hidrorefinamiento, es un proceso en el que heteroátomos tanto de azufre como de nitrógeno son removidos mediante hidrogenación catalítica, los catalizadores más utilizados en este proceso son: CoS-MoS₂/Al₂O₃ y NiS-MoS₂/Al₂O₃. Esta tecnología ha sido utilizada desde finales de los 1950s.

1.2 Combustibles limpios y el H₂ como vector energético

En la sección anterior se habló de algunos de los procesos catalíticos de mayor relevancia, estos junto al resto de la actividad industrial (catalítica y no catalítica) han permitido indiscutiblemente generar diversos beneficios para la humanidad, así también, indiscutible es el hecho de que la actividad industrial contribuye significativamente a la contaminación del medio ambiente y el cambio climático, estos problemas son quizá los mayores retos que enfrenta el planeta hoy en día. Gases como el dióxido de carbono (CO₂), cloro fluoro carbonos (CFCs) o metano (CH₄) entre otros, son transparentes a luz ultravioleta pero absorben en el rango del infrarrojo, lo que permite el paso de luz UV proveniente del sol hasta la superficie terrestre elevando la temperatura de los objetos, los cuales posteriormente liberan la energía como radiación infrarroja y esta es absorbida por los gases antes mencionados e irradiada de regreso a la superficie terrestre, lo que eleva la temperatura global (McKibbin y Wilcoxon, 2002). Parte importante de la emisión de los antiguamente llamados gases de efecto invernadero está dada por las necesidades energéticas de la sociedad. Para el año 2050 se anticipa que la demanda mundial de energía esté en un rango de entre 600-1000 EJ, mientras que en la actualidad el 80 % de la demanda mundial de energía es cubierta por combustibles fósiles (Kaiser et al., 2013; Hosseini y Wahid, 2016). Lo anteriormente dicho significa que, con miras hacia un futuro sostenible, es necesario enfocar los esfuerzos políticos, sociales, empresariales y científicos, en la investigación, desarrollo y utilización de combustibles limpios que provengan de fuentes renovables.

Aquellas sustancias cuyo contenido energético pueda ser aprovechable al quemarse y produzcan significativamente menor contaminación en comparación con las fuentes energéticas de origen fósil son denominados combustibles limpios, algunos ejemplos de estos son: varios tipos de etanol, biodiésel, gas natural comprimido, biogas, propano e hidrógeno. En la Figura 1.2-1 se muestra un gráfico comparativo del calor de combustión de algunos de los combustibles limpios antes mencionados.

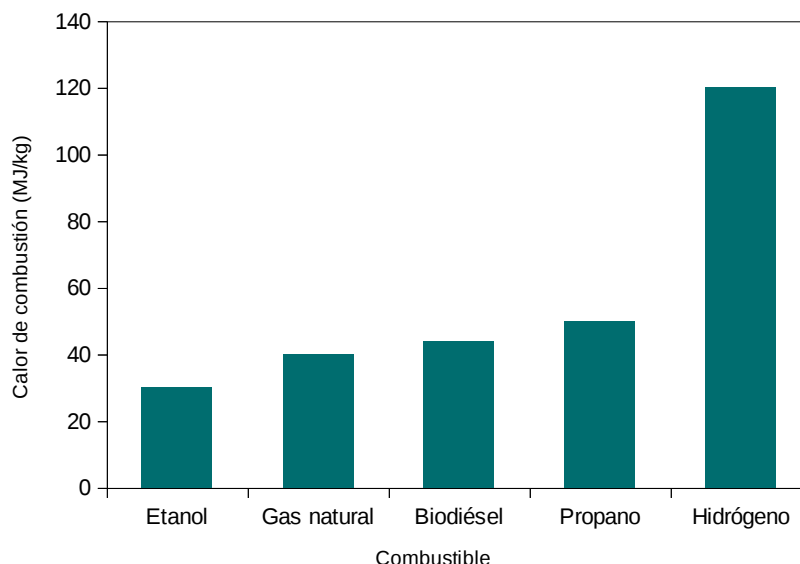


Figura 1.2-1. Calor de combustión de combustibles limpios, (Vielstich, 2010; “Key World Energy Statistics,” 2016).

Como es posible apreciar en la Figura 1.2-1, el etanol tiene un calor de combustión promedio de 30 MJ/kg, el gas natural comprimido a (200 bar) de 40 MJ/kg, el biodiésel de 44 MJ/kg seguido por el propano con un promedio de 50 MJ/kg, mientras que el calor de combustión del hidrógeno supera a los cuatro combustibles anteriores por más del doble con un valor aproximado de 120 MJ/kg. Aunado al hecho de que es posible obtener una gran cantidad de energía al quemar el hidrógeno, éste no produce gases contaminantes.



En la expresión 1.2-1 se muestra la estequiometría de la reacción de combustión de hidrógeno en la cual se obtiene únicamente vapor de agua, a diferencia de la quema de combustibles fósiles o a base de carbono.

1.3 Procesos de producción de H₂ a nivel industrial

Las razones expuestas en la sección anterior muestran el gran potencial del hidrógeno como vector de energía (Hosseini y Wahid, 2016), sin embargo, este presenta algunos retos significativos, como su producción y transporte. De acuerdo con Balat y Balat, (2009), el hidrógeno se produce en un 48% a

partir de gas natural, 30% del petróleo, 18% del carbón y el 4% restante es producido a partir del agua. En la Tabla 1.3-1. se muestran algunos de los procesos más comunes en la fabricación de hidrógeno dentro de los que destaca el reformado de gas natural con vapor, puesto que, además de los factores a favor del proceso que se enuncian más abajo, hoy en día se trabaja para disminuir la emisión de CO₂ que es subproducto del proceso, Escobedo, (2008) y Cordero, (2018), plantean diferentes sistemas de captura de dióxido de carbono, eliminando así dicho factor en contra del reformado de metano con vapor de agua (SMR). La reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) es una etapa intermedia en el reformado, es aquí donde se da la mayor producción de H₂.

Tabla 1.3-1. Pros y contras de algunos métodos de producción de H₂ (Saeidi et al., 2017)

Técnica	Aproximación	Pros	Contras
Gasificación	Gasificación de carbón	Tecnología industrializada, costos de almacenaje de materia prima relativamente bajos, alta eficiencia con vapor, más que con aire/oxígeno. Baja carbonización y formación de alquitrán	No es amigable con el medio ambiente debido a la emisión de CO ₂ como subproducto, baja calidad de hidrógeno
	Gasificación de vapor	Alta pureza y alta calidad de H ₂ (Producto gaseoso = 85%), temperatura de operación relativamente baja (T = ~ 800 °C)	Alto consumo energético, formación de alquitrán, baja eficiencia de gasificación a alto contenido de humedad
Pirólisis	Pirólisis de carbón	Tecnología industrializada, costos de almacenaje de materia prima relativamente bajos, más económico que la gasificación del carbono	No es una tecnología limpia ni amigable con el medio ambiente, produce una cantidad considerable carbón lo que ocasiona obstrucción en el reactor
	Pirólisis rápida	Recuperación de H ₂ a partir de productos gaseosos y líquidos, Temperatura de operación baja en comparación con la gasificación (T = ~ 500 °C), se puede llevar a cabo en total ausencia de oxígeno	Baja eficiencia (producto gaseoso = 10-25 mol%), formación de carbono y alquitrán
Reformado	Reformado de metano con vapor (SMR)	Tecnología industrializada, alta eficiencia en comparación con métodos tradicionales	No es amigable con el medio ambiente debido a la emisión de CO ₂ como subproducto, depende de combustibles fósiles (metano)
	Reformado auto-térmico	Tecnología industrializada, aprovechamiento del calor generado, menor costo de capital	No es amigable con el medio ambiente debido a la emisión de CO ₂ como subproducto, depende de combustibles fósiles (metano), menor eficiencia que SMR
Electrólisis	Electrólisis del agua	Tecnología industrializada, libre de emisiones	Baja eficiencia, tecnología de alto costo, solo utilizable en zonas de bajo costo de electricidad

El otro gran reto posterior a la producción del H₂ es su almacenaje, algunas de las técnicas de que se usan para este propósito son: (i) La compresión simple de H₂, que es posible a temperatura ambiente, pero con baja densidad de almacenaje. (ii) Almacenamiento de H₂ líquido, con una alta densidad de almacenaje, pero que debe mantenerse por debajo de los -253 °C. (iii) Almacén en hidruros de metales, que es un proceso reversible a condiciones de alta presión y temperatura, pero con gran peso en los tanques de almacenamiento y (iv) la adsorción de H₂ en nanotubos de carbono (Krishna et al., 2012). Por lo tanto, industrialmente se realiza la producción de hidrógeno dentro de la misma planta (*in situ*) que la requiera como materia prima.

1.4 Perfil histórico de la reacción WGS

En 1780, el físico italiano Felice Fontana descubrió la reacción de desplazamiento de gas de agua al percatarse de la formación de un gas inflamable al apagar carbón al rojo vivo con agua dentro de una campana de vidrio (Moncada, 2017). Este mismo gas inflamable había sido descubierto en 1766 por el físico inglés Henry Cavendish, pero no fue sino hasta el año 1783 que este gas fue nombrado como “hidrógeno” (que produce agua) por Antoine-Laurent de Lavoisier, quien además formuló la reacción que se muestra en la expresión 1.4-1. que corresponde a la estequiometría del descubrimiento de Fontana, la así llamada reacción de desplazamiento de gas de agua o WGS por sus siglas en inglés *Water-Gas Shift*, la cual es una reacción química reversible ligeramente exotérmica, en donde el gas de monóxido de carbono reacciona con vapor de agua en presencia de un catalizador para formar hidrógeno y dióxido de carbono de acuerdo a la siguiente estequiometría (Newsome, 1980).



$$\Delta H_r = -41.2 \text{ kJ/mol}, \Delta G = -28.6 \text{ kJ/mol}$$

Poco más de un siglo después del descubrimiento de Fontana, en 1888 Ludwig Mond y Carl Langer patentan la reacción para su aplicación en celdas de combustible en la gasificación de carbón, en donde el gas de Mond (gas de carbón) se hacía pasar por una corriente de vapor de agua, formando más hidrógeno y CO₂, posterior a un lavado alcalino del dióxido de carbono se podía alimentar el H₂ puro a las baterías de Mond.

El uso de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) desde principios del siglo XX, ha aumentado tanto como lo ha hecho la demanda por la producción industrial de hidrógeno a nivel mundial (Reddy y Smirniotis, 2015). Comercialmente la reacción WGS se lleva a cabo en dos etapas adiabáticas, la primera a alta temperatura en la que se aprovecha la cinética de la reacción con catalizadores de Fe₂O₃/Cr₂O₃/MgO, seguida de la etapa a baja temperatura en la que se favorece la termodinámica de la reacción con catalizadores de CuO/ZnO/Al₂O₃.

En la Figura 1.4-1 se muestran ambas etapas de la reacción de desplazamiento de gas de agua, las cuales se describieron más arriba. Esta configuración además de aprovechar la cinética y la termodinámica en cada reactor, también responde a que el cobre se puede envenenar fácilmente con componentes azufrados que pueden provenir de diferentes fuentes en la alimentación, mientras que los catalizadores base hierro son más tolerantes al azufre.

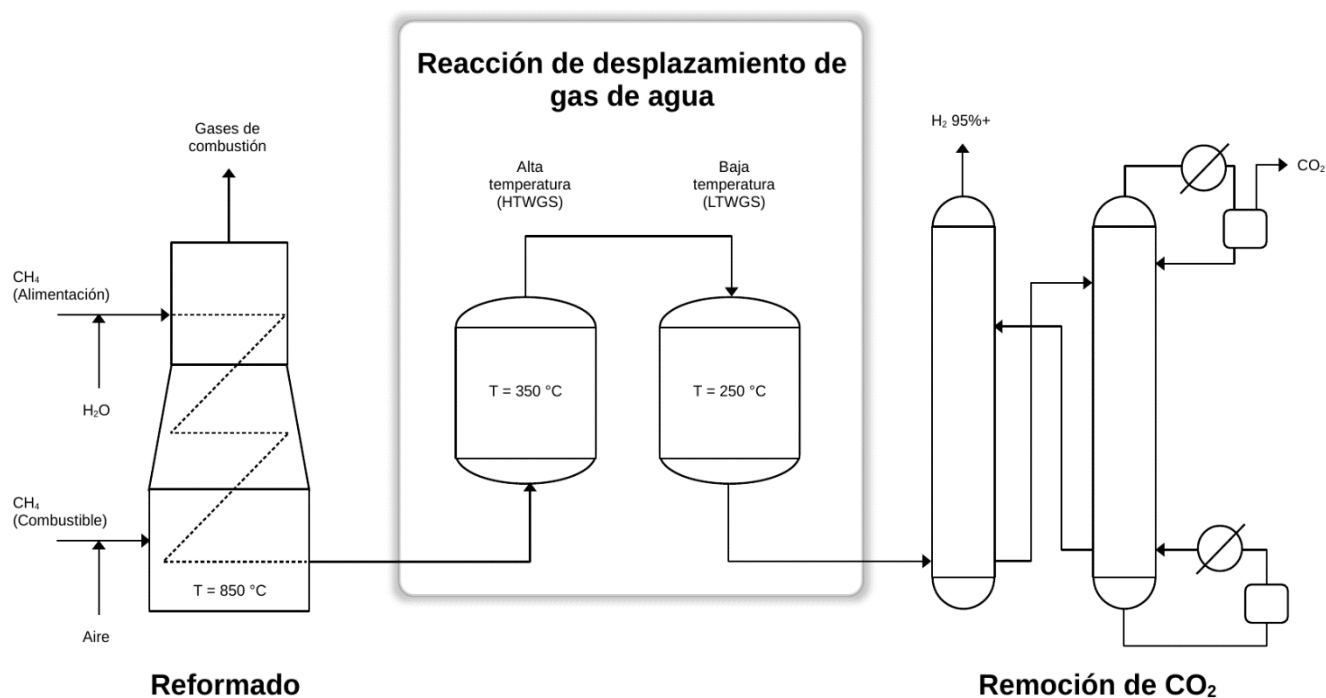


Figura 1.4-1. Representación esquemática de la WGS dentro del proceso de reformado catalítico de metano con vapor de agua (Barelli et al., 2008; Liguori et al., 2020).

1.5 WGS a alta y baja temperatura (HTWGS y LTWGS)

Cuando la reacción de desplazamiento de gas de agua se lleva a cabo en la primera etapa del proceso (ver sección anterior) el reactor puede ser operado entre los 310 y los 450 °C de manera que a esta primera etapa se le conoce como desplazamiento de gas de agua a alta temperatura o HTWGS por sus siglas en inglés (*high temperature water-gas shift*) y como ya se había mencionado en la Sección 1.4, el catalizador comercial que se utiliza en la industria se conforma por óxidos de hierro, cromo y magnesio. De acuerdo a lo reportado por Newsome, (1980) la composición típica del catalizador para la HTWGS es de 74.2% Fe₂O₃, 10.0% Cr₂O₃ y 0.2% MgO mientras que el porcentaje restante son volátiles. En dicho catalizador el Cr₂O₃ actúa como estabilizador y previene el sinterizado del óxido de hierro (III).

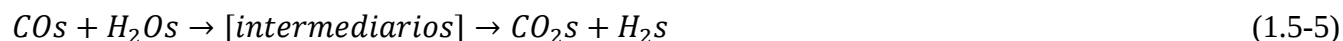
Por su parte la reacción de desplazamiento a baja temperatura o LTWGS (*low temperature water-gas shift*) que se lleva a cabo en la segunda etapa del proceso industrial, ocurre entre 200 y 250 °C con catalizadores que, según Rhodes et al., (1995) contienen típicamente entre 32-33% CuO, 34-53% ZnO y 15-33% Al₂O₃ dependiendo de su manufactura. La especie activa del catalizador se encuentra en el CuO, mientras que el ZnO provee soporte estructural al catalizador y la alúmina siendo totalmente inerte ayuda a la dispersión de la fase activa.

La parte cinética y mecanística de la reacción de desplazamiento de gas de agua se ha explicado tradicionalmente por un mecanismo de oxidación-reducción (Byron Smith et al., 2010) como se muestra en el siguiente par de expresiones.



En el mecanismo de óxido-reducción (o regenerativo) se propone la oxidación de la superficie del catalizador debido al agua, produciendo hidrógeno como se muestra en la expresión 1.5-1, a la vez que la superficie misma se reduce en presencia del monóxido de carbono para formar CO₂ (Ec. 1.5-2). Por otra parte, se han propuesto mecanismos asociativos, los cuales son modelos de adsorción – desorción

en donde los reactivos adsorbidos interactúan formando especies intermediarias que finalmente se descomponen para formar H₂ y CO₂.



Las expresiones 1.5-3 a 1.5-7 muestran un mecanismo asociativo general (Rhodes et al., 1995), en el cual, el CO y el H₂O se adsorben en sitios activos del catalizador y reaccionan para formar especies intermediarias, comúnmente descritos como formiatos (HCOO), grupos OH o incluso carboxilos (COOH) según varios autores. Tradicionalmente el mecanismo de óxido-reducción (redox) se ha usado para explicar la reacción de desplazamiento de gas de agua a alta temperatura (HTWGS), mientras que el desplazamiento de gas de agua a baja temperatura (LTWGS) es descrito tanto por el mecanismo de óxido-reducción como el asociativo. En el capítulo 3 se realiza un análisis más profundo de los mecanismos de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura.

1.6 Consideraciones termodinámicas

La cinética de la reacción de desplazamiento de gas de agua se ve favorecida a altas temperaturas, generalmente entre 310 a 450 °C. Industrialmente la reacción HTWGS opera adiabáticamente, en donde la temperatura aumenta a lo largo del reactor (Byron Smith et al., 2010), el desplazamiento a alta temperatura está limitado termodinámicamente, en donde se consiguen conversiones de CO entre 2-4%, debido a ello, en la industria la reacción WGS se lleva primeramente en un reactor a alta temperatura para aprovechar la cinética y posteriormente en un reactor a baja temperatura en la que se aprovecha que la termodinámica se ve favorecida debido a que la constante de equilibrio aumenta mientras disminuye la temperatura (Newsome, 1980) como se ve en la Figura 1.6-1.

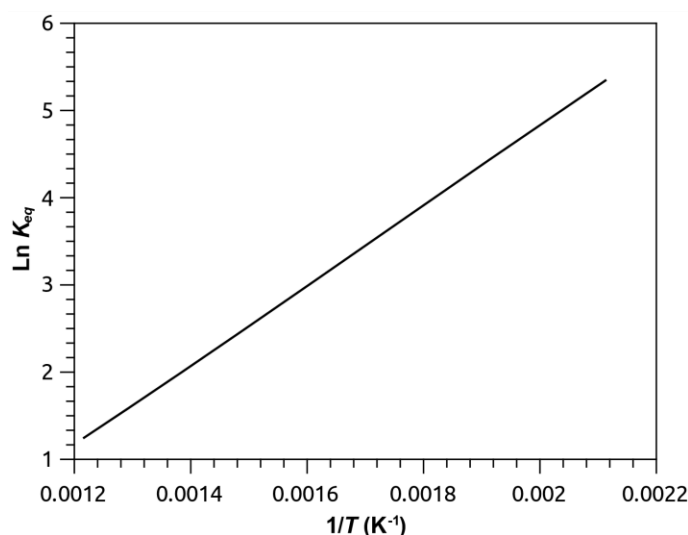


Figura 1.6-1. Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio de reacción (Newsome, 1980; Reddy y Smirniotis, 2015)

Si la constante de equilibrio de reacción se deriva de la termodinámica se obtiene la expresión 1.6-1 (Byron Smith et al., 2010).

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.007\ln(T) + 5.44 \times 10^{-7}T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148 \quad (1.6-1)$$

Por su parte desde la década de los 60s Moe, (1962) derivó un modelo empírico que se muestra en la expresión 1.6-2, para representar la constante de equilibrio con suficiente precisión, lo que ha permitido hasta ahora realizar los cálculos de la constante con un significativamente menor gasto computacional.

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) \quad (1.6-2)$$

Capítulo 2: Actividad catalítica de LTWGS

In calli ixcahuicopa

“If you base medicine on science, you cure people;
if you base the design of planes on science, they fly;
if you base the design of rockets on science, they reach the moon;
It (science) works... bitches”
(Richard Dawkins)

“Si basas la medicina en la ciencia, curas personas;
si basas el diseño de aviones en la ciencia, estos vuelan;
si basas el diseño de cohetes en la ciencia, alcanzarán la luna;
(La ciencia) funciona... perras”
(Richard Dawkins)

2.1 Comportamiento catalítico

Diversos autores plantean diferentes rangos de temperatura para lo que se considera LTWGS. En general se puede decir que los catalizadores que operan entre 150 y 250 °C son conocidos como catalizadores de baja temperatura para los cuales se ha reportado el uso de varios metales u óxidos metálicos. En las siguientes secciones se explican la variedad de materiales que se han investigado para la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura.

2.1.1 Catalizadores base Cu

En la Sección 1.5 del capítulo 1, se explicó el uso y composición del catalizador CuO/ZnO/Al₂O₃ que se usa en la industria. El comportamiento del cobre en la LTWGS ha sido ampliamente estudiado desde la década de los 60s por autores como Uchida et al., (1967) quienes mediante la preparación de catalizadores de Cu-ZnO con diferente contenido en cobre, comparan la actividad y estabilidad de estos. Los autores mencionan que a mayor cantidad de cobre en el óxido de zinc, la actividad catalítica aumenta rápidamente como se observa en la Figura 2.1.1-1. Por otra parte, la composición de catalizadores de

Cu/ZnO-Al₂O₃ que debería mejorar la actividad, estabilidad y la resistencia al envenenamiento depende fuertemente del tamaño del cristalito de cada componente, la dispersión de cobre y el método de síntesis. Por ejemplo, catalizadores con altos contenidos de cobre, muestran una alta actividad inicial que decae rápidamente (Reddy and Smirniotis, 2015) en contraste a lo mencionado más arriba en este mismo párrafo.

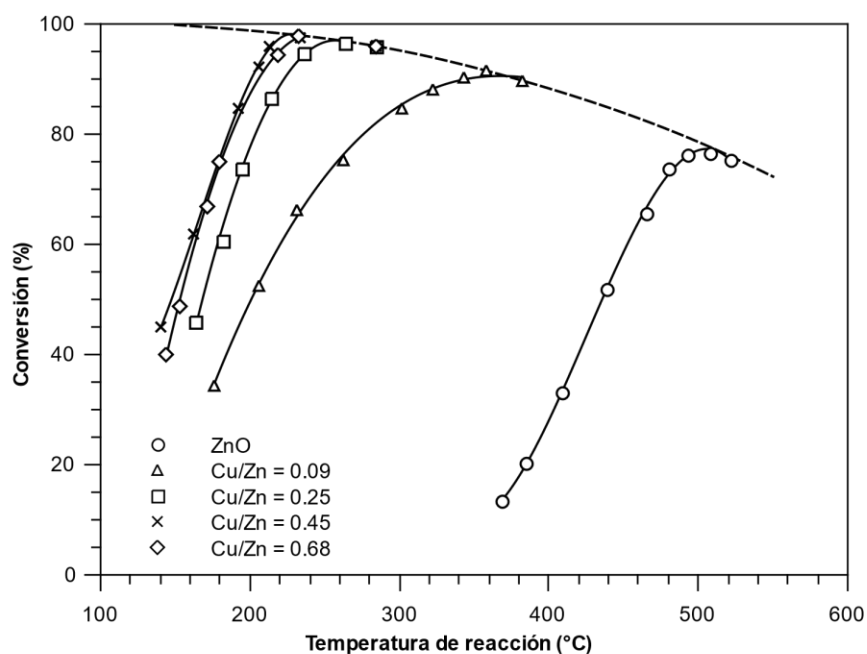


Figura 2.1.1-1. Efecto de la relación atómica Cu/Zn sobre la conversión respecto de la temperatura de reacción, con velocidad espacial de 500 h⁻¹ y H₂O/CO = 3. Uchida et al., (1967).

Sagata et al., (2013) realizaron pruebas de actividad a 200 °C (473 K) y de caracterización con catalizadores de cobre metálico soportado en óxidos de Zn, Al, Fe y Ce. La actividad mostró ser proporcional al área metálica disponible, sin embargo, el área de Cu⁰ depende del soporte utilizado, siendo según los autores, Cu-ZnOx el más activo y Cu-CeOx el menor por área de Cu⁰ con conversiones de 64% (7.9 m²_{Cu}/g_{cat}) y 1% (10.7 m²_{Cu}/g_{cat}) respectivamente, mientras que Cu-AlOx y Cu-FeOx presentaron conversiones máximas de 50% (11.6 m²_{Cu}/g_{cat}) y 40% (30.5 m²_{Cu}/g_{cat}) cada uno. En la Tabla 2.1.1-1 se puede observar una comparación en la conversión respecto del área de Cu⁰ para los catalizadores de mayor y menor actividad.

Tabla 2.1.1-1. Actividad de catalizadores base Cu soportado en óxidos de Zn y Ce respecto del área superficial del catalizador y del área de Cu⁰. Tabla parcialmente reproducida de Sagata et al., (2013).

Catalizador	S _{BET} (m ² /g _{cat})	S _{Cu} (m ² /g _{cat})	Conversión (%)
Cu-ZnOx (1/2) [673]	34	7.9	64
Cu-ZnOx (1/2) [773]	20	4.0	40
Cu-ZnOx (1/1) [773]	19	5.6	54
Cu-CeOx (1/2) [637]	102	26.4	5
Cu-CeOx (1/2) [773]	23	10.7	1
Cu-CeOx (1/1) [773]	27	8.0	4

relación molar (óxido/Cu)
[temperatura de calcinación] (K)

En la Tabla anterior se muestra que los catalizadores de Cu soportados en óxidos de cerio son muy poco activos, sin embargo, Jeong et al., (2014) reportan el uso de catalizadores de Cu-CeO₂ en donde varían la carga de cobre desde 0 (solo CeO₂) hasta 100%, todos los catalizadores analizados mostraron actividad, incluyendo la CeO₂ sola, el pico de actividad de acuerdo con lo descrito en el trabajo se encuentra entre el 70 y 90 wt% de carga de Cu para un rango de temperatura de entre 200 a 280 °C. Los autores midieron la actividad catalítica mediante el *TOF* calculado a partir de la siguiente ecuación.

$$TOF = \frac{(C_{CO,0} - C_{CO})AB_M F}{DWM} \quad (2.1.1-1)$$

En donde, *TOF* es la frecuencia de recambio (turnover frequency), *C_{CO,0}* es la concentración de CO a la entrada del reactor, *C_{CO}* la concentración a la salida, *AB_M* es el peso atómico del metal (g_m), *F* es el flujo total de gases (mol/s), *D* es la dispersión, *W* es la masa de catalizador (g_{cat}) y *M* es el contenido de metal en el catalizador (g_m/g_{cat}). El catalizador 80 wt% Cu-CeO₂ presentó la mayor actividad a los 200 °C y 215 °C con *TOF* = 0.180 s⁻¹ y *TOF* = 0.372 s⁻¹ respectivamente. Además, probaron la selectividad de los catalizadores desde 60 hasta 90 wt% Cu, mostrando que para todos los materiales la selectividad hacia CO₂ permanece en casi 100% y 0% hacia CH₄ (desde 200 a 400 °C) que como se verá más adelante en la Sección 2.2.1 es un subproducto no deseado de la WGS.

Según mencionan Rhodes et al., (1995) el cobre metálico es capaz de llevar a cabo la adsorción disociativa del agua lo cual es requerido en el mecanismo redox, al mismo tiempo es capaz de producir las reacciones necesarias para generar y descomponer el formiato (HCOO) el cual por mucho tiempo se ha atribuido como responsable en la formación del CO₂ e H₂. Si bien, el mecanismo redox (**MR3**) que se presentará más adelante en el capítulo 3 es el más aceptado en la explicación de la LTWGS, Gokhale et al., (2008) concluyen a partir de un detallado análisis por DFT de los pasos elementales involucrados en la reacción, que el mecanismo dominante en superficies de cobre metálico es aquel en el que se genera un coarboxil (COOH) como intermediario (ver Sección 3.2), mientras que la ruta redox no juega un rol importante en la reacción.

2.1.2 Efecto de la CeO₂ y otros óxidos como soportes

Como se mencionó en secciones anteriores, en la industria se utilizan catalizadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ cuando se realiza la reacción a baja temperatura, esto significa que algunos óxidos metálicos son capaces de catalizar la reacción por si mismos, ejemplo de ello son el CuO, ZnO y la CeO₂ (Uchida et al., 1967; Sagata et al., 2013; Jeong et al., 2014). Trabajos como el de Vignatti et al., (2010) demuestran que la actividad catalítica aumenta cuando el óxido contiene impregnado algún metal noble como Au o Pt. El óxido como soporte ayuda a la dispersión del metal si se trata de óxidos no reducibles como la Al₂O₃ y el SiO₂, mientras que si se utilizan óxidos parcialmente reducibles como los del grupo IV (Ti, Zr o Hf) además de dispersar el metal, son capaces de aportar vacantes de oxígeno en las vecindades de la interfaz metal-soporte necesarios en diversos mecanismos (ver capítulo 3) para llevar a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura. Algunos de los materiales más utilizados como soportes catalíticos para la LTWGS son CeO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ y ZnO (Carter, 2016; Grabow et al., 2008; Tibiletti et al., 2005; Vignatti et al., 2010).

En la Sección anterior se habló del trabajo de Sagata et al., (2013), sobre como influye el área metálica en la actividad catalítica. Otro factor importante es el óxido que se utiliza como soporte. Dependiendo del óxido metálico, el área, la dispersión, los tipos de sitios activos y la interacción entre metal y soporte pueden ser muy distintas. Los autores hacen pruebas con las mismas relaciones molares en sus catalizadores, calcinados a la misma temperatura para concluir que los soportes que contienen cobre metálico presentan la siguiente tendencia en la actividad: ZnOx ~ AlOx >> FeOx > CeOx. El ZnOx

es el de menor área BET pero el de mayor actividad, teniendo una gran cantidad de sitios básicos débiles (respecto de los otros soportes), para los cuales, los autores observaron una correlación entre este tipo de sitios y las altas actividades catalíticas, mientras que de acuerdo a lo reportado, los sitios básicos fuertes inhiben la reacción WGS, sin embargo, hay poca literatura que hable sobre las propiedades ácido-básicas de los catalizadores y su relación con la reacción de desplazamiento de gas de agua, la mayoría de publicaciones se enfocan en las propiedades redox y su influencia en la actividad y los mecanismos de reacción.

En busca de catalizadores con propiedades oxido-reductoras, la investigación de la WGS tanto a alta como a baja temperatura, ha tendido en los últimos años a utilizar catalizadores soportados en óxidos de Zr, Ti y Ce (Jha et al., 2017; Tibiletti et al., 2005). Al inicio de esta sección se habló de manera general sobre la función que cumplían los óxidos del grupo IV como soportes en el desplazamiento a baja temperatura. En el trabajo de Vignatti et al., (2010), se demuestra que la TiO₂ como soporte ayuda a generar el sitio activo para la adsorción del CO al mismo tiempo que se promueve la reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ en la vecindad de la interfaz metal/soporte, lo que genera sitios vacantes de oxígeno para activar el agua y liberar hidrógeno promoviendo así la actividad catalítica respecto de catalizadores soportados en óxidos no reducibles como el SiO₂. En la Tabla 2.1.2-1 se muestra la actividad de catalizadores base Pt soportados en diversos óxidos metálicos respecto de sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla 2.1.2-1. Actividad y propiedades fisicoquímicas de catalizadores base Pt (Vignatti et al., 2010).

Catalizador	Pt (wt%)	Área de soporte (m ² /g)	Área de catalizador (m ² /g)	D (%)	r_{CO} (mol _{CO} /h g _{Pt})	TOF (h ⁻¹)
Pt/SiO ₂	0.34	230	243	52 ^a	0.292	110
Pt/CeO ₂	0.40	55	51	37 ^b	2.750	1450
Pt/TiO ₂ -A	0.50	54	56	13 ^a	3.650	5480
Pt/TiO ₂ -B	0.48	186	172	11 ^a	5.850	10370

a Determinado por quimisorción de H₂ a 298 K

b Determinado por quimisorción de H₂ a 223 K

El catalizador de Pt más activo de acuerdo con el trabajo de Vignatti et al., (2010) es el soportado en TiO₂ Hombifine N (Sachtleben Chemie) denominado TiO₂-B, seguido de TiO₂-A (Degussa P-25),

posteriormente CeO₂ (sintetizado por precipitación) y finalmente SiO₂ (Grace G62, 99.7%), el cual tiene la mayor área superficial, sin embargo, la sílice demostró no ser un soporte activo a diferencia del resto de los analizados.

Ribeiro et al., (2011) propusieron por primera vez el uso del HfO₂ como soporte para catalizadores base Pt, pusieron a prueba sus materiales de Hf frente a algunos catalizadores más comunes en la LTWGS como Pt/ZrO₂ y Pt/CeO₂. Los resultados obtenidos para la reacción a 250 °C demuestran que la CeO₂ es el soporte más activo de los tres, seguido por la ZrO₂ y el HfO₂ como se observa en la Figura 2.1.2-1. Finalmente, los autores concluyen mediante pruebas de reacción a diversas temperaturas (desde los 200 a los 300 °C) y técnicas de caracterización como DRIFTS, que el HfO₂ al igual que la ZrO₂ y la CeO₂ también es un soporte activo para el desplazamiento a baja temperatura, pese a ser el de menor actividad de los tres.

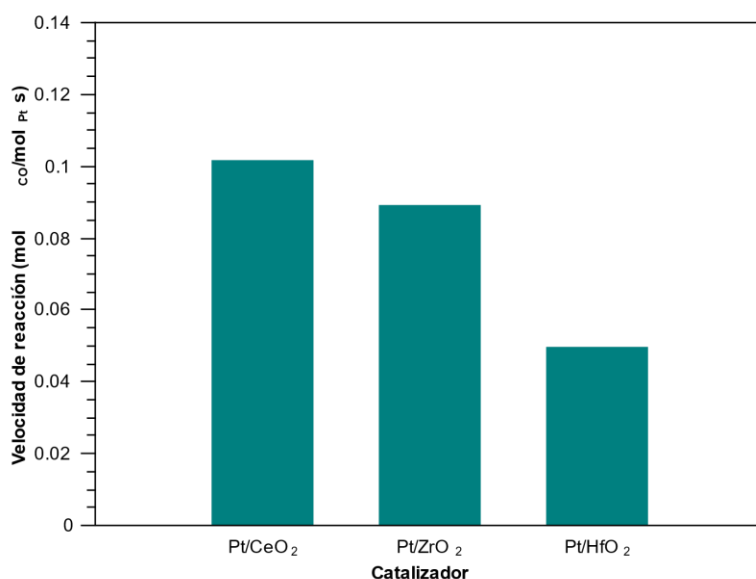


Figura 2.1.2-1. Efecto de soportes de óxidos reducibles sobre la actividad de la WGS a 250 °C con catalizadores base 2 wt% Pt, (Ribeiro et al., 2011).

En esta misma sección se ha visto como diversos autores utilizan catalizadores de óxido de cerio, esto se debe a que las propiedades óxido-reductoras de la ceria han generado un interés particular en la reacción WGS por su capacidad de almacenaje de oxígeno u OSC por sus siglas en inglés (*Oxygen*

Storage Capacity). Gorte and Zhao, (2005), dentro de su trabajo discuten el uso del óxido de cerio, en donde mencionan que la reducción de la ceria oxidada con CO adsorbido y la oxidación de la ceria reducida con H₂O adsorbida son pasos esenciales en la reacción WGS. El uso de la CeO₂ en la investigación de la WGS ha ido en aumento en los últimos años, sin embargo, como se ha mostrado anteriormente, existe un contraste entre las actividades presentadas por catalizadores de óxidos de cerio, por ejemplo, Sagata et al., (2013) reportan para el sistema Cu-CeOx en relación molar 1:1 (aproximadamente 27 wt% de Cu) una conversión de apenas 4% mientras que Jeong et al., (2014) con un catalizador similar de 25 wt% Cu-CeO₂ a 200 °C (misma temperatura que los primeros autores) obtuvieron conversiones de 34.6%. Es decir, que para sistemas base ceria es posible encontrar conversiones sumamente bajas de aproximadamente 1% o altas de hasta 98%, lo que se debe a factores como la ausencia o presencia de algún metal y su carga en la CeO₂, el método de preparación del catalizador y variaciones en las condiciones de operación como se verá en las siguientes secciones. Por su parte, Tibiletti et al., (2005) pusieron a prueba catalizadores de Au soportados en óxidos simples y mixtos base CeO₂, con el catalizador 2% Au/CeO₂ alcanzaron una conversión de CO aproximada de 62% a los 445 °C, por lo que este material catalítico probó ser muy activo a altas temperaturas mientras que en un rango de 100 a 250 °C la conversión permaneció por debajo del 6%, por otra parte, los autores observaron que al sustituir el óxido simple de Ce por uno mixto de Ce-Zr, la actividad no solo tuvo un gran aumento para el catalizador 2% Au/CeZrO₄ sino que alcanzó su máximo de conversión (96 %) a los 210 °C como se observa en la Figura 2.1.2-2. Esto se debe según algunos autores a que las propiedades redox de la CeO₂ se ven disminuidas o no son estables a altas temperaturas, por ello se han realizado esfuerzos con el fin de estabilizarlas formando óxidos mixtos con ZrO₂ (Gorte y Zhao, 2005). Finalmente, Watanabe et al., (2009), muestran que el óxido mixto de CeO₂-TiO₂ mejoran las propiedades redox, texturales y estructurales en comparación con sus óxidos puros.

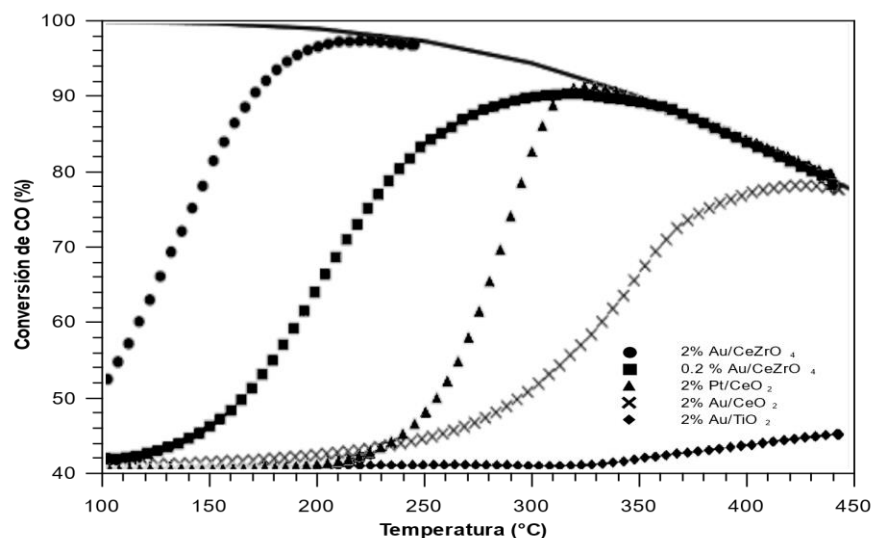


Figura 2.1.2-2. Actividad de WGS con catalizadores de Au y Pt soportados en óxidos base Ce, (Tibiletti et al., 2005).

Como es posible apreciar en la siguiente Figura, los metales nobles y su carga en el soporte, modifican el comportamiento catalítico, esto se debe a que algunos de ellos promueven en mayor o menor medida la reducibilidad del soporte. En las siguientes secciones se discute el efecto de los metales nobles.

2.1.3 Efecto de metales nobles

Los catalizadores tradicionales base Cu son muy activos, por ejemplo, el sistema 80 wt% Cu-CeO₂ preparado por coprecipitación alcanza conversiones de 60% a 280 °C (Jeong et al., 2014), sin embargo, estos sistemas catalíticos usan cargas elevadas del metal. Catalizadores de metales nobles diferentes al Cu tienden a usar cargas metálicas menores para alcanzar actividades similares o incluso mayores.

Gorte y Zhao, (2005), realizaron un estudio acerca de metales preciosos (Pt, Pd y Rh) soportados en ceria. Los autores prueban que la reducción del óxido de cerio se vuelve mucho más difícil de conseguir a altas temperaturas. Por otra parte, las pruebas de reacción a 180 °C con 25 Torr de CO y 25 Torr de H₂O, muestran velocidades de reacción similares (aproximadamente de 0.25×10^{18} moléculas/s g_{cat}) entre los tres catalizadores de metales nobles soportados en CeO₂. La actividad se ve modificada con la presencia de Fe₂O₃, el cual utilizaron para dopar los tres sistemas catalíticos. Los catalizadores de

1 wt% Pd/CeO₂ y 1 wt% Pt/CeO₂ mostraron un pico de actividad al ser dopados con 2.2% de Fe₂O₃, los picos de ambos catalizadores tienen una diferencia de casi un orden de magnitud siendo el sistema de Pd el mayor y el de Pt el menor. Por el contrario, el catalizador 1 wt% Rh/CeO₂ no vio modificada su actividad con la presencia de Fe₂O₃ y, por lo tanto, fue el catalizador dopado menos activo.

Carter, (2016), en su tesis doctoral puso a prueba catalizadores de Au, Pd y bimetalicos de AuPd soportados en óxidos mixtos de CeZrO₄ con 0.15 g de catalizador en un flujo total de 100 ml/min, siendo 2% de CO, 2% CO₂, 7.5% H₂O, 8.1% H₂, balanceado en N₂ a una temperatura de reacción de 150 °C. Los tres catalizadores que se muestran en la Figura 2.1.3-1. contienen cargas nominales del metal de 2 wt%, incluyendo el catalizador bimetalico el cual fue preparado con cantidades equimolares de Au y Pd.

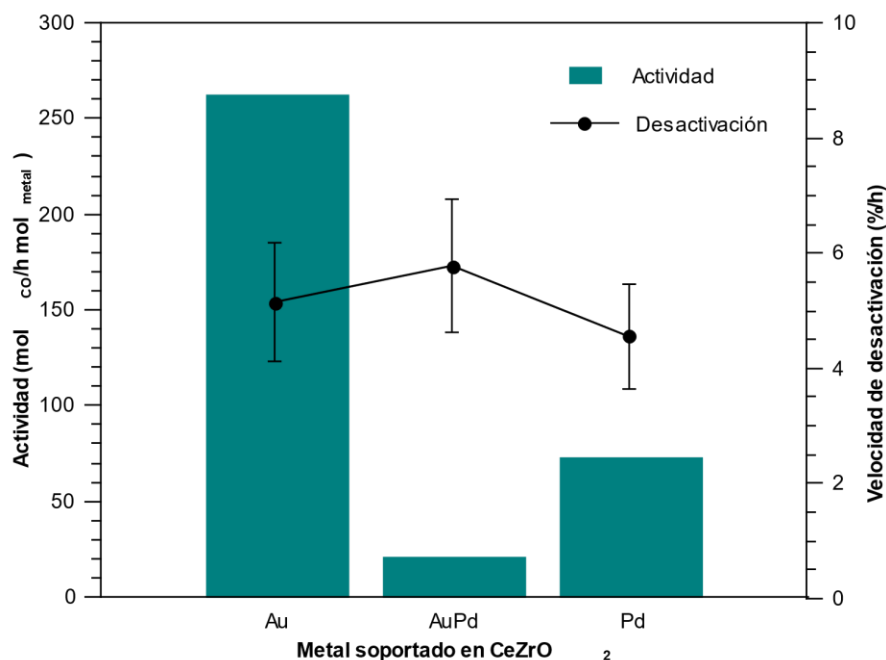


Figura 2.1.3-1. Efecto del metal utilizando sobre la actividad y la desactivación del catalizador en la reacción LTWGS, (Carter, 2016).

El autor demuestra que la actividad del catalizador de Au es al menos 3.6 veces mayor que el de Pd y 12 veces mayor al bimetalico. El autor pretendía demostrar el efecto sinérgico entre el Au y Pd ampliamente reportado en la literatura y que se caracteriza por exhibir una mayor actividad catalítica respecto de los dos catalizadores monometálicos en cantidades equivalentes de Au o Pd, por el contrario,

el catalizador bimetalico equimolar AuPd/CeZrO₄ fue el menos activo debido al efecto antisinergico y el que presento la mayor velocidad de desactivación.

En contraste a lo mencionado en el párrafo anterior, Radhakrishnan et al., (2006), utilizan catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au) soportados en CeZrO₄, en el trabajo, prueban que el Au no presenta una actividad significativa en comparación con el resto de metales incluyendo el Pd (al contrario de lo observado en la Figura 2.1.3-1). Mediante pruebas de reacción en un rango de temperatura de 200 a 320 °C con una alimentación de 1.5% CO, 45% H₂O, 5% CO₂, 25% H₂ balanceado en N₂ obtuvieron la siguiente tendencia de actividad: Pt > Rh > Ru ~ Pd > Ir > Au, que no ajusta a tendencias ya reportadas en la literatura (Gorte and Zhao, 2005; Tibiletti et al., 2005), y que de acuerdo a lo que se menciona en el trabajo puede deberse a las diferentes técnicas de síntesis y a la diversidad de mecanismos de reacción que dependen a su vez de las condiciones de operación y del catalizador utilizado (ver capítulo 3).

Los metales nobles son sumamente activos en la reacción de desplazamiento de gas de agua, entre ellos, el Au, el Pd y el Pt son en general los que presentan mayores actividades, tomando en cuenta que la actividad se ve modificada por los factores mencionados más arriba. Sin embargo, en la literatura aún es posible encontrar grandes discrepancias en el comportamiento catalítico tanto del Pd como del Au, mientras algunos autores los reportan como metales que presentan grandes actividades, otros los encuentran apenas activos en la LTWGS, en tanto el Pt tiende a mostrarse como un metal muy activo en la gran mayoría de trabajos publicados. De entre los tres, el Au y el Pt son los metales más investigados, sobre los que se han publicado más resultados de actividad catalítica, y en el caso particular del Pt también sobre sus mecanismos de reacción y cinéticas.

2.1.3.1 Catalizadores base Au

En la Sección 2.1.2 se explicó brevemente el trabajo de Tibiletti et al., (2005) quienes utilizaron oro soportado en el óxido mixto de CeZrO₄ con cargas nominales de 2 y 0.2 wt% de Au y encontraron que la conversión de CO tiene un máximo de aproximadamente 96% alrededor de los 200 °C de temperatura de reacción, para el catalizador 2 wt% Au/CeZrO₄, mientras que el máximo de conversión para el catalizador 0.2 wt% Au/CeZrO₄, es de aproximadamente 80% a una temperatura alrededor de

310 °C (frontera entre lo que se considera LTWGS y HTWGS), las pruebas catalíticas se realizaron a una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 3.75$, y mediante DFT concluyeron que el sitio activo se presenta en la interfaz entre el oro metálico y el óxido mixto (con un contacto íntimo fuerte entre ambos) lo que gobierna las propiedades redox del soporte y la capacidad de adsorción del oro.

Cordero, (2018) en su tesis de maestría desarrollada en la Universidad Autónoma Metropolitana, realizó una investigación profunda del comportamiento catalítico de la WGS utilizando catalizadores de Au soportados en CeO₂, en la Figura 2.1.3.1-1 se observa la influencia de la carga metálica en la conversión de CO en la WGS (1 % CO, 2.8% H₂O, 97.2 % de N₂) como función de la temperatura de reacción. Como cabe esperar a mayor carga de Au la actividad aumenta siendo el catalizador con carga de 4.2 wt% de Au el más activo y el que parece haber alcanzado el equilibrio, por su parte, el catalizador 0.8 wt% Au/CeO₂ presentó las conversiones más bajas en el rango de temperaturas evaluado.

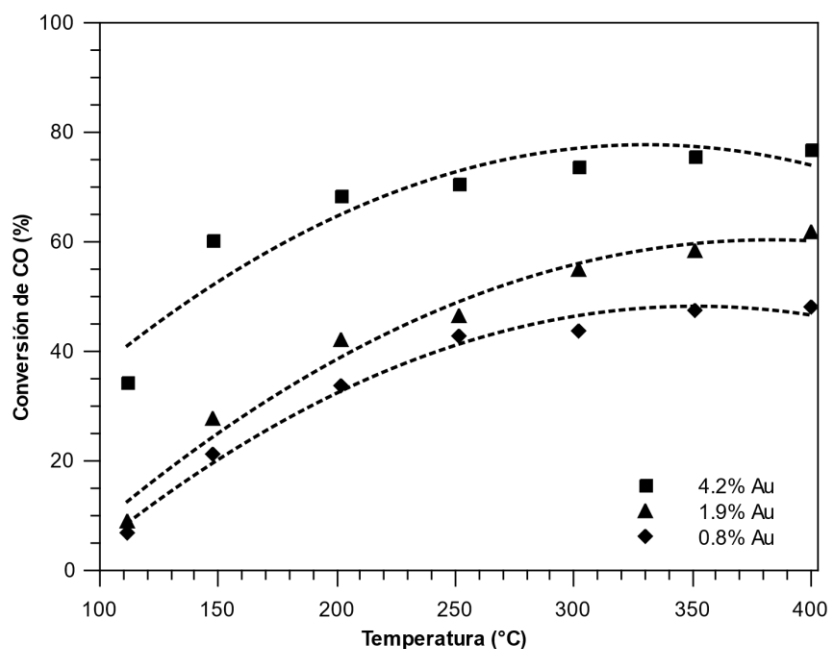


Figura 2.1.3.1-1. Efecto de la carga de Au sobre la conversión de CO respecto de la temperatura de reacción, (Cordero, 2018).

Tomando como referencia el catalizador 1.9 wt% Au/CeO₂ es posible comparar su actividad contra el catalizador similar 2 wt% Au/CeO₂ reportado por Tibiletti et al., (2005). El primer catalizador exhibe una conversión de 4.5 % a los 100 °C, llegando a una conversión máxima en el rango de la

LTWGS de 43.9 % a 250 °C, mientras que el segundo catalizador (ver Figura 2.1.2-2) desde los 100 a los 250 °C la conversión permanece por debajo del 10%. Como ya se ha mencionado anteriormente la diferencia entre ambos catalizadores, puede deberse a las condiciones de entrada del reactor, para el catalizador 1.9 wt% Au se usó una relación H₂O/CO = 2.8 mientras que con el catalizador de Tibiletti la relación usada fue de 3.75. Quizá el factor más importante que determina la diferencia entre ambos es el método de preparación de los catalizadores, en el caso del catalizador de Cordero, el óxido de cerio fue sintetizado por descomposición térmica de nitrato de amonio de cerio IV (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ y el oro fue soportado en la CeO₂ mediante deposición-precipitación del precursor ácido cloro áurico HAuCl₄ en solución acuosa. El caso del segundo catalizador (2 wt% Au/CeO₂) los autores utilizaron ceria comercial (Rhodia) y añadieron el oro con una técnica similar a la de Cordero utilizando el mismo precursor.

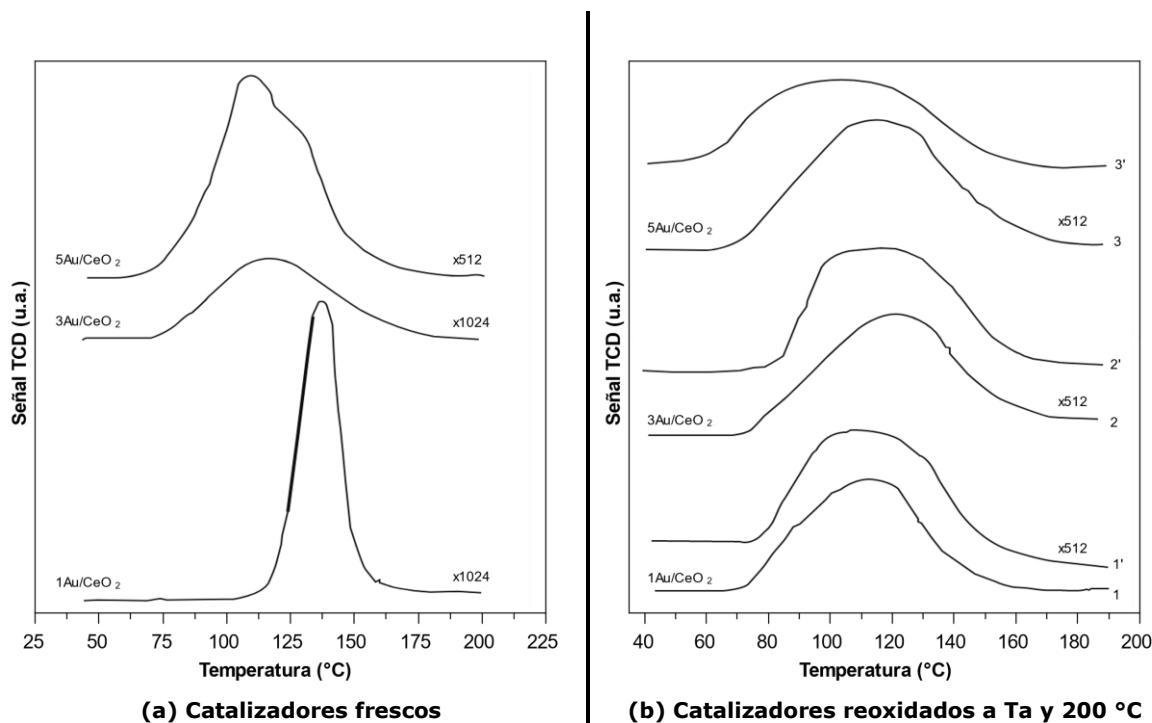


Figura 2.1.3.1-2. Efecto de la carga metálica sobre los espectros TPR de catalizadores de Au soportados en CeO₂, (Andreeva, 2002).

Curvas 1, 2 y 3 a Ta (Temperatura ambiente)
Curvas 1', 2' y 3' a 200 °C

Como se comentó anteriormente, la carga de Au en el catalizador desempeña un papel importante en la actividad catalítica, esto se debe a que el Au promueve la reducción de soportes como la ceria, sin embargo, esto solo sucede en la superficie y no en *bulk* del soporte (ver Figura 2.1.3.1-2a) lo que

promueve la disociación del agua en las vecindades de la interfaz metal-soporte y facilita la interacción con el CO adsorbido en las partículas de Au. Andreeva, (2002), quien realizó los experimentos de reducción a temperatura programada que se muestran en la Figura anterior, también obtuvo perfiles TPR para los mismos catalizadores de Au/CeO₂ reoxidados a temperatura ambiente y a 200 °C (ver Figura 2.1.3.1-2b), los resultados mostraron que los catalizadores presentan una alta capacidad de almacenaje de oxígeno (OSC) y que el proceso de oxidación-reducción puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas, incluso a temperatura ambiente, en presencia de Au. El autor concluye que el comportamiento redox antes mencionado, puede estar relacionado a las altas (y estables) actividades de los catalizadores de Au soportados CeO₂ en la reacción LTWGS ($X_{CO} = 85\%$ a 200 °C de acuerdo a su trabajo).

2.1.3.2 Catalizadores base Pt

El Pt como metal activo fue objeto de una investigación profunda por parte de (Grabow et al., 2008), quienes mediante simulación de superficies con cálculos DFT explican el mecanismo de reacción en donde demuestran que el formiato es generado, pero no actúa como un intermediario de la reacción, sino que permanece como espectador, mientras que el verdadero intermediario es un carboxilo que se descompone para formar CO₂ e H₂. Los autores explican a partir de las energías de enlaces (BE) los sitios preferidos para la adsorción de las especies involucradas (incluyendo los estados de transición) entre los cuales se destaca la adsorción de CO en sitios fcc y hcp, el agua arriba del platino (*top*), las especies OH como puentes (*bridge*) y el carboxilo arriba (*top*) con el hidrógeno apuntando hacia la superficie del Pt, En la Figura 2.1.3.2-1 se muestra los tipos de sitios a los que se hace referencia. Los resultados de la experimentación arrojan que el catalizador de Pt (3 wt%) soportado en γ -Al₂O₃ presenta las mejores actividades catalíticas a 300 °C (TOF = 15.44 min⁻¹) con una relación H₂O/CO = 1.38, y a 275 °C (TOF = 8.56 min⁻¹) con una relación H₂O/CO = 3.78.

Los catalizadores a base de Pt, siguen un mecanismo *redox* monofuncional o bifuncional dependiendo de la reducibilidad del soporte, es decir, con soportes como el SiO₂ (no reducible) el mecanismo es monofuncional, de forma que solo el metal es responsable de la reacción WGS, mientras que en soportes reducibles como TiO₂ tanto el metal como el soporte participan en los fenómenos superficiales (adsorción, reacción, desorción) (Vignatti et al., 2010). Por otra parte, dentro del mismo

trabajo los autores mencionan que el Pt aumenta la densidad de grupos OH puente cuando está soportado en ceria, lo que aumenta la actividad catalítica. Los mismos autores muestran la dependencia de la actividad con el área superficial, al comparar dos catalizadores de Pt/TiO₂ (0.5 wt%), uno con 56 m²/g_{cat} y otro con 186 m²/g_{cat}, siendo el más activo el de mayor superficie.

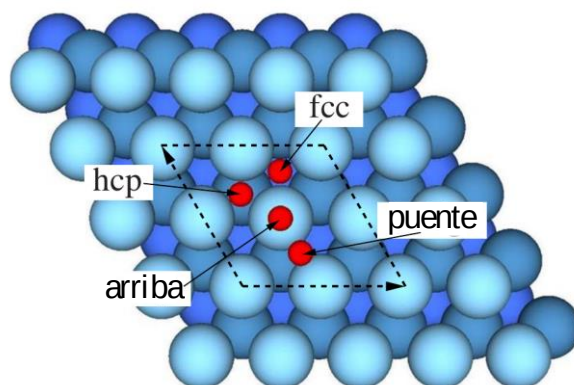


Figura 2.1.3.2-1. Sitios de adsorción de alta simetría en átomos de Pt enmarcados en la celda unitaria (Zeng et al., 2009).

Tabla 2.1.3.2-1. Porcentajes relativos de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ como función de la temperatura de reducción en H₂, (Jacobs et al., 2005)

T (°C)	Sin Pt		0.5% Pt		1.0% Pt		2.5% Pt		5.0% Pt	
	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ⁴⁺
Ta	2.9	97.1	1.1	98.9	0.8	99.2	0.9	99.1	0.5	99.5
100	-	-	2.2	97.8	2.8	97.2	2.9	97.1	1.0	99.0
150	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	96.9
200	4.9	95.1	3.5	96.5	4.1	95.9	10.7	89.3	21.0	79.0
250	-	-	7.5	92.5	17.4	82.6	22.1	77.9	-	-
300	8.1	91.9	24.0	76.0	24.1	75.9	24.1	75.9	25.0	75.0

Ta: Temperatura ambiente

Ajustes lineales de los espectros XANES

Mediante espectroscopía de absorción de rayos-X cerca de la estructura del borde (XANES), Jacobs et al., (2005) mostraron un aumento en la concentración de la especie Ce³⁺ a mayor carga de que Pt en el soporte (ver Tabla 2.1.3.2-1). Lo anteriormente dicho se debe a que el Pt cataliza el proceso de reducción en la interfaz del metal y el soporte, pasando de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, a la vez que disminuye la

temperatura de reducción. A partir de la reducción del Ce⁴⁺ se generan vacantes de oxígeno en la interfaz metal-soporte (Pt – □_s – Ce³⁺) (Kalamaras et al., 2012), a mayor carga de Pt, mayor número de vacantes lo que promueve la actividad de la WGS.

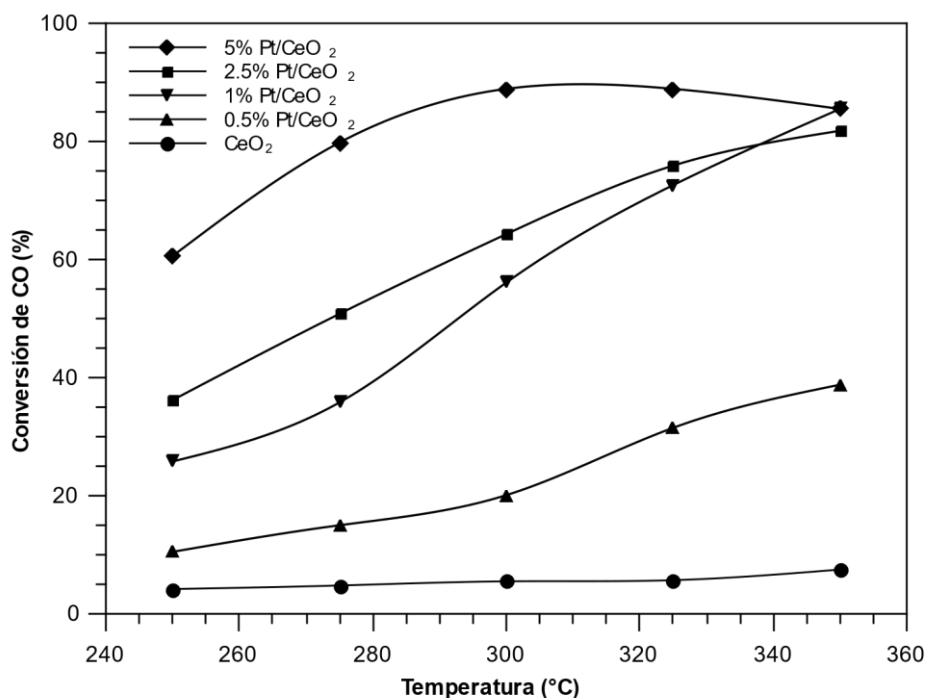


Figura 2.1.3.2-2. Efecto de la carga de Pt sobre la conversión de CO, respecto de la temperatura de reacción para catalizadores soportados en CeO₂ (Jacobs et al., 2005).

Jacobs et al., (2005) probaron el efecto de la carga de Pt con catalizadores soportados en CeO₂, realizando pruebas de reacción en un reactor de lecho fijo con 33 mg de catalizador, 3.75 cm³/min de CO, 125 cm³/min de H₂O, 100 cm³/min de H₂, balanceado en 10 cm³/min de N₂. Los autores utilizaron catalizadores con cargas de 0, 0.5, 1, 2.5 y 5 % en peso de Pt, como se observa en la Figura 2.1.3.2-2, la actividad de la CeO₂ en la WGS aumenta con la presencia de Pt siendo el catalizador de CeO₂ (sin Pt) y el catalizador 5 wt% Pt/CeO₂ el de menor y mayor actividad respectivamente, para rangos de temperatura medias o de transición entre LTWGS y HTWGS.

2.2 Condiciones de operación

2.2.1 Relación H₂O/CO

La relación de H₂O/CO en la alimentación del reactor es un factor que permite mejorar la conversión cuando la proporción de vapor de agua respecto del monóxido de carbono es mayor, esto se muestra en la Figura 2.2.1-1 donde se observa que al aumentar la relación H₂O/CO la conversión se incrementa para cualquier temperatura a la que se realice la reacción (Reddy and Smirniotis, 2015).

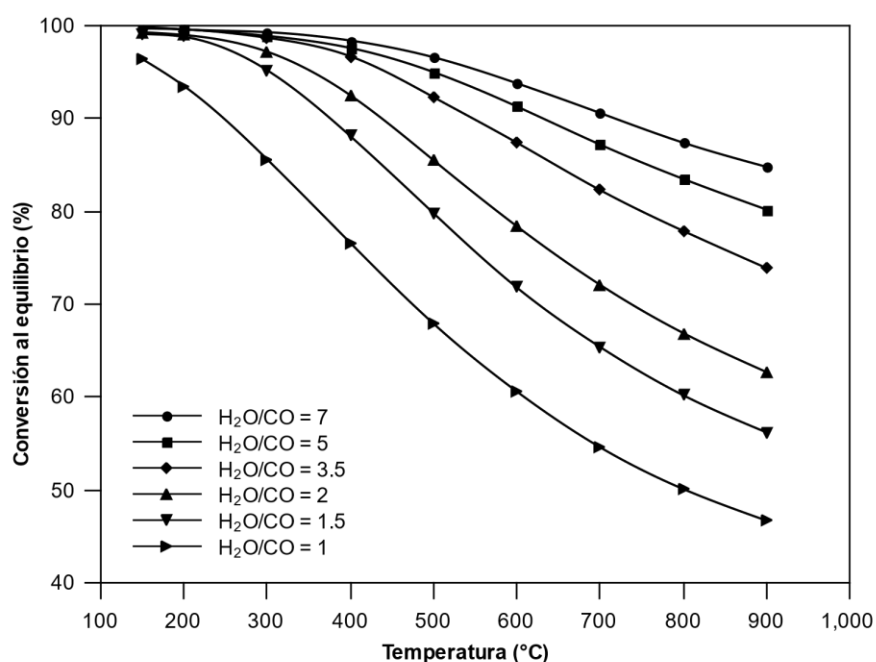


Figura 2.2.1-1. Efecto de la relación H₂O/CO sobre la conversión al equilibrio como función de la temperatura (Reddy and Smirniotis, 2015).

De acuerdo a lo mencionado por Xue et al., (1996), si la reacción WGS se realiza con una baja relación H₂O/CO pueden ocurrir reacciones secundarias que llevan a productos no deseados como carbón y/o metano en corrientes que contienen CO, CO₂, H₂O e H₂, dichas reacciones son:





Estas reacciones representan un problema pues la formación de carbono puede obstruir el lecho catalítico y aumentar la caída de presión del reactor, además de provocar la desactivación del catalizador. Mientras que la formación de metano consume cantidades importantes de hidrógeno y por lo tanto cambia la composición final.

2.2.2 Presión y temperatura

En la sección anterior se habló de la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias no deseables, que pueden consumir H₂ y desactivar el catalizador. Una variable importante que determina la aparición de estas reacciones, además de la relación H₂O/CO y el catalizador utilizado por ejemplo Ni/Kieselguhr a 400 °C (Vignatti et al., 2010), es la temperatura, en la Figura 2.2.2-1 se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión, y la generación de H₂ y metano CH₄, producto de las reacciones 2.2.1-4 a 2.2.1-7.

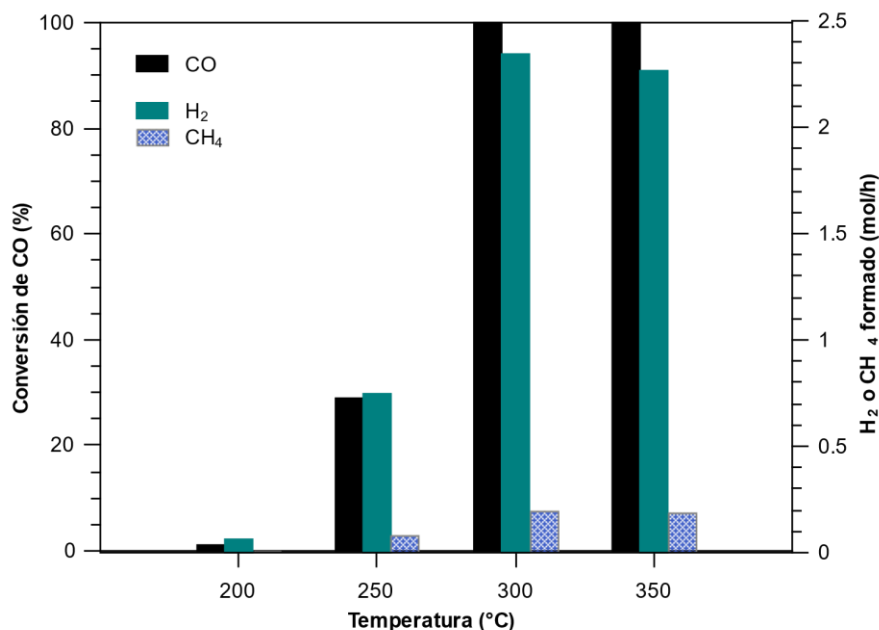


Figura 2.2.2-1. Efecto de la temperatura en la conversión de CO y la formación de H₂ y CH₄, con relación H₂O/CO=2, y catalizador de Co-Cr. Gráfica parcialmente reproducida de Xue et al., (1996).

Como es posible observar, el aumento de temperatura promueve ligeramente la formación de metano hasta los 300 °C, a partir de esta temperatura y hasta los 450 °C la concentración de CH₄ permanece prácticamente igual. La ventaja de que la reacción de desplazamiento de gas de agua se realice a baja temperatura es la alta selectividad pese a su relativa baja actividad.

Por otro lado, debido a que en las etapas de reacción (HTWGS y LTWGS) no hay cambios en el volumen de reactivos a productos la reacción no se ve afectada por la presión (Byron Smith et al., 2010). Así mismo, la presión no tiene efecto sobre el equilibrio dado a que no existe un cambio en el número de moles durante el curso de reacción, sin embargo, más allá del equilibrio, la presión total afecta de manera positiva la conversión de CO al aumentar la velocidad de reacción (Reddy and Smirniotis, 2015).

Capítulo 3: Mecanismos de reacción

In calli ixcahuicopa

“A common fallacy in much of the adverse criticism to which science is subjected today is that it claims certainty, infallibility and complete emotional objectivity. It would be more nearly true to say that it is based upon wonder, adventure and hope”
(Cyril Hinshelwood)

“Una falacia común en las críticas adversas de las que es sujeta la ciencia hoy en día es que clama certeza, infalibilidad y completa objetividad emocional. Algo más cercano a la verdad sería decir que se basa en la maravilla, la aventura y la esperanza”
(Cyril Hinshelwood)

Como se mencionó en la Sección 1.5, la cinética de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura se explica tradicionalmente por ambos mecanismos: el asociativo y el óxido-reductor, esto significa que los reactivos, CO y H₂O se pueden adsorber en sitios oxidados y reducidos respectivamente para formar CO₂ e H₂ (redox), o bien que la interacción con los sitios activos genera diferentes intermediarios que dependen principalmente del catalizador utilizado y de las condiciones de operación, estos intermediarios interaccionan entre si o se descomponen, dando paso a la formación de H₂ y CO₂ (asociativo).

3.1 Mecanismos redox

En la Tabla 3.1-1 se muestran algunos de los mecanismos redox que aparecen en la literatura para explicar la reacción LTWGS con diferentes catalizadores, en especial para aquellos con base en metales nobles soportados en CeO₂ u óxidos del grupo IV.

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

Tabla 3.1-1. Pasos elementales de diversos mecanismos redox

ID	Pasos elementales	Catalizador	Referencia
MR1	$CO + s \rightleftharpoons COs$	(3.1-1)	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (Ayastuy et al., 2005)
	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2Os$	(3.1-2)	
	$H_2Os + s \rightleftharpoons OHs + Hs(*)$	(3.1-3)	
	$OHs + s \rightleftharpoons Os + Hs$	(3.1-4)	
	$COs + Os \rightleftharpoons CO_2 + 2s$	(3.1-5)	
	$2Hs \rightleftharpoons H_2 + 2s$	(3.1-6)	
MR2	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2 + Os$	(3.1-7)	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (Ayastuy et al., 2005)
	$CO + Os \rightleftharpoons CO_2 + s(*)$	(3.1-8)	
MR3	$H_2O + m \rightleftharpoons H_2Om$	(3.1-9)	Pt(111)/Al ₂ O ₃ y Cu (111) (Gokhale et al., 2008; Grabow et al., 2008)
	$CO + m \rightleftharpoons COM$	(3.1-10)	
	$H_2Om + m \rightleftharpoons OHm + Hm(*)$	(3.1-11)	
	$OHm + m \rightleftharpoons Om + Hm$	(3.1-12)	
	$2OHm \rightleftharpoons H_2Om + Om$	(3.1-13)	
	$COM + Om \rightleftharpoons CO_2m + m$	(3.1-14)	
	$CO_2m \rightleftharpoons CO_2 + m$	(3.1-15)	
	$2Hm \rightleftharpoons H_2 + 2m$	(3.1-16)	
MR4	$CO + m \rightleftharpoons COM$	(3.1-17)	Pt/CeO ₂ Pd/CeO ₂ Rh/CeO ₂ (Bunluesin et al., 1998; Wang and Gorte, 2003; Jacobs et al., 2005)
	$H_2O + \square Os \rightleftharpoons O_2s + H_2$	(3.1-18)	
	$COM + O_2s \rightleftharpoons CO_2 + \square Os + m(*)$	(3.1-19)	
MR5	$CO + m \rightleftharpoons COM$	(3.1-20)	Pt/TiO ₂ MP/CeO ₂ (Gorte and Zhao, 2005; Kalamaras et al., 2011; Vignatti et al., 2010)
	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2 + Os$	(3.1-21)	
	$COM + Os \rightleftharpoons CO_2 + s + m$	(3.1-22)	

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

Continuación Tabla 3.1-1. Pasos elementales de diversos mecanismos redox

ID	Pasos elementales	Catalizador	Referencia
MR6	$H_2O + s \rightleftharpoons Os + H_2$ (3.1-23)	Pt/TiO ₂	(Kalamaras et al., 2009)
	$H_2O + s \rightleftharpoons OHs + \frac{1}{2}H_2$ (3.1-24)		
	$H_2O + s + Os \rightleftharpoons 2OHs$ (3.1-25)		
	$CO + m \rightleftharpoons Com$ (3.1-26)		
	$Com + OHs \rightleftharpoons CO_2 + \frac{1}{2}H_2 + s + m$ (3.1-27)		
	$Com + Os \rightleftharpoons CO_2 + m + s$ (3.1-28)		
MR7	$CO + m \rightleftharpoons Com$ (3.1-29)	Pt/TiO ₂ Pt/CeO ₂	(Vignatti et al., 2010)
	$H_2O + 2s \rightleftharpoons OHs + Hs$ (3.1-30)		
	$OHs + s \rightleftharpoons Os + Hs$ (3.1-31)		
	$2Hs \rightleftharpoons H_2 + 2s$ (3.1-32)		
	$Com + Os \rightleftharpoons CO_2 + m + s$ (3.1-33)		
MR8	$CO + m \rightleftharpoons Com$ (3.1-38)	Au/TiO ₂	(Sun et al., 2017)
	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2Os$ (3.1-39)		
	$H_2Os + m \rightleftharpoons Hm + OHs$ (*) (3.1-40)		
	$Hm + OHs \rightleftharpoons Os + m + H_2$ (3.1-41)		
	$Com + Os \rightleftharpoons CO_2s + m$ (3.1-42)		
	$CO_2s \rightleftharpoons CO_2 + s$ (3.1-43)		

m: sitio activo en el metal (interfaz metal-soporte del lado del metal)

s: sitio activo general o sitio activo en el soporte (interfaz metal-soporte del lado del soporte)

□: vacante de oxígeno

(*): Paso limitante

MP: Metales preciosos (Pt, Pd y Au)

Los mecanismos **MR1** y **MR2** se presentan al inicio de la tabla anterior con el fin ejemplificar algunos de los mecanismos tipo oxido-reducción que se han reportado para el catalizador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ que se utiliza comúnmente en la industria para la reacción LTWGS. El mecanismo **MR1** propone la adsorción de ambos reactivos en sitios activos (*s*) del catalizador, posteriormente el agua adsorbida (*H₂Os*) se disocia para formar grupos *OHs* e *Hs* adsorbidos (paso limitante), los *OHs* en presencia de un sitio libre generan oxígeno e hidrógeno atómico adsorbidos (*Os* y *Hs*), el monóxido de

carbono adsorbido (*COs*) interacciona con el *Os* produciendo el dióxido de carbono CO₂ a la vez que regenera el sitio activo, finalmente dos hidrógenos adsorbidos (*Hs*) producen hidrógeno gaseoso. Por otra parte, el **MR2** es un mecanismo redox clásico reportado para la LTWGS, análogo al presentado en la Sección 1.5 (ver Ecs. 1.5-1 y 1.5-2), este segundo mecanismo además de ser mucho más simple que el anterior, demostró ajustar estadísticamente mejor a datos experimentales (de acuerdo a pruebas F) en un reactor de flujo pistón con temperaturas entre 453 a 490 K y 0.3 MPa de presión, según reportan Ayastuy et al., (2005).

El mecanismo **MR3** fue reportado tanto por Grabow et al., (2008) como por Gokhale et al., (2008) para catalizadores de metales soportados en óxidos no reducibles. Este mecanismo es sumamente parecido al **MR1** (incluyendo el paso limitante), salvo por tres aspectos: (i) tanto los reactivos como las especies intermediarias se adsorben sobre sitios activos del metal, (ii) existe un paso intermedio en el cual se vuelve a generar agua y oxígeno atómico adsorbidos a partir de grupos *OHm* como se muestra en la expresión 3.1-13, y (iii) El dióxido de carbono al producirse queda adsorbido sobre el catalizador y se desorbe en un paso subsecuente. Ambos trabajos utilizan cálculos DFT que les permiten obtener diagramas de energía precisos para reacciones catalíticas superficiales, con estos diagramas comparan al mecanismo **MR3** con otros mecanismos tipo formiato o carboxilo, estos se mostrarán en la Sección 3.2.

A partir del mecanismo **MR4** en adelante se presentan los mecanismos redox reportados para catalizadores de metales nobles (la mayoría de Pt) soportados en óxidos parcialmente reducibles (PRO). En estos mecanismos, se ha estandarizado la nomenclatura para lograr una mejor comparación entre ellos, por esto, se ha utilizado la letra “*s*” para distinguir al sitio activo en el soporte, mientras que para los sitios activos en el metal se utilizó la letra “*m*” sin embargo, para realizar un mejor análisis de algunos mecanismos es necesario reescribirlos tal y como los reportó el autor. En el mecanismo **MR4** tanto Bunluesin et al., (1998) como Jacobs et al., (2005) coinciden en que la interacción del agua con el Ce³⁺ reducido presente en el soporte (debido a la activación del catalizador), propicia la generación del H₂ gaseoso reoxidando el sitio activo en el soporte a Ce⁴⁺ (CeO₂), a su vez, este sitio ya regenerado cede un oxígeno al CO adsorbido en el metal para producir CO₂ mientras el sitio en el soporte vuelve a reducirse de manera que las expresiones 3.1-18 y 3.1-19 pueden ser reescritas como:



Este proceso redox es similar en el resto de los mecanismos que se discuten más adelante en esta sección, de manera que es posible definir los sitios $\square Ce^{3+}O$ ($\square Os$) y $Ce^{4+}O_2$ (O_{2s}) como s (sitio reducido con vacante de oxígeno) y Os (sitio oxidado) respectivamente.

Kalamaras et al., (2009) y Vignatti et al., (2010) han demostrado que el Pt/CeO₂ o Pt/TiO₂ además de ser de los catalizadores más activos para la LTWGS, esta se explica mediante el mecanismo **MR5** que se muestra en la Figura 3.1-1.

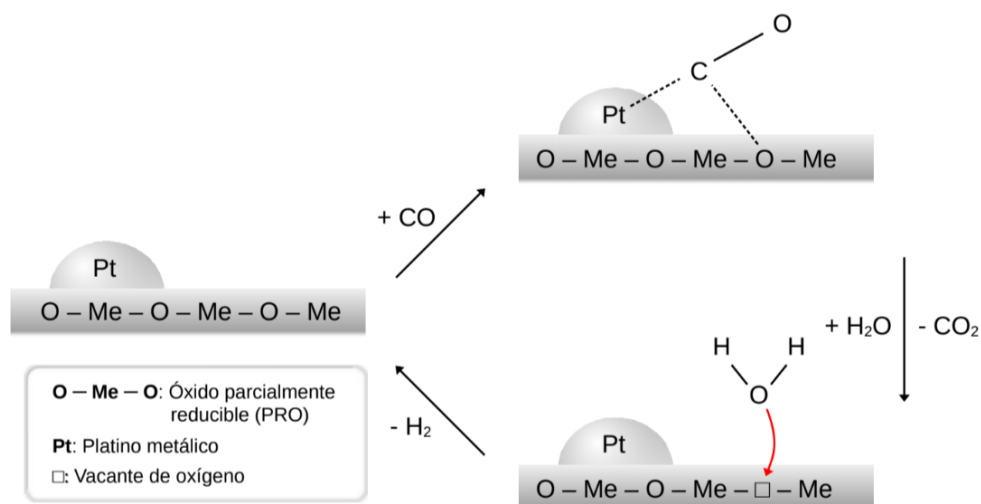


Figura 3.1-1. Representación esquemática del mecanismo redox (**MR5** y **MR6**) propuesto para LTWGS con catalizadores de Pt/PRO (Kalamaras et al., 2009; Vignatti et al., 2010; Jha et al., 2017).

En este mecanismo el CO se adsorbe sobre un sitio activo del platino y se difunde sobre la interfaz metal-soporte hasta que reacciona con el oxígeno lábil de la titania, formando el CO₂ y promoviendo la reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ (mismo caso que con Ce⁴⁺ a Ce³⁺) en la vecindad de la interfaz lo que genera vacantes de oxígeno para la activación del agua, con ello se libera hidrógeno y se reoxida el sitio activo en el soporte tal y como se muestra en la figura anterior. Por otra parte, en el mecanismo **MR6** el cual contiene los mismos tres pasos que el **MR5**. Kalamaras et al., (2009) proponen algunos pasos extras en

los que es posible formar hidrógeno mediante la disociación directa del agua en H₂ o la formación de grupos OH que reaccionan con CO adsorbido en el metal para producir CO₂, sin embargo, los autores concluyen que los pasos más factibles son los mismos propuestos en el **MR5**. En un trabajo posterior realizado por los mismos autores (Kalamaras et al., 2011), a través de un análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario (SSITKA), en el cual, realizan el seguimiento del monóxido de carbono marcado con isótopos ¹²C y ¹³C hasta su conversión en ¹²CO₂ y ¹³CO₂ (ver Sección 3.4 y Figura 3.4-6), reafirman que la WGS a 300 °C (temperaturas medias entre LTWGS y HTWGS) con catalizadores de Pt/CeO₂ está gobernada principalmente por el mecanismo **MR5** y en menor medida, por el **MF2** que se muestra en la Sección 3.2.

En el mecanismo **MR7** (Vignatti et al., 2010), el soporte (TiO₂ o CeO₂) provee sitios para la activación del agua que ocurre por la descomposición directa en H₂ (**MR5**) o por la disociación en H y OH adsorbidos, siendo esta etapa el paso limitante del **MR7**, posterior a la disociación, los grupos OH reoxidan el soporte a la vez que forman H adsorbido, dos de estos hidrógenos monoatómicos dan paso a la formación de H₂ que inmediatamente pasa a la fase fluida, mientras que el sitio oxidado que dejó el OH en la interfaz del lado del soporte interactúa con CO previamente adsorbido en el metal para la generación de CO₂ reduciendo el sitio, completando el ciclo redox y liberando el sitio metálico.

Mediante un análisis microcinético y cálculos DFT para el mecanismo redox **MR8** Sun et al., (2017), observaron la presencia de cúmulos (*clusters*) de oro en Au/TiO₂ y una cantidad extra de vacantes de oxígeno en la superficie de TiO₂ necesarios para el mecanismo redox que proponen, en donde el CO se adsorbe sobre un sitio del metal en la interfaz, mientras que el agua se adsorbe sobre un sitio interfacial de la titania, el agua adsorbida se reduce (paso limitante) al disociarse en presencia de un sitio metálico libre, generando hidrógeno adsorbido en el sitio de Au y OH en el soporte, ambas especies interaccionan entre sí para formar hidrógeno gaseoso, liberando el sitio metálico y reoxidando la titania, el CO se oxida en presencia de TiO₂ formando CO₂ sobre Au, el cual se desorbe en un paso subsecuente. Los autores demuestran que la vía redox (**MR8**) es la más probable debido que el HCOO (formiato) es generado mediante reacciones secundarias y difícilmente puede liberar H₂, respecto del carboxilo (COOH), no encontraron evidencia de la formación de este intermediario. La imposibilidad (según los autores) de que la LTWGS ocurra por la vía asociativa (formiato o carboxilo) en catalizadores de Au/TiO₂, no significa

que este mismo comportamiento ocurra con el resto de catalizadores o a diferentes condiciones de operación. En la siguiente sección se profundiza sobre los mecanismos asociativos, tipo formiato y carboxilo.

Como se mostró más arriba en esta sección, se han propuesto diversos mecanismos para explicar el comportamiento de la reacción WGS a baja temperatura, desde principios de siglo, varios mecanismos redox aparecieron en la literatura para metales nobles (mN) soportados en óxidos metálicos, parcialmente reducibles (PROs) y no reducibles (Tabla 3.1-1), casi a la par, se ha retomado un antiguo mecanismo, el **MR5**, reportado originalmente para catalizadores CuO/ZnO/Al₂O₃, este tiene un comportamiento monofuncional para el catalizador base Cu. Actualmente, dicho mecanismo sigue siendo uno de los más utilizados en la descripción del ciclo redox de la LTWGS ajustado a los nuevos materiales con base en metales nobles soportados en PRO con carácter bifuncional (ver Sección 3.3).

Los mecanismos discutidos anteriormente para metales nobles soportados en PROs, coinciden en la generación de vacantes de oxígeno en el soporte a partir de la reducción de la especie metálica en el óxido, por ejemplo de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, para el caso de CeO₂, creando un sitio activo para la activación del agua, la cual reoxida al sitio (Ce³⁺ a Ce⁴⁺), ya sea porque el H₂O cede su oxígeno de forma directa al óxido parcialmente reducido como en el **MR4** y **MR5**, o por la disociación de un grupo OH (**MR6**, **MR7** y **MR8**), siendo este proceso la diferencia más notable entre los mecanismos y del que se deriva el número total de etapas elementales. Por su parte, el único paso en común es la adsorción del CO en sitios del metal en la interfaz, el cual ayuda a reducir el soporte al quitarle un oxígeno.

3.2 Mecanismos asociativo tipo carboxilo y formiato

Durante los 90s, Rhodes et al., (1995) mencionaban que, después de más de cien años de investigación sobre la reacción de desplazamiento de gas de agua, el progreso para clarificar el mecanismo o mecanismos por los que ocurre la reacción, había sido limitado. Casi treinta años después, aún no se tiene certeza sobre como ocurre la reacción, esto no es raro, ya que el uso de distintos catalizadores ha permitido indudablemente mejorar la actividad o tener menor gasto energético para la reacción, pero también ha diversificado la forma en la que se desarrolla la WGS, debido a que el

mecanismo y por lo tanto el modelo cinético dependen fuertemente del catalizador y de las condiciones de operación, por ello, diversos autores han propuesto distintos mecanismos. En la Tabla 3.2-1 se muestran algunos mecanismos asociativos que a su vez se dividen en dos tipos, formiatos (**MF**) y carboxilos (**MC**), los cuales se discuten y analizan después de la tabla, tal como se hizo en la sección anterior con los mecanismos regenerativos.

Tabla 3.2-1. Pasos elementales de diversos mecanismos asociativo tipo formiato y carboxilo.

ID	Pasos elementales	Catalizador	Referencia
MF1	$CO + m \rightleftharpoons COm$	(3.2-1)	Pt/CeO ₂ Pt/TiO ₂ (Vignatti et al., 2010)
	$COm + OHs \rightleftharpoons HCOOs + m$	(3.2-2)	
	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2Os$	(3.2-3)	
	$HCOOs + H_2Os \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + OHs + s(*)$	(3.2-4)	
MF2	$H_2O + Os + s \rightleftharpoons 2OHs$	(3.2-5)	Pt/CeO ₂ (Kalamaras et al., 2011)
	$CO + m \rightleftharpoons COm$	(3.2-6)	
	$OHs + m \rightleftharpoons Hm + Os$	(3.2-7)	
	$COm + OHs \rightleftharpoons HCOOm, s$	(3.2-8)	
	$HCOOm, s \rightleftharpoons CO_2 + Hm + s(*)$	(3.2-9)	
	$2Hm \rightleftharpoons H_2 + 2m$	(3.2-10)	
MC1	$CO + m \rightleftharpoons COm$	(3.2-11)	Pt/CeO ₂ Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (Germani y Schuurman, 2006)
	$H_2O + Os \rightleftharpoons (OH)_2s$	(3.2-12)	
	$COm + (OH)_2s \rightleftharpoons COOHm + OHs$	(3.2-13)	
	$COOHm + OHs + m \rightleftharpoons 2Hm + OCO_2s (*)$	(3.2-14)	
	$2Hm \rightleftharpoons H_2 + 2m$	(3.2-15)	
	$OCO_2s \rightleftharpoons CO_2 + Os$	(3.2-16)	

Continuación Tabla 3.2-1. Pasos elementales de diversos mecanismos asociativo (formiato/carboxilo)

ID	Pasos elementales	Catalizador	Referencia
MC2	$CO + m \rightleftharpoons COm$	(3.2-17)	
	$H_2O + m \rightleftharpoons H_2Om$	(3.2-18)	
	$H_2Om + m \rightleftharpoons OHm + Hm$	(3.2-19)	
	$COm + OHm \rightleftharpoons COOHm + m$	(3.2-20)	
	$COOHm + m \rightleftharpoons CO_2m + Hm (*)$	(3.2-21)	Pt/Al ₂ O ₃ (Grabow et al., 2008)
	$COOHm + OHm \rightleftharpoons CO_2m + H_2Om$	(3.2-22)	
	$2Hm \rightleftharpoons H_2m + m$	(3.2-23)	
	$CO_2m \rightleftharpoons CO_2 + m$	(3.2-24)	
	$H_2m \rightleftharpoons H_2 + m$	(3.2-25)	

m: sitio activo en el metal (interfaz metal-soporte del lado del metal)

s: sitio activo general o sitio activo en el soporte (interfaz metal-soporte del lado del soporte)

(*): Paso limitante

En el mecanismo **MF1** propuesto por Vignatti et al., (2010) el CO se adsorbe sobre un sitio metálico mientras que el H₂O se adsorbe en el soporte, el CO adsorbido reacciona con grupos OHs para formar grupos formiatos al tiempo que se libera el sitio metálico que ocupaba el monóxido de carbono, los OHs se generan mediante la interacción del H₂O con los formiatos al mismo tiempo que se produce tanto CO₂ como H₂, siendo este el paso limitante. Mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS), los autores encontraron bandas correspondientes a Ce³⁺ y HCOO_{ads}, además realizaron pruebas de reducción a temperatura programada (TPR) con lo que concluyeron que el Pt no solo ayuda a promover la reducibilidad del soporte sea TiO₂ o CeO₂, también, provee una ruta más rápida para la generación del formiato en comparación con el PRO sin Pt.

A diferencia del **MF1**, en el mecanismo **MF2** reportado por Kalamaras et al., (2011), el agua se adsorbe de manera disociativa aprovechando una vacante de oxígeno (producto de la previa activación del catalizador) para colocar un grupo OH sobre el soporte en la interfaz, y el H que resta interacciona con oxígeno lábil del óxido de cerio generando un segundo grupo OH (2OHs). El hidrógeno de un OH migra (*spillover*) desde el soporte hasta la superficie del metal, en donde reacciona con otro hidrógeno atómico para formar H₂ que inmediatamente pasa a la fase gaseosa y libera dos sitios metálicos, por su

parte el CO se adsorbe sobre el Pt, e interacciona con grupos OH del soporte para generar el formiato adsorbido en la interfaz tanto del lado del soporte como del lado del metal (HCOO_{m,s}), este intermediario se descompone en CO₂ (en la fase gaseosa) mientras libera el sitio del soporte y genera más hidrógeno monoatómico en la superficie del metal (H_m), este es el paso limitante. Como ya se había mencionado en la sección anterior, los autores concluyeron que el **MF2** ocurre de forma paralela junto al **MR5** y por lo tanto la WGS se da por ambas vías al mismo tiempo, siendo el aporte del mecanismo asociativo mucho menor al regenerativo.

El mecanismo **MC1** propone la misma adsorción del CO sobre el metal que el **MF1**, pero a diferencia del este, el agua genera el intermediario HO–s–OH al interactuar con un sitio del soporte. El siguiente paso es la reacción superficial del monóxido adsorbido y el intermediario (OH)_{2s} que da paso a la formación del carboxilo adsorbido en el metal y un grupo OH en el soporte, estos últimos dos intermediarios reaccionan para generar dos sitios metálicos ocupados por hidrógeno monoatómico al mismo tiempo que s–O–CO₂ (OCO_{2s}) como intermediario en el soporte, es este paso el que los autores (Germani and Schuurman, 2006) reportan como el limitante. Finalmente, el hidrógeno monoatómico adsorbido reacciona entre si para formar hidrógeno gaseoso y el intermediario OCO_{2s} (carbonato) se descompone para generar CO₂.

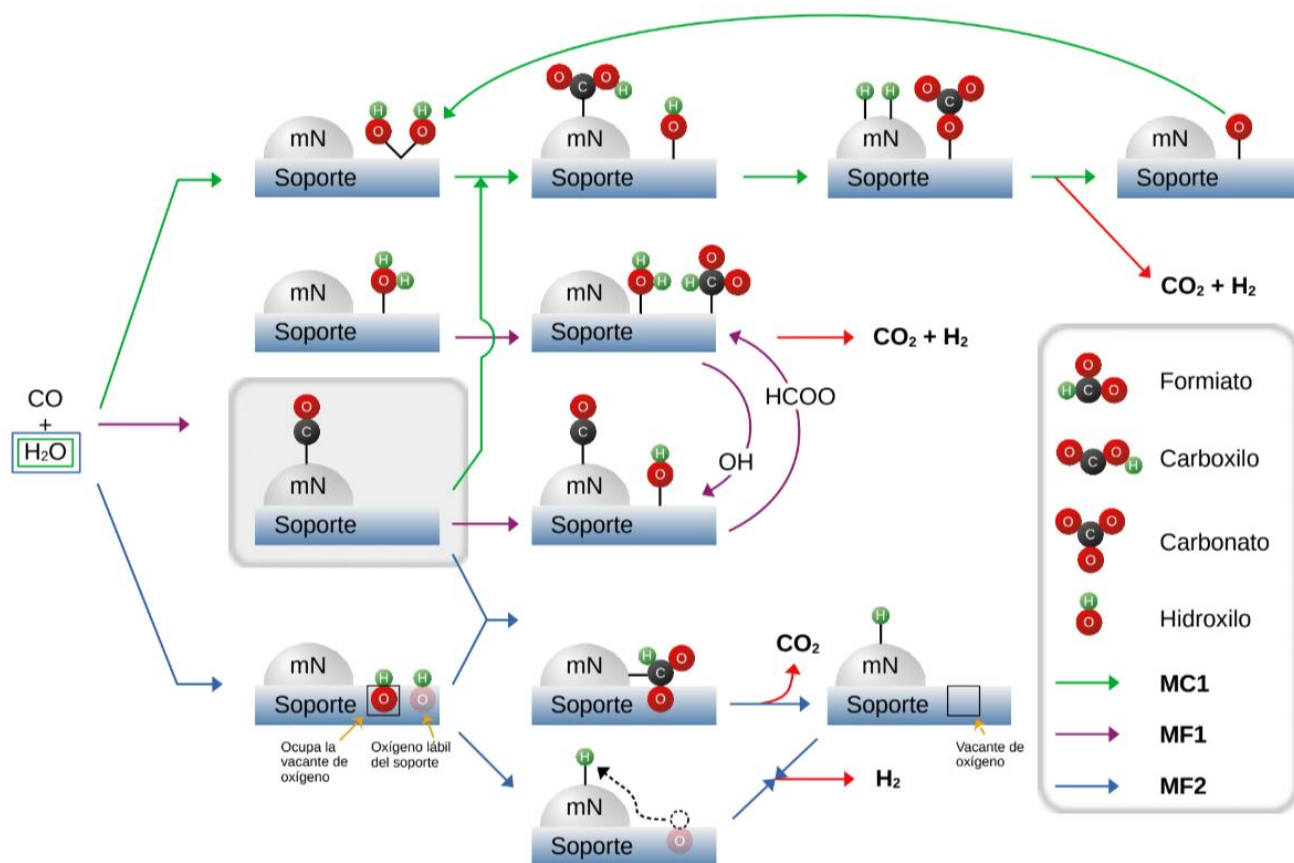


Figura 3.2-1. Representación esquemática de los mecanismos asociativos **MC1**, **MF1** y **MF2**, las flechas rojas simbolizan la salida de productos del proceso catalítico, (Germani and Schuurman, 2006; Vignatti et al., 2010; Kalamaras et al., 2011).

En la Figura 3.2-1, se aprecian los mecanismos asociativos descritos hasta el momento, y que la única etapa en común es la adsorción de CO en la superficie del metal (etapa enmarcada en el recuadro gris). La diferencia inicial y que determina el proceder de la reacción en el catalizador está dada por la forma en la que se adsorbe y/o disocia el agua, por ejemplo, si el agua se adsorbe sin disociarse, genera grupos OH al interactuar con el formiato adsorbido en el soporte producto de esos grupos OH con el CO (**MF1**). Si el agua se disocia al adsorberse, tiene dos caminos (en las rutas asociativas), uno utiliza oxígeno lábil y vacantes de oxígeno del soporte para formar dos grupos OH, que al interactuar con el CO genera un formiato que se encuentra en el soporte y el metal al mismo tiempo (**MF2**), mientras que el otro de adsorción/disociación del agua, permite generar dos grupos OH que se adsorben sobre un solo sitio activo del soporte (HO–s–OH) y que producen en primera instancia por interacción con CO, un carboxilo adsorbido en el metal, y después un carbonato en el soporte (**MC1**). El agua es entonces

directamente responsable del intermediario que se pueda generar y la manera en que este queda adsorbido, sea en el soporte, el metal o ambos.

A diferencia de los tres mecanismos anteriores en el **MC2** tanto el CO como el H₂O se adsorben en el metal debido al carácter monofuncional del catalizador Pt/Al₂O₃ (ver Sección 3.3). Mediante cálculos DFT, Grabow et al., (2008) para temperaturas entre 523 y 573 K a 1 atm de presión y diferentes composiciones de entrada, muestran que el agua se disocia en OH y H, el CO interacciona con OH para formar un grupo carboxilo y liberar el sitio metálico que ocupaba el hidroxilo, el carboxilo en presencia de un sitio libre se descompone (etapa controlante) en hidrógeno monoatómico adsorbido y CO₂ que se desorbe en el paso siguiente, mientras que los hidrógenos adsorbidos interactúan entre sí, para formar H₂ que finalmente se desorbe en el último paso. La formación del carboxilo, según concluyen los autores, en superficies de Pt es el responsable de la WGS, mientras que el formiato se genera pero actúa como un espectador.

Formiatos y carboxilos son capaces de manifestarse en diferentes sistemas catalíticos y de desempeñar un rol activo en la WGS dadas las condiciones de baja temperatura, de acuerdo a lo comentado en esta sección y en la 2.1.3.2, se concluye que el carboxilo es un intermediario con mayores probabilidades de promover la formación de H₂ y CO₂ en superficies de Pt, tanto si el catalizador tiene una naturaleza monofuncional o bifuncional para la WGS.

3.3 Monofuncionalidad y bifuncionalidad

En las secciones anteriores de este capítulo se mostró el carácter monofuncional o bifuncional de algunos mecanismos, dicho comportamiento obedece a la interacción del metal con el óxido del soporte. De acuerdo a lo señalado por Vignatti et al., (2010) la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura sigue un mecanismo monofuncional si las especies presentes en el soporte del catalizador no son reducibles, por ejemplo, óxidos como SiO₂ y Al₂O₃, entonces los fenómenos de adsorción, reacción y desorción se dan en su totalidad sobre el metal u óxido metálico que actúe como fase activa. Por otro lado, si el soporte tiene especies reducibles como en el caso de los óxidos metálicos del grupo IV, la reacción se puede desarrollar en dos tipos de sitios activos diferentes que pueden estar en el metal

noble (mN) y en el soporte (ver Figura 3.3-1) o en la interfaz metal-soporte en donde pueden generarse vacantes de oxígeno debido a que algunos metales nobles son capaces de promover la reducción de ciertos óxidos, por lo tanto, mecanismos como el **MR3** y el **MC2** son monofuncionales ya que para ambos el soporte es Al₂O₃ (no reducible) y mecanismos como el **MR4**, **MR5**, **MF2** y **MC1** que están reportados para catalizadores de metales nobles soportados en óxidos parcialmente reducibles (PRO), tienen un comportamiento bifuncional.

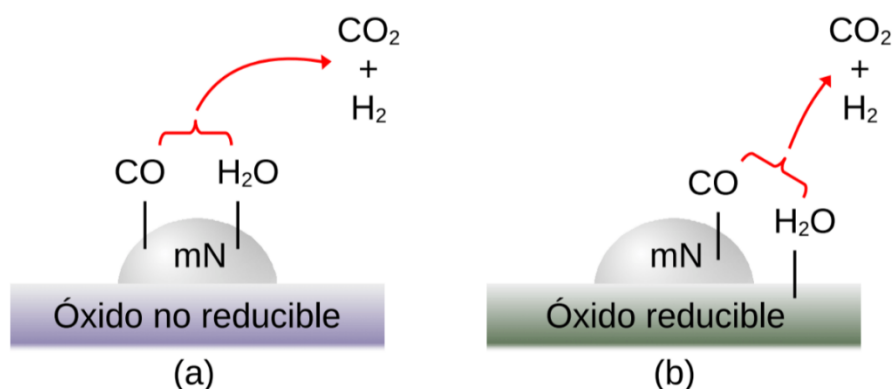


Figura 3.3-1. Representación esquemática de la monofuncionalidad (a) y bifuncionalidad (b) de los catalizadores para la LTWGS.

3.4 Competencia entre mecanismos

Anteriormente se habló sobre la dificultad que se ha presentado por décadas al momento de intentar definir con claridad el proceder de la WGS a nivel catalítico. Un factor importante a tener en cuenta y que limita en gran medida la posibilidad de precisar la forma en que se lleva a cabo la reacción, es la probabilidad de encontrar varias rutas que lleguen al mismo fin, es decir, que pueden existir dos o más mecanismos que se desarrollen de forma paralela dado un solo sistema catalítico. Debido a que los diferentes mecanismos se desarrollan a diferentes velocidades se produce una competencia entre ellos, el mecanismo más rápido será entonces el que gobierne la reacción, mientras los más lentos tendrán una contribución menor a la velocidad de reacción global.

Gokhale et al., (2008) estudiaron los mecanismos de reacción de la WGS a baja temperatura en Cu(111), describiendo una competencia entre el mecanismo redox **MR3** y un mecanismo asociativo tipo carboxilo similar al **MC2**, en las figuras 3.4-1 y 3.4-2 se muestran los diagramas de energía potencial de las primeras etapas elementales para ambas vías de reacción.

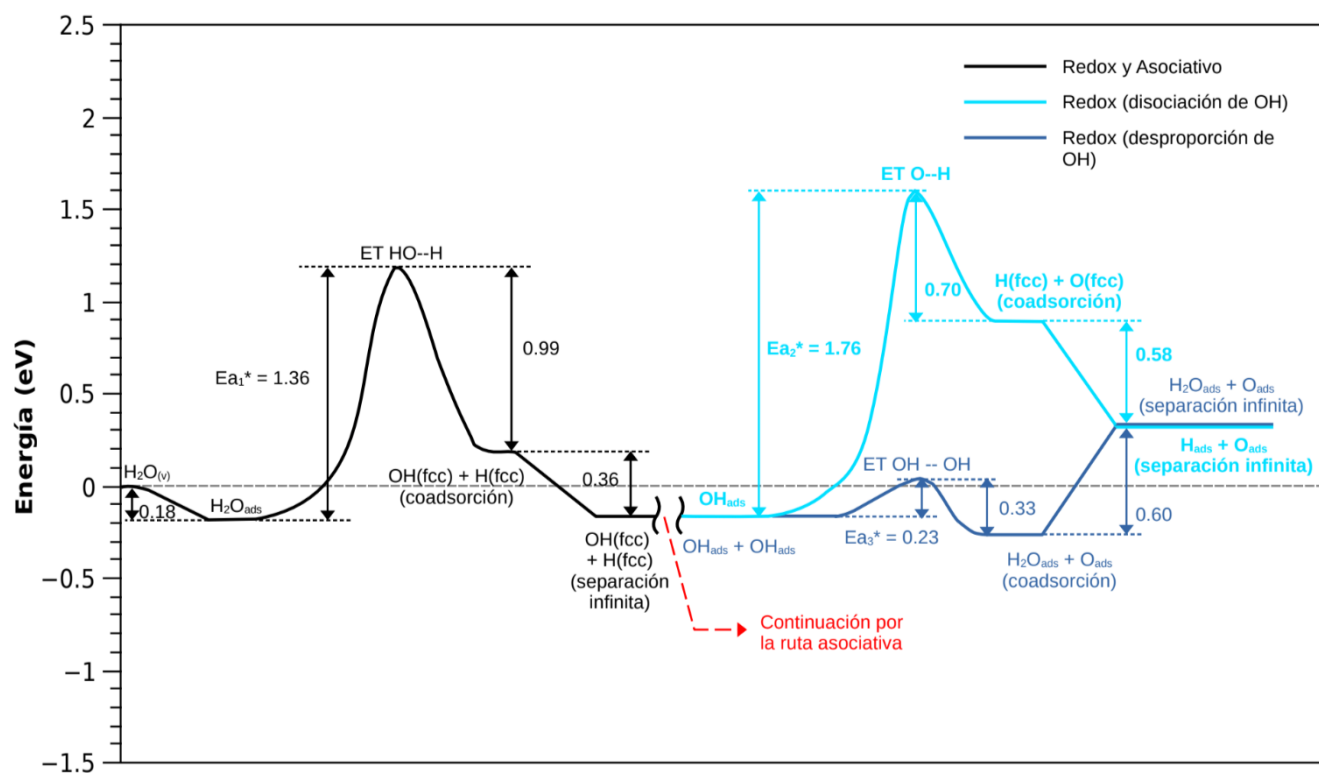


Figura 3.4-1. Diagrama de energía potencial para la activación del agua por los mecanismos redox y asociativo tipo carboxilo en Cu(111), (Gokhale et al., 2008).

En la Figura 3.4-1 se observa la activación del agua por la vía redox marcada en azules, y por el mecanismo de reacción asociativo-carboxilo, la línea negra inicial, representa los pasos en común entre ambos mecanismos, dichos pasos son la adsorción del agua, la formación del estado de transición ET HO--H ($E_a = 1.36$ eV) en sitios puente que da paso a la disociación del agua en OH_{ads} y H_{ads} sobre sitios de adsorción de alta simetría fcc (cúbico centrado en la cara), a partir de este paso se observa un corte en la gráfica que corresponde a la verdadera competencia entre mecanismos (ver Figura 3.4-2), sin embargo, es importante mencionar que dentro del mecanismo redox existen pasos competitivos para los grupos hidroxilos. Los OH_{ads} necesitan una energía de activación $E_a = 1.76$ eV para generar el estado de transición ET O--H y posteriormente disociarse endotérmicamente (0.58 eV) en O_{ads} y H_{ads} coadsorbidos.

sobre sitios fcc como se observa en la línea azul claro (vía de disociación), mientras que por la ruta de la desproporción de OH (línea azul oscuro), se vuelve a generar H₂O_{ads} y O_{ads} a partir de la previa formación del estado de transición ET HO--OH que requiere una energía de activación $E_a = 0.23$ eV partiendo de dos grupos OH_{ads}.

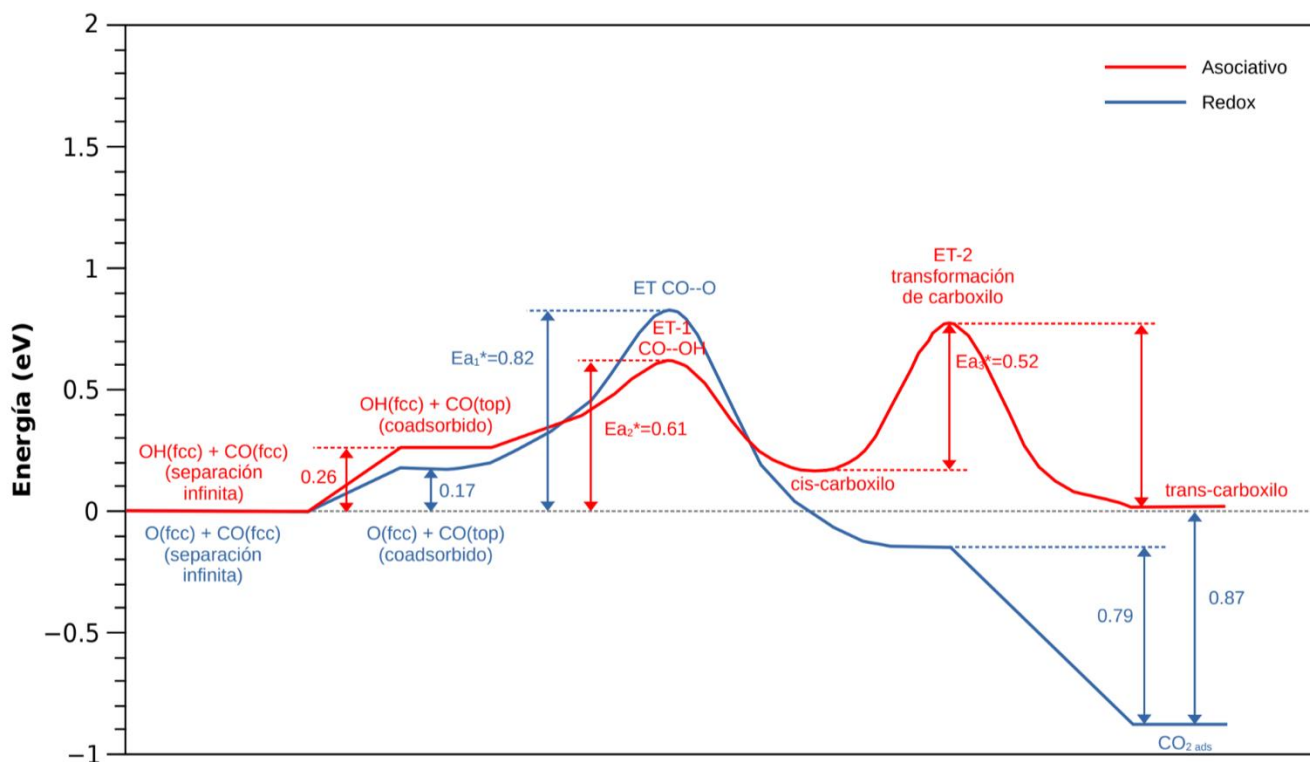


Figura 3.4-2. Diagrama de energía potencial para la oxidación competitiva de CO con O por vía redox (azul) y con OH por vía asociativa con formación de COOH (rojo) en Cu(111), (Gokhale et al., 2008).

Posterior a la formación de grupos OH_{ads} y O_{ads} por la activación del agua en la superficie de Cu(111), el CO_{ads} interacciona con cualquiera de las dos especies dependiendo del mecanismo competitivo que se siga, en la ruta redox que se muestra en la línea azul de la Figura 3.4-2 el CO_{ads} se oxida exotérmicamente ($\Delta E_a = -0.87$ eV), por reacción con oxígeno atómico (en sitio fcc) formando el estado de transición ET CO--O donde el CO está un sitio top (arriba) y el O en sitio puente (bridge), la formación de este estado de transición requiere una energía de activación $E_a = 0.82$ eV, y genera posteriormente CO_{2ads} que se desorbe en un paso no mostrado en la gráfica.

En la ruta asociativa el CO_{ads} se oxida de manera directa con grupos OH (fcc) formando un primer estado de transición ET-1 CO--OH que requiere una energía de activación $E_a = 0.61$ eV para producir cis-carboxilo el cual genera un segundo estado de transición ET-2 ($E_a = 0.52$ eV) en el cual el COOH se transforma en trans-carboxilo (ver Figura 3.4-3), finalmente el trans-COOH_{ads} reacciona con OH_{ads} para producir H₂O_{ads} y CO_{2ads} que se desorbe en un siguiente paso.

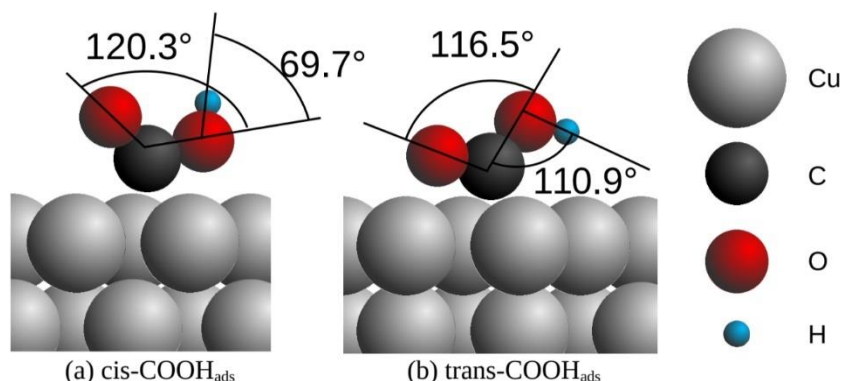


Figura 3.4-3. Representación esquemática de la geometría de los isómeros del carboxilo (cis y trans) sobre superficies de Cu(111), (Gokhale et al., 2008).

Mediante cálculos DFT y análisis microcinético de los pasos elementales de la WGS a baja temperatura en Cu(111) los autores concluyen que el mecanismo dominante es el que involucra la oxidación del monóxido de carbono con OH para la formación del cis-carboxilo que se describe en la Figura 3.4-2 en la curva roja.

Siguiendo una metodología similar a la realizada por Gokhale et al., (2008) con Cu(111), Grabow et al., (2008) utilizaron Pt/Al₂O₃ para estudiar y comparar mediante análisis microcinético y cálculos DFT, los diferentes posibles mecanismos presentes en la reacción WGS a baja temperatura, estos se presentan en la Figura 3.4-4. Los autores plantearon cuatro posibles rutas, donde todas ellas comparten los mismos pasos iniciales que incluyen la adsorción tanto del CO (-1.82 eV) como del H₂O (-0.27 eV al estar coadsorbido), la activación del agua que genera el estado de transición ET H--OH con una longitud de enlace de 1.76 Å el cual requiere de una energía de activación $E_a = 0.88$ eV, para su formación. El último paso en común (sin considerar la formación de hidrógeno gaseoso a partir de 2H_{ads} y la desorción del CO₂) es la disociación del estado de transición anterior, para obtener H_{ads} y OH_{ads} (0.175 eV).

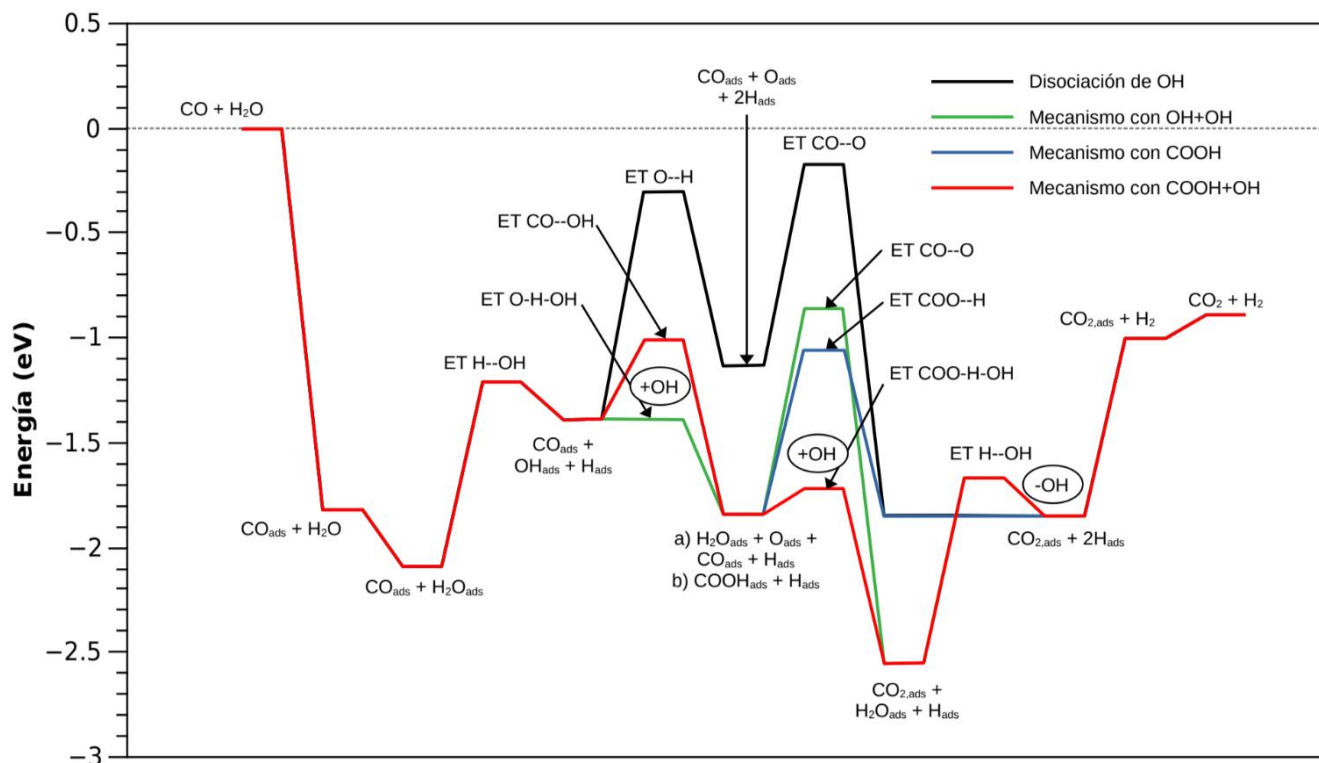


Figura 3.4-4. Diagrama de energía potencial de cuatro posibles mecanismos competitivos presentes en Pt(111), (Grabow et al., 2008).

En la ruta redox (**MR3**) que se muestra en la línea color negro de la Figura anterior, el grupo OH_{ads} se disocia generando un estado de transición ET O--H ($E_a = 1.09$ eV), el cual se separa produciendo O_{ads} sobre sitios fcc e H_{ads} en sitios top, coadsorbidos, el siguiente paso es la oxidación exotérmica (-0.72 eV) del CO_{ads} con oxígeno atómico producto de la etapa anterior, el CO_{ads} (sitio top) y el O_{ads} (fcc) requieren de una energía de activación $E_a = 0.96$ eV para la formación del estado de transición ET CO--O donde el O se encuentra en un sitio puente (bridge) y el CO se mueve ligeramente pero permanece sobre el sitio top, el estado de transición da lugar al $\text{CO}_{2\text{ads}}$ que se adsorbe débilmente con una energía de enlace $BE = -0.11$ eV sobre el Pt(111). La ruta marcada en la línea color verde compete por la oxidación directa del CO mediante oxígeno monoatómico contra la descrita anteriormente, en esta ruta se muestra la desproporción de los grupos OH (estables a 0.45 eV) a partir del estado de transición ET O--H , similar a lo ocurrido para Cu(111) (ver Figura 3.4-1), para regenerar $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ y producir O_{ads} , esta última especie tiene como objetivo oxidar el CO_{ads} , en la misma forma que ya se describió más arriba, sin embargo, la diferencia energética entre la desproporción y la disociación de los OH hacen que la ruta de OH+OH sea de menor energía respecto de la ruta de la línea negra. A partir del diagrama de

energía potencial de la Figura 3.4-4 los autores concluyen que la ruta redox (que permanece siempre por encima de las demás) es la menos factible, y mediante el resto de cálculos realizados en un amplio rango de condiciones de operación (T de 523 a 572 K, F_{tot} de 85.9 a 118 cm³/min, y_{CO} de 0.223 a 0.55, y_{H_2O} de 0.208 a 0.62, y_{CO_2} de 0 a 0.192 y y_{H_2} de 0 a 0.208) concluyen que el aporte de la vía redox a la reacción global es nulo y la ruta que gobierna la reacción es mayormente la de COOH+OH y en menor medida por la descomposición directa del COOH que se describen más adelante.

La ruta asociativa, por su parte, comprende los pasos de la formación exotérmica del carboxilo (-0.45 eV) por la oxidación del CO_{ads} con OH_{ads}, mediante la formación del estado de transición ET CO--OH (E_a = 0.46 eV) y la isomerización del carboxilo para obtener la configuración geométrica del carboxilo sobre sitios top que se muestra en la Figura 3.4-5. En la línea azul de la Figura 3.4-4 se observa la descomposición directa del carboxilo por el estado de transición ET COO--H que requiere de una energía para el rompimiento del enlace de 0.78 eV, produciendo CO_{2ads} que se desorbe casi de manera inmediata e H_{ads} que se difunde hasta sitios fcc. La línea roja marca la interacción entre el carboxilo y un hidroxilo que generan el estado de transición ET COO-H-OH el cual muestra una interacción repulsiva de 0.12 eV permitiendo que la reacción sea espontánea y con una energía de activación sumamente baja, que da paso a la formación de CO_{2ads} y agua adsorbida que repite el paso elemental de la disociación para formar H_{ads} y OH_{ads} el cual ya se había descrito anteriormente. En cualquiera de las cuatro rutas marcadas el H_{ads} interacciona con su igual para formar hidrógeno gaseoso.

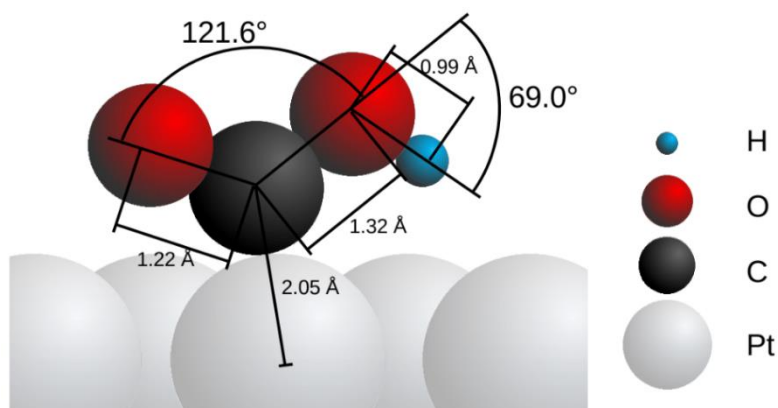


Figura 3.4-5. Representación esquemática de la geometría más estable del COOH (carboxilo) sobre Pt(111), (Grabow et al., 2008).

En general es posible describir solo dos rutas de reacción para Pt(111), una redox **MR3** (líneas negra y verde) y otra asociativa **MC2** (líneas azul y roja). (i) En la ruta redox, por un lado los OH se disocian y por otro se desproporcionan, lo que obliga a estas etapas elementales a competir entre ellas por la formación de O_{ads} que permita oxidar directamente al CO, y (ii) la ruta asociativa donde existe competencia entre dos etapas elementales para la formación del CO₂ y el H atómico, la primera es la descomposición directa del carboxilo ($\text{COOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$) y la segunda en la cual el carboxilo interactúa con un OH para generar el CO₂ y volver a producir agua que a su vez se disocia de la misma forma que en las primeras etapas de reacción para obtener H_{ads} y OH_{ads}. Lo anteriormente dicho muestra que la competencia no solo se da entre mecanismos completos, sino que es posible encontrar competencia entre pasos elementales de un mismo mecanismo.

En las secciones 3.1 y 3.2 se muestran los mecanismos **MR5** y **MF2** respectivamente, propuestos por Kalamaras et al., (2011) quienes como ya se describió en las secciones anteriores, realizaron diferentes experimentos, con el fin de probar la influencia de ambos mecanismos de reacción sobre la WGS a 300 °C con catalizadores de Pt/CeO₂, los autores utilizaron ¹³CO y ¹²CO en un análisis isotópico transitorio en conjunto con espectroscopía de masas con un catalizador de 0.6 wt% Pt/CeO₂, en donde a 300 °C en estado estacionario, realizaron el cambio en el gas de alimentación de 3 %vol ¹²CO/10 %vol H₂O/Ar (30 min) a 3 %vol ¹³CO/Ar durante 3 minutos, con el fin de reemplazar el ¹²C con ¹³C y dejando en la superficie del catalizador el H¹²COO (no intercambiable) generado durante la primer etapa de reacción (¹²CO/H₂O/Ar), finalmente vuelven a cambiar la alimentación por la mezcla 10 %vol H₂O/Ar y monitorearon mediante un espectrómetro de masas la formación de H₂, ¹²CO₂ y ¹³CO₂ del cual obtuvieron las curvas de respuesta transitoria que se muestran a continuación:

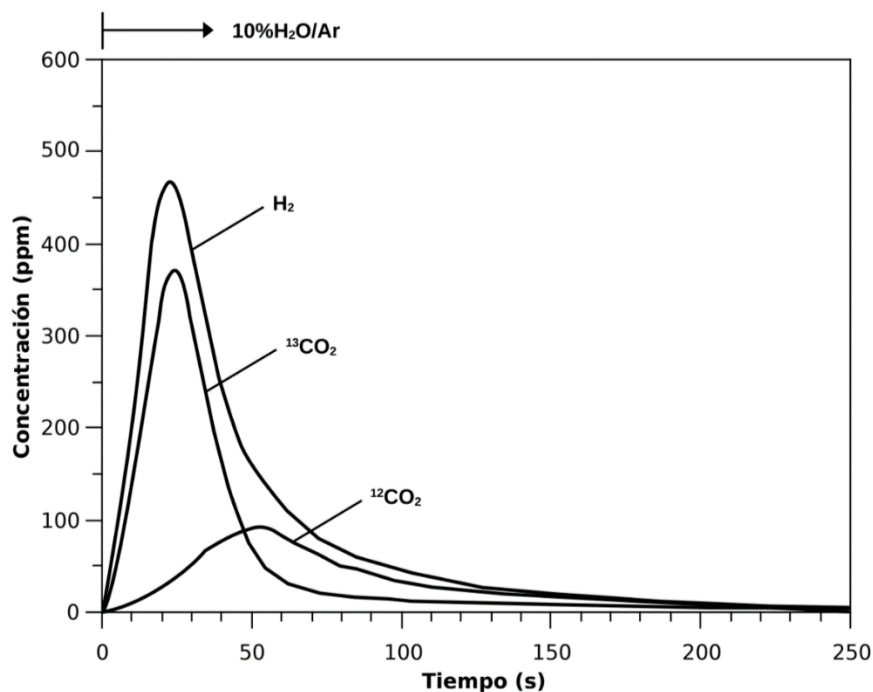


Figura 3.4-6. Curvas de respuesta transitoria de H₂ y ¹²CO₂ y ¹³CO₂ para la reacción WGS en estado estacionario a 300 °C con el catalizador 0.6 wt% Pt/CeO₂, (Kalamaras et al., 2011).

Durante la primera etapa (¹²CO/H₂O/Ar), antes del primer cambio del gas de alimentación, los autores promovieron la formación del formiato con ¹²C, en la segunda etapa libre de agua (¹³CO/Ar) adsorbieron el monóxido de ¹³C en la superficie del catalizador, y en la última etapa (H₂O/Ar), pusieron a competir ambas especies adsorbidas (¹³CO_{ads} y H¹²COO_{ads}) reaccionando con agua para la formación de CO₂ (WGS), por lo tanto, la evolución del ¹³CO₂ corresponde a la reacción del ¹³CO_{ads} con el agua (mecanismo redox) mientras la curva de evolución del ¹²CO₂ refleja la reacción del H¹²COO_{ads} con H₂O correspondiente al mecanismo asociativo (ver Figura 3.4-6), como es posible observar los picos asociados a los dióxidos de los isótopos 12 y 13 difieren en su altura por 3 veces aproximadamente el último del primero, ambas curvas representan las velocidades de reacción de las especies adsorbidas y con ello llegaron a la conclusión de que la reacción de desplazamiento de gas de agua a 300 °C está gobernada por el mecanismo redox y en menor medida por el mecanismo asociativo tipo formiato, con ambos mecanismos ocurriendo de manera paralela sobre la superficie del catalizador (0.6 wt% Pt/CeO₂).

Si bien, existe una gran variedad de mecanismos reportados en la literatura, no todos ellos pueden manifestarse al mismo tiempo, como ya se ha dicho anteriormente el o los mecanismos que se desarrollen en la WGS dependen de factores como el catalizador utilizado y las condiciones de operación, por ello es importante determinar de primera instancia cuales podrían ser los mecanismos de reacción presentes para un sistema catalítico dado, por ejemplo Pt/CeO₂ (para el presente trabajo) y el rango de temperaturas para las que es válido el mecanismo.

3.5 Criterios de selección de mecanismos

Los mecanismos que aparecen reportados en las tablas de las secciones 3.1 y 3.2 fueron seleccionados de entre la vasta gama de mecanismos existentes en la literatura de acuerdo a los siguientes criterios:

- I. Temperatura de reacción: El primer criterio que ha permitido discriminar entre los diversos mecanismos es la temperatura de reacción. El presente trabajo se centra en la reacción de desplazamiento de gas de agua a *baja temperatura*, por lo que, los rangos de temperatura para los que están reportados los mecanismos, deben estar dentro del rango de la LTWGS (mínimo 200 °C en adelante).
- II. Catalizador reportado: Como se mostró y discutió a lo largo del capítulo 2, los catalizadores de metales nobles pueden ser muy activos en la LTWGS cuando están soportados en PROs, en especial aquellos catalizadores base Pt soportados en CeO₂ el cual es uno de los más reportados por las altas actividades que exhibe, por lo tanto, se seleccionaron mecanismos para catalizadores de metales nobles soportados en óxidos parcialmente reducibles.
- III. Tipos de mecanismos: Como se explicó en la Sección 1.5 la WGS a alta temperatura es explicada por mecanismos redox, sin embargo, a baja temperatura se reportan tanto asociativos como redox. Con el fin de realizar un buen análisis comparativo, se deben seleccionar ambos tipos de mecanismos que cumplan con el resto de criterios.
- IV. Frecuencia de aparición en la literatura: Si bien, este criterio *no es determinante por si solo*, el número de veces que un mecanismo ha sido reportado en la literatura permite identificar aquellos con suficiente evidencia que los soporte, lo que lleva al criterio V.

- V. Fundamentos teóricos y/o experimentales: Las técnicas de caracterización del catalizador, *in situ* y *ex situ*, además de cálculos computacionales como DFT o *ab initio*, sustentan el comportamiento mecanístico de los diferentes catalizadores, por lo tanto, los mecanismos seleccionados deben contar con un buen sustento experimental y/o teórico que los valide.

Se debe mencionar que en las secciones de mecanismos tanto redox como asociativos, aparecen algunos mecanismos que no cumplen con el segundo criterio descrito más arriba, dichos mecanismos están reportados para catalizadores base CuO o para catalizadores de metales nobles soportados en óxidos no reducibles como la Al₂O₃. La intención al incluir los mecanismos para los catalizadores antes mencionados, es con el fin de ilustrar y comparar el comportamiento mecanístico reportado para catalizadores comerciales que se usan en la industria (CuO/ZnO/Al₂O₃), o la conducta monofuncional de los catalizadores de metales nobles soportados en óxidos no reducibles, en contraste a los bifuncionales que sí cumplen el segundo criterio.

Capítulo 4: Definición del problema

In calli ixcahuicopa

“Τὸ ἐπίστασθαι δὲ καὶ τὸ μὴ ἐπίστασθαι τούτου
μᾶλλον ἀξίωμα ἢ τὸ ἐπίστασθαι τὸ ὀρθῶς”
(Υπατία της Αλεξάνδρειας)

“Saber lo que no se sabe es un gran
paso hacia la sabiduría”
(Atribuida a Hipatia de Alejandría)

En el capítulo anterior se habló sobre las propiedades oxido-reductoras de la ceria, y de cómo el Pt promueve la reducción del Ce en la interfaz generando vacantes de oxígeno que permiten el desarrollo de la LTWGS por la vía redox, sin embargo, también se ha mencionado sobre la posibilidad de la formación de grupos carboxilos en las superficies de Pt y de cómo estos son responsables de la formación del CO₂ e H₂, por otra parte, algunos autores sostienen que los grupos formiatos son los intermediarios principales de la WGS a baja temperatura por la vía asociativa. Cada autor citado en el Capítulo 3, ha tenido una buena base de evidencia, sea teórica y/o experimental para asegurar que el mecanismo que proponen (redox o asociativo) es el que describe el comportamiento de la reacción. En el presente proyecto, se aborda la problemática desde un punto de vista estadístico y del sentido fisicoquímico de los parámetros, para determinar el conjunto mecanismo/modelo que *mejor represente* el proceder de la LTWGS.

4.1 Hipótesis

Debido a la presencia de Pt y a la aparición de grupos OH en catalizadores de Pt/CeO₂, estadísticamente el mecanismo/cinética que mejor ajuste y represente las observaciones de la reacción LTWGS será aquel que involucre la presencia de carboxilos (COOH) como intermediario principal.

4.2 Objetivos del proyecto

4.2.1 Objetivo general

- Determinar el conjunto mecanismo/modelo cinético que mejor representen la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura (LTWGS) con catalizadores de Pt/CeO₂, a partir del ajuste de diversos modelos a datos experimentales tomados de la literatura.

4.2.2 Objetivos específicos

- Analizar y comparar los mecanismos y modelos cinéticos reportados en la literatura para la reacción LTWGS con catalizadores de metales nobles soportados en óxidos reducibles.
- Determinar las propiedades catalíticas, involucradas en el mecanismo y la cinética de la reacción LTWGS a partir de una revisión bibliográfica profunda.
- Derivar a partir de sus mecanismos, aquellos modelos cinéticos que no estén reportados en la literatura.
- Realizar la estimación de parámetros y el ajuste de los modelos a datos experimentales tomados de la literatura.
- Discriminar entre mecanismos/modelos a partir de (i) un análisis estadístico multicriterio y (ii) mediante el análisis de los parámetros estimados y su significado fisicoquímico.

Capítulo 5: Metodología

In calli ixcahuicopa

“Kids are never the problem, they are born scientists... The problem is always the adults”
(Neil DeGrasse Tyson)

“Los niños nunca son el problema, ellos nacen científicos... El problema son siempre los adultos”
(Neil DeGrasse Tyson)

5.1 Derivación de modelos cinéticos

Los modelos cinéticos que se presentan en las tablas del capítulo 6 y que contienen el identificador “MD” fueron derivados a partir de mecanismos reportados en la literatura, inicialmente se verificó la homogeneidad del mecanismo, mediante un análisis de los números de Horiuti o coeficientes estequiométricos de las etapas elementales de reacción y a continuación se plantearon las ecuaciones de velocidad correspondiente a cada paso o etapa elemental del mecanismo bajo las siguientes suposiciones (Gonzo, 2011; Levenspiel, 2012):

- I. Cada etapa elemental se encuentra en equilibrio a excepción del paso limitante de acuerdo a la hipótesis del pseudoequilibrio.
- II. Todos los reactivos que se adsorben, se distribuyen uniformemente en los sitios activos del catalizador, de manera que, ninguna especie ocupa la totalidad de los sitios dejando sin posibilidades de adsorción a otras especies conforme al modelo de sitios vacantes.
- III. El número de sitios activos permanece constante durante toda la reacción.
- IV. Existe una etapa elemental más lenta que el resto, y es la única limitante de la velocidad de reacción, por lo tanto, la velocidad de reacción global está determinada por este paso “lento” como lo describe la hipótesis de la etapa controlante.

- V. Además de las etapas de reacción superficial, la adsorción y desorción de las especies se describen por ecuaciones cinéticas al equilibrio.
- VI. Al alcanzar el equilibrio, la reacción global obedece la ley de acción de masas que se muestra en la ecuación 5.1-1, en términos de las presiones parciales de cada especie involucrada.

$$K_{eq} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (5.1-1)$$

- VII. Las constantes de equilibrio de cada etapa elemental (K_n), dependen de la temperatura de reacción de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff (ver Ecs. 5.1-2 y 5.1-3).

$$\ln K_n = -\frac{\Delta G}{RT} + \ln A_n \quad (5.1-2)$$

$$K_n = A_n \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (5.1-3)$$

- VIII. La constante cinética de la reacción global en términos de la temperatura, se expresa mediante la ecuación de Arrhenius como se muestra en la expresión 5.1-4.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.1-4)$$

En donde k es la constante de velocidad de reacción, A es el factor preexponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Los modelos cinéticos resultantes son todos de la forma (Levenspiel, 2012):

$$r = \frac{(\text{término cinético})(\text{fuerza motriz o desplazamiento del equilibrio})}{(\text{término de resistencia})} \quad (5.1-5)$$

Los modelos derivados mediante la metodología descrita y que constituyen parte fundamental del aporte de este trabajo, son: **LH5a, LH5b, LH6a, LH6b, LH8 y LH9.**

5.1.1 Criterios de selección de modelos

En la Sección 3.5 se mencionaron los criterios para la selección de mecanismos de reacción basados en metales nobles soportados en PROs para la reacción WGS a baja temperatura, así como los motivos por los que se seleccionaron algunas excepciones. Los criterios y argumentos que definen los modelos escogidos en el capítulo 6, se basan en los presentados en el Capítulo 3.

Es importante mencionar que se han elegido modelos cinéticos de dos tipos, pseudo-homogéneos (ley de potencias) y heterogéneos, el primer tipo de cinética responde a fines comparativos, si bien, estos modelos no reflejan la realidad de los fenómenos catalíticos, sirven para comparar la actividad de los catalizadores y en general pueden predecir con suficiente precisión el comportamiento de la reacción a nivel macroscópico. Este primer tipo de modelos fueron seleccionados a partir de los siguientes criterios.

- **Modelos pseudo-homogéneos**

- I. Los modelos seleccionados deben estar reportados para el rango de temperaturas de la LTWGS.
- II. Debido a que el Pt es uno de los metales nobles consistentemente más activos, se seleccionan modelos reportados para catalizadores base Pt.
- III. Los modelos necesitan una buena base experimental que permita validar los órdenes de reacción determinados.

- **Modelos heterogéneos**

Los modelos que se han elegido de entre los ya existentes en la literatura, responden a los siguientes criterios:

- I. Los modelos cinéticos tienen que cumplir con los criterios I, II y V de la Sección 3.5.
- II. Las altas actividades (consistentes en la literatura) del Pt soportado en PROs permiten discriminar a otros catalizadores incluyendo los presentados en el punto II de la Sección 3.5, por lo tanto, los modelos cinéticos deben estar reportados para catalizadores de Pt soportados en PROs.

- III. Con el fin de lograr un mayor entendimiento de la cinética es importante, aunque no necesario, que la cinética presentada en la literatura venga acompañada de un mecanismo del cual se derive.
- IV. Al cumplir el criterio V de la Sección 3.5, los modelos deben mostrar los valores estimados de E_a , ΔG o ΔH y ΔS correspondientes para el cálculo de los parámetros k , K_{eq} y K_n dependientes de la temperatura.

Algunos modelos como el **LP4**, **ER1** o **LH1** no cumplen estrictamente con los criterios tanto para los modelos pseudo-homogéneos como para los heterogéneos, sin embargo, se han incluido con fines comparativos.

Finalmente, para discriminar entre los mecanismos que se han elegido para su derivación se ha propuesto que se consideren los criterios I y II de las cinéticas heterogéneas.

5.2 Método de Runge-Kutta

Los métodos numéricos de Runge-Kutta desarrollados por los matemáticos alemanes Carl Runge y Martin Kutta son un conjunto de métodos iterativos para la resolución de problemas de valor inicial en ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs). En general un método Runge-Kutta de s -número de etapas para un sistema de EDOs, de la forma:

$$y' = f(t, y) \quad (5.2-1)$$

Puede ser escrito como se observa a continuación.

$$Y_i = y_{n-1} + h \sum_{j=1}^s a_{ij} f(t_{n-1} + c_j h, Y_j) \quad (5.2-2)$$

$$y_n = y_{n-1} + h \sum_{i=1}^s b_i f(t_{n-1} + c_i h, Y_i) \quad (5.2-3)$$

$$c_i = \sum_{j=1}^s a_{ij}, \quad i = 1, \dots, s. \quad (5.2-4)$$

En donde las Y_i son aproximaciones intermedias a la solución en los tiempos $t_{n-1} + c_i h$, y_n es la solución al final del paso, a_{ij} , b_i y c_i son coeficientes del esquema numérico elegido que depende de la

regla de cuadratura utilizada y h es el tamaño del paso dado por iteración (Ascher and Petzold, 1997). El método entonces puede ser representado como sigue:

c_1	a_{11}	a_{12}	...	a_{1s}
c_2	a_{21}	a_{22}	...	a_{2s}
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
c_s	a_{s1}	a_{s2}	...	a_{ss}
	b_1	b_2	...	b_s

Para el caso particular del método de orden 4, también llamado RK4 (Runge-Kutta de cuarto orden), se representa tal como se observa a continuación:

0	0	0	0	0
1/2	1/2	0	0	0
1/2	0	1/2	0	0
0	0	0	1	0
	1/6	1/3	1/3	1/6

De manera que las ecuaciones correspondientes al RK4 (Ascher and Petzold, 1997; Burden and Faires, 2011), pueden ser escritas como:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

(5.2-5)

$$k_1 = hf(t_i, y_i) \tag{5.2-6}$$

$$k_2 = hf(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{1}{2}k_1) \tag{5.2-7}$$

$$k_3 = hf(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{1}{2}k_2) \tag{5.2-8}$$

$$k_4 = hf(t_{i+1}, y_i + k_3) \tag{5.2-9}$$

En el presente proyecto se deben solucionar las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes de los modelos cinéticos (ver capítulo 6), evaluados respecto de la conversión como función de la temperatura.

$$\frac{dX}{dT} = \frac{W}{F} r(X, T), \quad \text{con} \quad X(T_0) = X_0 \quad (5.2-10)$$

Donde X es la conversión de CO, T es la temperatura de reacción, W es la masa de catalizador, F es el flujo molar y r es la función de velocidad de reacción en términos de la conversión y temperatura.

Con el fin de resolver las EDOs que se derivan de la expresión 5.2-10 se usará la subrutina ode45 que utiliza el método de Runge-Kutta de 4° orden (RK4) y el método de Dormand-Prince para minimizar el error local, dentro del software GNU Octave®.

5.3 Algoritmo de Levenberg-Marquardt

El algoritmo de Levenberg-Marquardt es un método numérico desarrollado por Kenneth Levenberg y Donald Marquardt durante la década de 1960. se utilizaba para resolver problemas de ajuste de curvas no lineales, como la minimización de la suma de los cuadrados de las diferencias entre una función objetivo y un modelo matemático. El algoritmo combina la eficiencia del método de Gauss-Newton con lo robusto del método de gradiente descendente. La idea es ajustar un parámetro de regulación para controlar la dirección de búsqueda en cada iteración, de tal forma que se pueda evitar el sobreajuste y la divergencia. La elección del parámetro de regulación λ es crucial para el éxito del algoritmo. Si λ es demasiado pequeño, el algoritmo se comporta como el método de Gauss-Newton y puede sufrir problemas de divergencia. Si λ es demasiado grande, el algoritmo se comporta como el método de gradiente descendente y puede ser demasiado lento en la convergencia (Press et al., 2007). Los pasos del algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) se muestran en la Figura 5.3-1. La función objetivo del presente proyecto se muestra en la ecuación 5.3-1.

$$f_{obj}(X) = \sum (X_{exp} - X_{est})^2 \quad (5.3-1)$$

Donde X_{exp} y X_{est} son las conversiones experimentales y las conversiones estimadas respectivamente. Con el fin de implementar el algoritmo LM sobre la función objetivo antes descrita se utilizan la subrutina fminunc para encontrar los valores de las constantes que minimizan la función objetivo, bajo la opción ‘levenberg-marquardt’ establecida por la subrutina optimset contenidas en el paquete Optim del software GNU Octave© y con ello estimar los parámetros de las cinéticas correspondientes, ajustando a los datos experimentales de diferentes estados estacionarios (EEs) de la Tabla 5.3-1 para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, tomados de Germani and Schuurman, (2006).

Tabla 5.3-1. Datos de conversión vs temperatura para LTWGS con $P_{CO} = 0.1$ bar, $P_{H_2O} = 0.2$ bar, $P_{H_2} = 0.3$ bar, $P_{CO_2} = 0.1$ bar, $W/F = 85.78$ kg_{cat} s/mol. (Germani and Schuurman, 2006).

EEs	1	2	3	4	5	6	7	8
X_{CO}	11.3	18.6	37.8	66.4	84	83.2	79.6	75.8
T (°C)	200	220	240	260	280	300	320	340



Figura 5.3-1. Diagrama del algoritmo Levenberg-Marquardt (Press et al., 2007).

Siguiendo la misma metodología descrita en el párrafo anterior, es posible ajustar los mejores modelos (candidatos) a los datos experimentales que se muestran en la Tabla 5.3-2 para un rango más amplio de temperaturas con el catalizador 1 wt% Pt/CeO₂.

Tabla 5.3-2. Datos de conversión vs temperatura para LTWGS con $P_{CO} = 0.03$ atm, $P_{H_2O} = 0.26$ atm, $P_{H_2} = 0.3$ atm, $P_{CO_2} = 0$ atm. (Ribeiro et al., 2011).

EEs	1	2	3	4	5	6	7
X_{CO}	5	16.4	32.7	57.5	84.2	88.3	85.3
T (°C)	200	250	275	300	350	400	450

5.4 Estimación de los intervalos de confianza

Mediante el método de *bootstrapping* se realiza un remuestreo, esto se logra utilizando un generador aleatorio de números como la función randi de GNU Octave© con la que es posible obtener los nuevos puntos a los que se les llama muestras de arranque (*bootstrap samples*) los cuales son un subconjunto de los datos originales (ver Tabla 5.3-1), de manera que algunos puntos del conjunto original se repetirán cero, una, dos o más veces (Efron, 1979). Con las nuevas muestras se procede a estimar mediante el algoritmo LM (ver sección anterior) nuevos valores para cada parámetro del modelo evaluado, y el proceso de *bootstrapping* y estimación por LM se repite mil veces hasta obtener un conjunto de valores para cada parámetro, la media aritmética del conjunto se denomina valor central o nominal, este valor es representativo mas no el real, por ello, es necesario el cálculo de los intervalos de confianza, el cual es un rango de datos en donde es posible encontrar el valor del parámetro, con cierto porcentaje de confianza, típicamente 95%. Los intervalos de confianza para cada parámetro de los modelos ajustados, se determinarán a partir de la siguiente ecuación (Burnham et al., 2002).

$$\mu_{IC95\%} = P_{nom} \pm z\sigma_{es} \quad (5.4-1)$$

Donde $\mu_{IC95\%}$ es el intervalo con un 95% de confianza, P_{nom} es el valor nominal de un parámetro cualquiera del modelo que se esté evaluando, z es un factor asociado a la distribución normal de los valores del parámetro que depende del porcentaje de confianza que se requiera, $z = 1.96$ para 95% de confianza (Burnham et al., 2002), y σ_{es} es la desviación estándar del parámetro. Tanto la media aritmética como la desviación estándar se determinan a partir del tratamiento de los datos en una hoja de cálculo. El límite inferior y superior del intervalo se calcula mediante la expresión 5.5-1, al restar o sumar P_{nom} con el producto de $z\sigma_{es}$, respectivamente.

5.5 Determinación de la bondad del ajuste (R^2 , $AICc$ y w_{AICc})

Cada modelo ajustado mediante el algoritmo LM, será capaz de predecir con cierta precisión el comportamiento cinético de la LTWGS, esto dependerá de la información que logre capturar el modelo respecto de los datos experimentales y con base en el mecanismo del que se deriva. Estadísticamente es posible determinar la bondad del ajuste mediante ciertas *medidas* cuya magnitud refleja cierta propiedad del ajuste.

En el presente proyecto se utilizará el coeficiente de determinación ajustado R^2 y el criterio de información de Akaike (AIC), el primero de ellos, determina la precisión estadística del ajuste, con valores cercanos a 1 el ajuste será más preciso que con valores bajos o cercanos a 0, por su parte, el AIC predice la cantidad de información que pierde o que no captura un modelo respecto de la realidad de un proceso cualquiera, en este caso, de una reacción química. A valores altos del AIC el modelo pierde mucha información, por lo tanto, un buen modelo será aquel cuya pérdida de información sea menor, es decir, que su AIC sea pequeño (Akaike, 1974; Spiess and Neumeyer, 2010).

$$R^2 = 1 - \frac{SSR/(N-P_{Fit})}{SST/(N-1)} \quad (5.5-1)$$

$$SSR = \sum_{i=1}^n (X_{exp,i} - X_{est,i})^2 \quad (5.5-2)$$

$$SST = \sum_{i=1}^n (X_{exp,i} - X_{prom})^2 \quad (5.5-3)$$

El coeficiente de determinación ajustado (R^2) se determina a partir de la expresión 5.5-1 (Spiess and Neumeyer, 2010), donde N es el número de datos experimentales, P_{Fit} es el número de parámetros del modelo, SSR es la suma residual de cuadrados, SST es la suma de cuadrados totales, X es la conversión de CO y los subíndices *exp*, *est*, y *prom* significan “experimental”, “estimada” y “promedio de las experimentales”, respectivamente.

Por su parte el criterio de información de Akaike (AIC) que permite predecir la bondad del ajuste mientras penaliza la complejidad innecesaria del modelo, es determinado mediante la expresión 5.5-4 de acuerdo a Akaike, (1974).

$$AIC = 2P_{Fit} - 2\ln(L) \quad (5.5-4)$$

$$\ln(L) = -\frac{N}{2}\ln(2\pi) - \frac{N}{2}\ln\left(\frac{SSR}{N}\right) - \frac{N}{2} \quad (5.5-5)$$

Siendo $\ln(L)$ el logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud representada en la ecuación 5.5-5, definida de acuerdo a lo presentado por Burnham et al., (2002), el término $2\ln(L)$ cuantifica la bondad del ajuste mientras que $2P_{Fit}$ es el término de penalización.

El AIC tiene cierta limitación para reflejar la bondad de un ajuste cuando el número de observaciones (datos experimentales) es pequeño, en el caso de los datos presentados por Germani and Schuurman, (2006) el número de datos de conversión de CO es igual a 8, por lo tanto, es necesario utilizar una variación del AIC que corrija esta limitante, dicha variación se muestra en la expresión 5.5-6 (Burnham et al., 2002; Spiess and Neumeyer, 2010).

$$AICc = AIC + \frac{2P_{Fit}(P_{Fit}+1)}{N-P_{Fit}-1} \quad (5.5-6)$$

Donde $AICc$ es el criterio de información de Akaike corregido, el cual será utilizado para calcular los pesos de los modelos de Akaike (Akaike weights) con el fin de ponderar la probabilidad de que el modelo evaluado sea el mejor para representar la situación de las observaciones consideradas (Burnham et al., 2002).

$$w_{AICc,m} = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\Delta AICc)}{\sum_{m=1}^M \exp(-\frac{1}{2}\Delta AICc_m)} \quad (5.5-7)$$

En la expresión 5.5-7, $w_{AICc,m}$ es el peso de cada modelo, $\Delta AICc_m$ es la diferencia del $AICc$ de cada modelo en comparación con el modelo que tiene el menor $AICc$, m es el número de modelo y M el número total de modelos a comparar.

Capítulo 6: Modelos cinéticos

In calli ixcahuicopa

“Those who can imagine anything,
can create the impossible”
(Alan Turing)

“Aquellos que pueden imaginar cualquier cosa,
pueden crear lo imposible”
(Alan Turing)

6.1 Modelos tipo ley de potencias y Eley-Rideal

Los modelos de ley de potencias se utilizan en catálisis heterogénea con el fin de evaluar la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos. Estos modelos asumen que la velocidad de reacción es proporcional a una potencia de las concentraciones de los reactivos, y esta potencia se determina experimentalmente a partir de los datos de cinética de reacción como lo han hecho los autores que se muestran en la Tabla 6.1-1 con las cinéticas que proponen.

Tabla 6.1-1. Cinéticas tipo ley de potencias (LP) y Eley-Rideal (ER) para la reacción LTWGS

ID	Catalizador	Modelo / Observaciones
LP1		<i>Referencia:</i> (Grenoble, 1981)
	Pt/SiO ₂	$r = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b$ $a=-0.08\pm0.05, b=0.69\pm0.08, k=A \exp(-Ea/RT), A=1.18\times10^5, Ea=19.1\pm0.8 \text{ kcal/mol @ } 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (6.1-1)
LP2		<i>Referencia:</i> (Phatak et al., 2007)
	Pt/Al ₂ O ₃	$r = k C_{CO}^a C_{CO_2}^b C_{H_2}^c C_{H_2O}^d (1 - \beta)$ $a=-0.06, b=-0.09, c=-0.44, d=1.0, k=A \exp(-Ea/RT), A= ---, Ea=68 \text{ kJ/mol @ } 225\text{-}285 \text{ }^\circ\text{C}$ (6.1-2)

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

Continuación Tabla 6.1-1. Cinéticas tipo ley de potencias (LP) y Eley-Rideal (ER) para la reacción LTWGS

ID	Catalizador	Modelo / Observaciones
LP3		Referencia: (Kalamaras et al., 2009)
	Pt/TiO ₂	$r = k P_{CO}^a P_{CO_2}^b P_{H_2}^c P_{H_2O}^d (1 - \beta)$ $a=0.5, b=0.0, c=-0.7, d=1.0, k=A \exp(-Ea/RT), A= 0.31, Ea=10.8 \text{ kcal/mol @ } 210-270 \text{ }^\circ\text{C}$ (6.1-3)
LP4		Referencia: (Phatak et al., 2007)
	Pt/CeO ₂	$r = k C_{CO}^a C_{CO_2}^b C_{H_2}^c C_{H_2O}^d (1 - \beta)$ $a=-0.03, b=-0.09, c=-0.38, d=0.44, k=A \exp(-Ea/RT), A= ---, Ea=75 \text{ kJ/mol @ } 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (6.1-4)
ER1		Referencia: (Ayastuy et al., 2005)
	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	$r = \frac{k P_{CO} P_{H_2O}}{1 + k_1 P_{H_2O}}$ $k=A \exp(-Ea/RT), \ln A= 18.47, Ea=66.9 \text{ kJ/mol @ } 180-217 \text{ }^\circ\text{C}$ (6.1-6)

r: velocidad de reacción

k: Constante de velocidad de reacción

a, b, c, d: Orden de reacción de cada especie

P_i: Presión parcial de la especie *i*

β : término de reversibilidad $\frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}}$

Como es posible apreciar en la Tabla 6.1-1, de forma general la velocidad de reacción de acuerdo a las cinéticas de ley de potencias puede ser descrita a partir de la siguiente ecuación:

$$r = k C_{CO}^a C_{CO_2}^b C_{H_2}^c C_{H_2O}^d (1 - \beta) \quad (6.1-5)$$

En la Tabla anterior es posible apreciar un modelo cinético tipo Eley-Rideal, esta cinética parte de un mecanismo donde el agua se adsorbe sobre el óxido de cobre y el monóxido de carbono en la fase gaseosa interacciona con el H₂O_s generando hidrógeno gaseoso y CO₂s que se desorbe en el último paso de la reacción. Este modelo se presenta con el único fin de mostrar la variedad de cinéticas reportadas para la reacción LTWGS, debido a que no se han encontrado otras cinéticas de este tipo que cumplan con los criterios del Capítulo 5.

Como se mencionó en las secciones 3.5 y 5.1.1 se han seleccionado mecanismos y modelos para metales nobles soportados en PROs con especial énfasis en aquellos reportados para catalizadores de

Pt/CeO₂, de manera que, el modelo **LP4** es la única cinética que se simulará de acuerdo a la metodología descrita en las secciones 5.2 y 5.3, con fines comparativos respecto del resto de modelos que se evaluarán.

6.2 Modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

En la Tabla 6.2-1 se muestran diversas cinéticas tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, tanto aquellas reportadas en la literatura, como las que se han derivado en el presente trabajo (ver Sección 5.1) las cuales están marcadas con las letras **MD** (modelo derivado), en ambos casos se cumple en su mayoría con los criterios establecidos en la Sección 5.1.1 del capítulo anterior, en el cual también se detalló el porqué de las excepciones que se observan al inicio de la Tabla.

Tabla 6.2-1. Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la reacción LTWGS

ID	Catalizador	Modelo / Observaciones
LH1		Referencia: (Amadeo y Laborde, 1995)
	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	$r = \frac{kP_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2O}P_{H_2O}+K_{CO_2}P_{CO_2}+K_{H_2}P_{H_2})^2} \quad (6.2-1)$ En donde $k = 0.92\exp(-454.3/T)$, $K_{CO} = 2.2\exp(101.5/T)$, $K_{H_2O} = 0.4\exp(158.3/T)$, $K_{CO_2} = 0.0047\exp(2737.9/T)$ y $K_{H_2} = 0.05\exp(1596.1/T)$.
LH2		Referencia: (Criscuoli et al., 2000)
	Catalizador de baja temperatura	$r = \frac{kK_{CO}K_{H_2O}(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}})}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2O}P_{H_2O}+K_{CO_2}P_{CO_2})^2} \left(\frac{\rho_{cat}}{60}\right) \quad (6.2-2)$ En donde $k = \exp[-29364/(1.987T) + 40.32/1.987]$, $K_{CO} = \exp[3064/(1.987T) - 6.74/1.987]$, $K_{H_2O} = \exp[-6216/(1.987T) + 12.77/1.987]$, $K_{CO_2} = \exp[12542/(1.987T) - 18.45/1.987]$.
LH3*		Referencia: (Ding y Chan, 2008)
	Pt/Al ₂ O ₃	$r = \frac{k(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}})}{(1+K_{CO}P_{CO}+K_{H_2O}P_{H_2O}+K_{CO_2}P_{CO_2}+K_{H_2}P_{H_2})^2} \quad (6.2-3)$ En donde $k = 748.824/\text{bar mol/kg}_{cat} \text{ s}$, $K_{CO} = 2.222 \text{ bar}^{-1}$, $K_{H_2O} = 2.006 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, $K_{CO_2} = 0.036 \text{ bar}^{-1}$, $K_{H_2} = 2.197 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$.
LH4		Referencia: (Sun et al., 2005)
	Metales preciosos	$r = \frac{kP_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{(1+K_1P_{CO})(1+K_2P_{H_2})} \quad (6.2-4)$ En donde $k = [9 \times 10^7 \text{ mol/m}^3 \text{ atm}^2 \text{ s}][\exp(-44 \text{ kJ/mol} / RT)]$, $K_1 = A_1 \exp(-\Delta H_1/RT)$, $A_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$, $\Delta H_1 = -46 \text{ kJ/mol}$, $K_2 = A_2 \exp(-\Delta H_2/RT)$, $A_2 = 43 \text{ atm}^{-1}$, $\Delta H_2 = 11 \text{ kJ/mol}$.

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

Continuación Tabla 6.2-1. Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la reacción LTWGS

ID	Catalizador	Modelo / Observaciones
LH5a LH5b (MD)		Referencia: --- $r = \frac{kP_{H_2O}(1-\beta)}{1+K_1^{-1}K_3^{-1}P_{CO}^{-1}P_{CO_2}} \quad (6.2-5a)$ Derivado a partir del mecanismo MR5, mediante la aproximación del pseudoequilibrio, suponiendo como paso limitante la expresión 3.1-21.
	Pt/CeO ₂ (a) Pt/TiO ₂ (a,b)	$r = \frac{kK_1K_2P_{CO}P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}(1-\beta)}{[1+K_1P_{CO}][1+(K_2P_{H_2O}/P_{H_2})]} \quad (6.2-5b)$ Derivado a partir del mecanismo MR5, mediante la aproximación del pseudoequilibrio, suponiendo como paso limitante la expresión 3.1-22.
LH6a LH6b (MD)		Referencia: --- $r = \frac{kP_{H_2O}(1-\frac{P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}})}{(1+K_A P_{CO_2} P_{CO}^{-1} P_{H_2}^{0.5} + K_B P_{CO_2} P_{CO}^{-1} + K_C P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (6.2-6a)$ En donde $K_A = (1/K_1 K_3 K_4^{0.5} K_5)$, $K_B = (1/K_1 K_5)$ y $K_C = (1/K_4^{0.5})$. El modelo fue derivado a partir del mecanismo MR7, mediante la aproximación del pseudoequilibrio, tomando como paso limitante la expresión 3.1-30. Ver desarrollo completo en la Sección A.2 del apéndice A.
	Pt/TiO ₂ (a) Pt/CeO ₂ (b)	$r = \frac{kK_1K_2K_3K_4P_{CO}P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}(1-\beta)}{(1+K_1P_{CO})(1+K_2K_3K_4P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}+K_2K_4^{0.5}P_{H_2O}P_{H_2}^{-0.5}+K_4^{-0.5}P_{H_2}^{0.5})} \quad (6.2-6b)$ Derivado a partir del mecanismo MR7, mediante la aproximación del pseudoequilibrio, en este modelo se ha supuesto como paso limitante a la expresión 3.1-33. Ver desarrollo completo en la Sección A.3 del apéndice A.
LH7 (MD)		Referencia: --- $r = \frac{kK_1K_2K_3K_4P_{CO}P_{H_2O}(1-\frac{P_{H_2}^{0.5}P_{CO_2}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}})}{(1+K_2P_{CO}+K_6^{-0.5}P_{H_2}^{0.5})(1+K_1K_3^2K_6P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}+K_1K_3K_6^{0.5}P_{H_2O}P_{H_2}^{-0.5})} \quad (6.2-7)$ Modelo derivado a partir del mecanismo MF2, mediante la aproximación del pseudoequilibrio con la expresión 3.2-9 como paso limitante. Ver desarrollo completo en la Sección A.5 del apéndice A.
LH8		Referencia: (Germani y Schuurman, 2006)
	Pt/CeO ₂	$r = \frac{kK_{CO}K_{H_2O}P_{CO}P_{H_2O}(1-\beta)}{(1+K_{CO}P_{CO}+\sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2(1+\sqrt{K_{H_2O}P_{H_2O}}+K_{CO_2}P_{CO_2})} \quad (6.2-8)$ Modelo correspondiente al mecanismo MC1, derivado por los autores tomando como paso limitante la expresión 3.2-14.

Continuación Tabla 6.2-1. Cinética tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la reacción LTWGS

ID	Catalizador	Modelo / Observaciones
LH9 (MD)		Referencia: ---
	Pt/Al ₂ O ₃	$r = \frac{k K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} (1 - \beta)}{\left(1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{H_2O} + \frac{K_8^{0.5} K_6^{0.5} K_3 K_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}^{0.5}}{K_8^{0.5} K_6^{0.5}} + \dots \right.}$ $\left. \dots + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}}{K_8} + \frac{P_{CO_2}}{K_7} \right)^2} \quad (6.2-9)$ Derivado a partir del mecanismo MC2, mediante la aproximación del pseudoequilibrio, en este modelo se ha supuesto como paso limitante a la expresión 4.2-21. Ver desarrollo completo en la Sección A.5 del apéndice A.

MD: Modelo derivado de mecanismos reportados en la literatura

β : término de reversibilidad $\frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}}$

* Modelo para HTWGS

El catalizador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃ que se usa en la industria desde hace décadas, ha sido sumamente estudiado en diferentes aspectos relacionados con la WGS a baja temperatura, se ha analizado por ejemplo su actividad variando la cantidad de cada componente, el papel que desempeñan cada uno de los óxidos presentes en el catalizador, así como el mecanismo o mecanismos presentes durante la reacción, lo que lleva al análisis del modelo cinético involucrado. Amadeo and Laborde, (1995) propusieron un modelo tipo LHHW simple (**LH1**) que contempla la adsorción de las cuatro especies involucradas y donde el paso limitante es la reacción superficial, como ya se ha explicado en secciones anteriores, el catalizador comercial tiene un carácter monofuncional que se ve reflejado en la expresión 6.2-1, las constantes de adsorción calculadas a partir de la información presentada en la Tabla 6.2-1 a 453 K (temperatura de reacción utilizada por los autores), son: $K_{CO} = 2.75$, $K_{H_2O} = 0.57$, $K_{CO_2} = 1.98$ y $K_{H_2} = 1.69$, estos valores sugieren que la afinidad por la superficie catalítica del CO, CO₂ e H₂ es mayor comparada con el agua, lo que podría tener implicaciones en la formación de productos no deseados durante el transcurso de la reacción (ver secciones 2.2.1 y 2.2.2).

El modelo **LH2** fue reportado por Criscuoli et al., (2000) quienes utilizaron dicha cinética para validar sus datos experimentales realizados en un reactor de membrana de Pd con 9.64 g de lo que ellos llaman *un catalizador de baja temperatura* (sin especificar cuál), en un rango de temperaturas de 588 a

612 K. El modelo cinético válido para las condiciones dichas anteriormente, describe la adsorción de las moléculas de CO, H₂O y CO₂, mientras que el hidrógeno pasa a la fase gaseosa inmediatamente en cuanto se genera sin quedar adsorbido en la superficie del catalizador, el paso limitante parece ser la reacción superficial monofuncional entre el agua y el monóxido de carbono, además la cinética utiliza el factor ($\rho_{cat}/60$) para obtener una velocidad de reacción en unidades de mol/cm³ s. Las constantes de adsorción de las especies a 588 K (315 °C) son $K_{CO} = 0.46 \text{ atm}^{-1}$, $K_{H_2O} = 3.02 \text{ atm}^{-1}$ y $K_{CO_2} = 4.26 \text{ atm}^{-1}$ lo que sugiere que la molécula que se adsorbe mayormente es el CO₂ mientras que el CO es la que menor afinidad tiene por la superficie del catalizador.

El modelo **LH3** es en muchos aspectos similar al **LH2** que se comentó anteriormente, ambos modelos son monofuncionales y el paso limitante es la reacción superficial entre el CO y el H₂O, la diferencia más notable entre ambos, es que en el **LH3**, el H₂ al formarse queda adsorbido en los sitios activos del catalizador y luego se desorbe en un paso subsecuente, mientras que en el **LH2** el hidrógeno se genera y pasa a formar parte de la fase gaseosa inmediatamente como ya se había mencionado anteriormente. Esta diferencia puede deberse a diversos factores como las condiciones de operación o el catalizador utilizado, el **LH3** está reportado para un rango de temperaturas de 873 a 973 K (HTWGS) y para Pt/Al₂O₃, el cual es un catalizador conocido por sus altas actividades (ver Sección 2.1.3.2) y por su carácter monofuncional (en concordancia con el modelo). Ding and Chan, (2008) reportan los valores de $K_{CO} = 2.222 \text{ bar}^{-1}$, $K_{H_2O} = 2.006 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, $K_{CO_2} = 0.036 \text{ bar}^{-1}$ y $K_{H_2} = 2.197 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, si se supone $1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$, es posible comparar casi directamente los valores de ambos modelos (**LH2** y **LH3**), entonces pareciera que el CO es más afín al Pt que al catalizador utilizado por Criscuoli et al., (2000) mientras que el agua y el CO₂ pudieran ser menos afines de modo que el dióxido de carbono y el hidrógeno se desorben con mayor facilidad, promoviendo la actividad de la WGS.

A partir del modelo **LH4** hasta el **LH8**, las cinéticas cumplen estrictamente con los criterios establecidos en la Sección 5.1.1. El modelo **LH4** está reportado para diversos metales preciosos (MP) soportados en PROs, como ya se ha discutido anteriormente, este tipo de catalizadores tienen un carácter bifuncional, lo cual se ve reflejado en el modelo matemático de la velocidad de reacción. El denominador del modelo cinético reportado por Sun et al., (2005), se compone por dos binomios, el izquierdo ($1+K_1P_{CO}$) representa la adsorción del CO en sitios metálicos, mientras el derecho ($1+K_2P_{H_2}$) describe el equilibrio de adsorción-desorción del H₂ en la superficie del soporte. Según explican los autores, el

proceso catalítico sobre el que se basa la cinética, parte de la adsorción del agua en el soporte, la cual se disocia en H_{ads} a la vez que oxida el soporte, mientras el H₂ se desorbe, el oxígeno atómico migra hacia el metal y reacciona con el CO para formar CO₂ el cual es desorbido como producto de la oxidación, de manera que el modelo es representado como las reacciones de dos especies adsorbidas H_{ads} y CO_{ads} en sitios diferentes, donde el paso limitante es la reacción superficial. Los valores de las constantes a 240 °C ($K_1 = 48.28 \text{ atm}^{-1}$ y $K_2 = 3.26 \text{ atm}^{-1}$) indican la alta adsorción del CO y la poca afinidad del H₂ por la superficie del catalizador, lo que favorece la actividad catalítica en concordancia con los resultados obtenidos por los autores.

Un aspecto importante a considerar es la posibilidad de encontrar un mismo mecanismo reportado y validado para diferentes sistemas catalíticos, pero que a su vez, se deriven en modelos cinéticos particulares para cada catalizador, esto se debe entre otros factores a las diferentes naturalezas de las superficies catalíticas, por lo que, a pesar de que los pasos elementales pudieran ser los mismos, las velocidades con las que estos ocurren serían diferentes en cada caso, por lo tanto, el paso limitante también sería distinto, lo cual conduciría como ya se mencionó, a modelos cinéticos diferentes. Este es el caso del **LH5** y **LH6** que se dividen en los modelos a y b dependiendo del catalizador utilizado y por ende de la etapa controlante que los gobierna. Las ecuaciones que se muestran con el identificador (ID) **LH5** se han derivado para este proyecto a partir del mecanismo **MR5** siguiendo la metodología descrita en la Sección 5.1, de dicho mecanismo se han obtenido dos cinéticas diferentes. El modelo **LH5a** se derivó utilizando el paso 3.1.21 ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_s$) como etapa controlante de la reacción global de acuerdo a los trabajos de Gorte and Zhao, (2005) y Kalamaras et al., (2011), los primeros refieren que la reoxidación de la ceria es la limitante de la reacción y los segundos, mencionan que el rompimiento de los enlaces O-H en la superficie vacante de oxígeno del soporte debe ser considerada como la etapa controlante para catalizadores de Pt/CeO₂ en la reacción LTWGS. Este modelo contiene en su denominador la resistencia a la formación del CO₂ como se observa en la expresión 6.2-10.

$$1 + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_1 K_3 P_{\text{CO}}} \quad (6.2-10)$$

Donde K_1 es la constante de equilibrio de adsorción del CO y K_3 es la constante de equilibrio de la reacción superficial en la interfaz metal-soporte, entre el CO adsorbido en el metal y el oxígeno lábil

del soporte, por lo tanto, la formación de CO₂ está limitada por la adsorción del CO y la presencia de oxígeno en la interfaz.

$$\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \quad (6.2-11)$$

El modelo **LH5a** al igual que muchos de los modelos que se discutirán más adelante, contiene la variable β , la cual está definida en la expresión 6.2-11 y es referida en la literatura como *término de reversibilidad*, este es una medida de la aproximación al equilibrio y contiene la constante de equilibrio de reacción global K_{eq} .

Por su parte, el modelo **LH5b** que se derivó del mismo mecanismo, es matemáticamente diferente respecto del **LH5a**, esto se debe a la diferencia en el catalizador utilizado, pues si bien, para catalizadores de Pt/TiO₂ se ha reportado la activación del agua como paso limitante (el mismo que para el **LH5a**), autores como Vignatti et al. (2010) mencionan que el mecanismo y/o la etapa controlante es diferente entre ambos catalizadores (Pt/CeO₂ y Pt/TiO₂), por ello, en este trabajo se ha supuesto la oxidación del CO y la reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ (CO_{ad} + O_s ⇌ CO₂ + s + m), como paso controlante (ver Ec. 3.1-22). El carácter bifuncional del modelo se observa claramente en el denominador del modelo **LH5b**, en donde es posible ver que el CO se adsorbe sobre sitios diferentes (metálicos) a los utilizados para la activación del agua y generación de H₂ (vacantes de oxígeno en el soporte), como se muestra en las expresiones 6.2-12 y 6.2-13 respectivamente.

$$1 + K_1 P_{CO} \quad (6.2-12)$$

$$1 + \frac{K_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (6.2-13)$$

Donde K_1 es la constante de equilibrio de adsorción del CO y K_2 representa el equilibrio de formación de hidrógeno gaseoso por descomposición del agua. Esta cinética depende también del término de reversibilidad β el cual se explicó anteriormente (ver Ec. 6.2-11).

De manera similar a lo realizado con el par de modelos anteriores, la cinética **LH6** se ha dividido en dos modelos, el **a** y el **b**, la ecuación 6.2-6a (**LH6a**) se derivó utilizando la activación del agua (H₂O

+ 2s $\rightleftharpoons$ OHs + Hs) como etapa controlante cuando se tiene como catalizador al Pt/TiO₂ (Vignatti et al., 2010). Por otra parte, el **LH6b** (ver Ec. 6.2-6b) se derivó bajo la suposición de que para catalizadores de Pt/CeO₂, la reacción superficial en la interfaz metal-soporte del CO con oxígeno lábil es el paso lento y por lo tanto, el que gobierna la reacción global.

En los modelos **LH6** se puede observar que la formación del hidrógeno gaseoso se da a partir de la interacción de dos H_{ads}. En el **LH6a**, esto afecta directamente al término de reversibilidad que se había visto con anterioridad en otros modelos, pues ahora se tiene un término análogo a β pero que tiene una forma ligeramente diferente como se muestra en la expresión 6.2-14.

$$\beta' = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \quad (6.2-14)$$

En este mismo modelo, derivado del mecanismo **MR7** para Pt/TiO₂ se ha optado por cuestiones de practicidad el englobar las constantes que se muestran en las siguientes expresiones:

$$K_A = \frac{1}{K_1 K_3 K_4^{0.5} K_5} \quad (6.2-15)$$

$$K_B = \frac{1}{K_1 K_5} \quad (6.2-16)$$

$$K_C = \frac{1}{K_4} \quad (6.2-17)$$

Donde K_1 es la constante de equilibrio de adsorción del CO, K_3 representa el equilibrio en la disociación del OH en O_{ads} y H_{ads}, K_4 es el equilibrio de formación de H₂ y K_5 es el equilibrio de la reacción superficial entre CO_{ads} y O_{ads}, por su parte, K_A representa la resistencia en la disociación del OH, K_B la resistencia a la formación del CO₂ que depende de la adsorción del CO en el metal y la disponibilidad de oxígeno lábil en la interfaz del lado del soporte, finalmente K_C muestra la resistencia a la formación de H₂. La bifuncionalidad del modelo **LH6a** parece esconderse debido a que la activación del agua (paso limitante) se da enteramente sobre sitios del soporte, mientras en la cinética **LH6b** se muestra a simple vista, puesto que la oxidación del CO, que es la etapa controlante, se da en la interfaz entre sitios del metal y del soporte. Este modelo al igual que el anterior depende de las constantes K_1 , K_3 y K_4 que ya se explicaron con anterioridad, sin embargo, a diferencia del modelo **a**, el **b** no depende de

K_5 pero sí de K_2 que es la constante de equilibrio de adsorción/disociación del agua. El paréntesis de la izquierda en el denominador del modelo representa el equilibrio de adsorción del CO en sitios metálicos, mientras el paréntesis de la derecha muestra los equilibrios de formación de O_{ads} , H_{ads} y el equilibrio de generación H_2 visto de izquierda a derecha en la ecuación 6.2-6b.

Los modelos **LH4**, **LH5** y **LH6** se derivaron de mecanismos regenerativos o redox, por otro lado, a partir del **LH7** al **LH9** los modelos parten de mecanismos asociativos, el primero de estos, es decir, el modelo cinético **LH7**, contiene el mismo término de reversibilidad modificado β' que el modelo **LH6a** (ver Ec. 6.2-18), debido a que en ambos la formación de H_2 se da mediante la reacción superficial de dos H_{ads} . Este modelo es uno de los más complejos junto con el **LH9** que se discutirá más adelante. El **LH7** se deriva del mecanismo **MF2** reportado por Kalamaras et al., (2011), la complejidad del modelo radica en la adsorción del formiato ($HCOO$) tanto en sitios del metal como del soporte en la interfaz entre ambos, el equilibrio de la formación/adsorción dual (metal-soporte) del $HCOO$ es la fuerza motriz de la WGS a baja temperatura de acuerdo a este modelo y se ve reflejada en el numerador de la ecuación 6.2-7. En el denominador se observa el carácter bifuncional de la descomposición del formiato (paso controlante), el paréntesis izquierdo muestra los fenómenos superficiales del metal y el derecho los del soporte. En las expresiones 6.2-18 y 6.2-19 se observan el equilibrio de adsorción del CO y la resistencia a la formación de H_{ads} en el metal respectivamente.

$$K_2 P_{CO} \quad (6.2-18)$$

$$K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5} \quad (6.2-19)$$

Donde K_2 es la constante de equilibrio de adsorción del monóxido de carbono y K_6 la constante de equilibrio de reacción superficial entre hidrógenos atómicos. Por otra parte, en el paréntesis derecho (soporte) se observan los equilibrios de formación de oxígeno atómico (ver Ec. 6.2-20) y del OH_{ads} (ver Ec. 6.2-21) que dependen uno del otro como se observa en los pasos elementales del mecanismo **MF2** que se muestran en la Tabla 3.2-1.

$$K_1 K_3^2 K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \quad (6.2-20)$$

$$K_1 K_3 K_6^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} \quad (6.2-21)$$

En las expresiones anteriores, K_1 es la constante de equilibrio de adsorción disociativa del agua, K_3 es la constante de equilibrio de disociación del OH en H_{ads} y O_{ads} , el primero en el metal y el segundo en el soporte. El modelo además contiene a K_4 que es la constante de equilibrio de reacción superficial entre el CO_{ads} y OH_{ads} para generar el HCOO.

En el mecanismo **LH8** correspondiente al mecanismo asociativo tipo carboxilo **MC1**, fue reportado por Germani and Schuurman, (2006) quienes validaron el modelo mediante el ajuste a datos experimentales para la WGS en un rango de temperaturas de 200 a 400 °C para catalizadores de Pt/CeO₂/Al₂O₃, en donde la alúmina ayuda en la dispersión de las fases. El modelo se basa en que la reacción entre el carboxilo adsorbido en el metal y el OH adsorbido en el soporte, es el paso que gobierna la reacción (etapa controlante). Su carácter bifuncional se muestra en los términos en paréntesis del denominador, los equilibrios de adsorción del CO (K_{CO}) y de reacción para la formación H₂ (K_{H_2}) se observan en la expresión 6.2-22, que corresponde a los fenómenos superficiales del metal (paréntesis izquierdo del modelo).

$$(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2 \quad (6.2-22)$$

Donde la raíz en el equilibrio de adsorción de hidrógeno, refleja la interacción entre dos H_{ads} para la formación H₂ gaseoso, mientras que el cuadrado del trinomio indica la presencia de dos sitios activos (similares) en el catalizador en los que se realiza la reacción superficial. Por otra parte el paréntesis derecho del denominador que corresponde a los fenómenos de superficie del soporte (ver Ec. 6.2-23) contiene los equilibrios de adsorción disociativa del agua en el soporte (K_{H_2O}), lo cual se muestra en el modelo con la raíz cuadrada de dicho término, y el equilibrio de reacción para la formación CO₂ en la fase gas.

$$1 + \sqrt{K_{H_2O}P_{H_2O}} + K_{CO_2}P_{CO_2} \quad (6.2-23)$$

Este modelo, al igual que varios de los que se han analizado anteriormente en esta misma sección, contiene el termino de reversibilidad β que se muestra en la expresión 6.2-11. Respecto de las constantes de equilibrio reportadas por los autores, donde $K_{CO} = 94.4 \text{ bar}^{-1}$, $K_{H_2O} = 12.2 \text{ bar}^{-1}$, $K_{CO_2} = 2.4 \text{ bar}^{-1}$ y

$K_{H_2} = 462 \text{ bar}^{-1}$, es posible notar que la formación H_2 se ve favorecida con el mayor valor en su constante debido que las K_i de adsorción de CO y H₂O necesarias para la formación del carboxilo, son altas.

El último modelo reportado en la Tabla 6.2-1 es el **LH9**, este modelo resulta sumamente complejo pues se deriva del mecanismo **MC2** reportado por Grabow et al., (2008) el cual consta de nueve pasos elementales de los cuales dos de ellos compiten entre sí por la generación del dióxido de carbono (ver Sección 3.4), sea, por la descomposición directa del carboxilo en CO_{2ads} e H_{ads} (ver Ec. 3.2-21) o mediante la interacción del COOH con un grupo OH que produce CO_{2ads} y regenera agua adsorbida en el catalizador como se muestra en la expresión 3.2-22 del capítulo 3. Debido a que ambas etapas tienen una contribución significativa a la velocidad de reacción global de acuerdo con los autores, se han utilizado todos los pasos para la derivación de la cinética, siendo la antes mencionada descomposición directa del carboxilo el paso limitante. Este modelo depende del término de reversibilidad β que se muestra en la expresión 6.2-11, además de los términos de equilibrio de adsorción del CO ($K_1 P_{CO}$), del agua ($K_2 P_{H_2O}$) y de formación del OH_{ads} a partir de la disociación del H₂O (Ec. 6.2-24), así como las resistencias a la formación de hidrógeno atómico (Ec. 6.2-25), la resistencia a la generación del carboxilo (COOH) que depende del CO_{ads} y del OH_{ads} disponibles en la superficie catalítica como se muestra en la expresión 6.2-26.

$$\frac{K_8^{0.5} K_6^{0.5} K_3 K_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (6.2-24)$$

$$\frac{P_{H_2O}^{0.5}}{K_8^{0.5} K_6^{0.5}} \quad (6.2-25)$$

$$\frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (6.2-26)$$

Finalmente, el modelo también depende de las resistencias a la formación del H₂ (P_{H_2}/K_8) y del CO₂ (P_{CO_2}/K_7).

Capítulo 7: Estimación de parámetros, ajuste y simulación de cinéticas

In calli ixcahuicopa

“Je considère la Nature comme un vaste laboratoire de chimie
dans lequel se forment des compositions et des
décompositions de toutes espèces”
(Antoine Baumé)

“Yo considero la Naturaleza como un vasto laboratorio
químico en donde se forman toda clase de
composiciones y descomposiciones”
(Antoine Baumé)

7.1 Análisis del sentido fisicoquímico y estadístico del ajuste de modelos

De acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 5, se han realizado los ajustes de los modelos cinéticos **LP4**, **LH5a**, **LH5b**, **LH6a**, **LH6b**, **LH7** y **LH8** a los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006) (ver Sección 5.3), para la reacción LTWGS con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂. Los ajustes se realizaron mediante la estimación de los parámetros asociados a cada modelo a partir del algoritmo de Levenberg-Marquardt y resolviendo las ecuaciones diferenciales por el método de Runge-Kutta de 4° orden, con los valores obtenidos de las constantes.

A continuación, en las tablas siguientes se presentan cada uno de los modelos cinéticos mencionados en el párrafo anterior, en función de la temperatura de reacción con sus parámetros estimados, así como su coeficiente de determinación ajustado (R^2), el mecanismo y el paso limitante que se utilizó para la derivación del modelo.

Tabla 7.1-1. Ajuste del modelo LH5a en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH5a

$$r = \frac{127 \exp\left(-\frac{51}{RT}\right) P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{\left(1 + \frac{P_{CO_2}}{11865 \exp\left(\frac{21}{RT}\right) P_{CO}}\right)} \quad (7.1-1)$$

Paso limitante: Activación del agua (Ec. 3.1-21)

r (mol/kg_{cat} s)

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.97543$

Mecanismo: MR5

Criterio de información de Akaike corregido: $AICc = 58.6974$

Redox

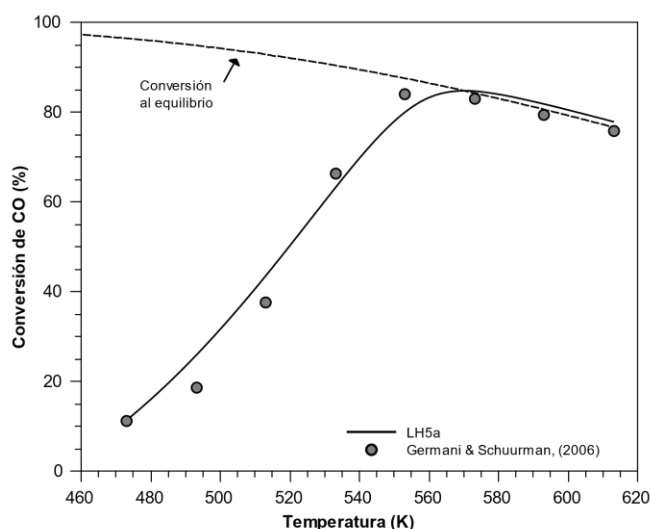


Figura 7.1-1. Ajuste del modelo LH5a respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

El modelo **LH5a** se deriva del mecanismo **MR5** (ver capítulo 3), considerando la activación del agua para la formación de H₂ en la fase gaseosa (ver Ec. 3.1-21), como la etapa controlante de reacción, tal como se describe comúnmente en la literatura (Gorte and Zhao, 2005; Kalamaras et al., 2011). La cinética resultante que se observa en la expresión 7.1-1 de la Tabla 7.1-1 contiene el término cinético (ver Ec. 7.1-2), así como las constantes de equilibrio de adsorción de CO (K_1) y de reacción entre el CO adsorbido en el metal y oxígeno lábil en el soporte (K_3).

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm}) = 127 \pm 67(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm}) \exp\left(-\frac{51 \pm 4(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-2)$$

La constante cinética del modelo **LH5a** al igual que la del resto de los modelos que se analizarán más adelante, está definida de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. En la expresión anterior, es posible notar que el valor nominal de la energía de activación corresponde a 51 kJ/mol lo que es comparable con lo reportado en trabajos como el de Bunluesin et al., (1998), quienes estiman una energía de activación de 11 ± 1 kcal/mol (46.02 ± 4.18 kJ/mol) para catalizadores de Pt/CeO₂. El valor estimado en este trabajo es ligeramente mayor, sin embargo, se debe tomar en cuenta dos factores, lo primero es que debe observarse que los intervalos de confianza tanto del estimado como el reportado en la literatura son conjuntos que se traslapan entre ellos, por lo tanto el valor real de la energía de activación podría estar en cualquiera de los dos intervalos o en la intersección de estos, el segundo factor a considerar es que el pequeño incremento en el valor podría deberse a la cantidad de Pt en el catalizador, para el valor estimado, se tiene una carga de 0.79 wt% del metal, mientras que en el de la literatura (Bunluesin et al., 1998) se menciona que se tienen 5×10^{15} átomos de Pt/cm².

Por su parte, el valor del factor preexponencial en la expresión 7.1-2 es difícilmente comparable con datos reportados, debido que este parámetro depende de la naturaleza del modelo mismo, para modelos sencillos tipo ley de potencias es posible tener diferentes formas del factor preexponencial que depende de los ordenes de reacción de las especies involucradas, en modelos más complejos como los LHHW o ER, dependerá directamente de la forma de la ecuación de velocidad, lo que a su vez depende de la naturaleza del mecanismo y del paso limitante de reacción. Debido a que A , está relacionado con el número de colisiones o interacciones entre reactivos, es posible decir, para el caso particular del modelo **LH5a** que se tiene una frecuencia de interacciones moderadas con un amplio intervalo de confianza, y con un valor nominal medido por unidad de masa de catalizador y por unidad de presión.

$$K_1(\text{atm}^{-1}) = 113 \pm 0.007(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{6 \pm 0.06(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-3)$$

La constante K_1 que corresponde a la adsorción del CO en la superficie del Pt, depende de su propio factor preexponencial medido en atm⁻¹ y de la energía libre de Gibbs, esta última tiene un valor de -6 kJ/mol lo que significa que la adsorción del monóxido de carbono es un proceso espontáneo, con una frecuencia de moderada a alta ($A_1 = 113 \text{ atm}^{-1}$), en comparación con el factor preexponencial para el

mismo paso de adsorción de CO en metales nobles reportados por Sun et al., (2005), con un valor de 2.2 atm⁻¹.

$$K_3(\text{atm}^{-1}) = 105 \pm 0.008(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{15 \pm 0.06(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-4)$$

El equilibrio de reacción entre CO adsorbido en el metal y el oxígeno en el soporte está representado mediante la constante K_3 (ver Ec. 7.1-4), en la literatura no existen datos reportados para este paso elemental en particular, por lo tanto, no es posible compararlo de la misma forma que la constante de equilibrio anterior. K_3 tiene un $\Delta G = -15$ kJ/mol, siendo un valor negativo implica que la reacción superficial es espontánea, de manera que, ambas etapas elementales del mecanismo **MR5** se dan espontáneamente, por su parte, el factor preexponencial de ambas constantes, tienen el mismo orden de magnitud y valores cercanos.

Respecto al equilibrio, el modelo a diferencia de los datos experimentales lo alcanza aproximadamente a una temperatura de 568 K, y posteriormente los sobrepasa ligeramente como se muestra en la Figura 7.1-1, esta tendencia continúa a temperaturas mayores, lo que indica que no es capaz de reproducir con suficiente precisión el equilibrio de reacción.

Estadísticamente el modelo **LH5a** presenta un ajuste pobre, debido a que su coeficiente de determinación ajustado R^2 es de 0.97543. La curva de ajuste que se observa en la Figura 7.1-1, no presenta una tendencia tan cercana a los datos experimentales a temperaturas entre los 490 a 550 K, como si lo hacen otros modelos, lo que se discutirá más adelante, aunado a esto, el modelo sobrepasa las observaciones en el equilibrio como ya se mencionó en el párrafo anterior. El valor del criterio de información de Akaike corregido ($AICc$) para el modelo, puede observarse en la Tabla 7.1-1, sin embargo, a diferencia del coeficiente de determinación (R^2) en donde a valores cercanos a 1 el ajuste es mejor, el valor del $AICc$ por si solo no refleja nada, este siempre debe ser comparado con los $AICc$ de otros modelos, bajo las mismas observaciones, por lo tanto, el análisis comparativo de esta medida de la bondad de ajuste, se realizará más adelante en esta misma sección.

Tabla 7.1-2. Ajuste del modelo LH5b en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH5b

$$r = \frac{1207500 \exp\left(\frac{-28}{RT}\right) P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{(1 + 115 \exp\left(\frac{6}{RT}\right) P_{CO}) (1 + 105 \exp\left(\frac{25}{RT}\right) P_{H_2O} P_{H_2}^{-1})} \quad (7.1-5)$$

Paso limitante: Rxn superficial de CO + O para formar CO_{2(g)} (Ec 3.1-22) r (mol/kg_{cat} s)

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.98764$

Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = 53.2055$

Mecanismo: MR5
Redox

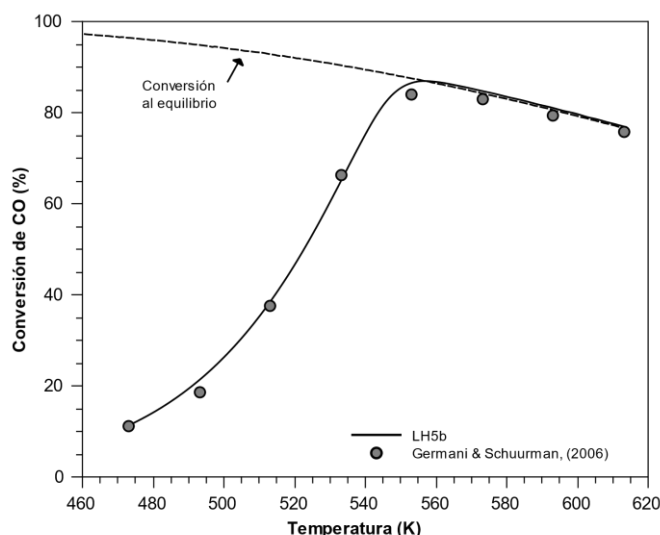


Figura 7.1-2. Ajuste del modelo LH5b respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

En la Tabla 7.1-2 se encuentra la información correspondiente al ajuste del modelo **LH5b**, el cual, a pesar de haberse derivado respecto del mismo mecanismo **MR5** que el modelo anterior, se supuso la reacción superficial entre CO en el metal y oxígeno en el soporte como paso controlante de la reacción, lo que se ve reflejado en la ecuación de velocidad que se muestra en la expresión 7.1-5 en función de la temperatura de reacción. Este modelo refleja con mayor claridad el carácter bifuncional de la reacción pues el término entre paréntesis del lado derecho en el denominador, hace referencia a los fenómenos superficiales en el metal (adsorción de CO), mientras el término izquierdo, refleja lo que ocurre en la superficie del soporte (activación del agua y generación de H₂).

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s}) = 100 \pm 0.17(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s}) \exp\left(-\frac{58 \pm 2.8(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-6)$$

La constante cinética del modelo **LH5b**, tiene un valor ligeramente mayor al modelo anterior (**LH5a**), pero sigue estando dentro del mismo orden de magnitud y sigue siendo comparable con datos en la literatura (Bunluesin et al., 1998), la pequeña diferencia en la energía de activación entre un modelo y otro se puede atribuir a (i) que el modelo difiere en su forma debido al paso controlante supuesto para cada uno, y (ii) a la diferencia en el ajuste, lo que se discutirá más adelante. Entonces la barrera energética que se debe vencer para la activación de la reacción es mayor en el **LH5b** que en el **LH5a**. El factor preexponencial es en magnitud, similar al modelo anterior, sin embargo, no se puede omitir el hecho de que tienen unidades diferentes, y por lo tanto, aunque ambos están relacionados con la frecuencia de interacciones entre reactivos, el significado fisicoquímico no es exactamente el mismo.

$$K_1(\text{atm}^{-1}) = 115 \pm 0.12(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{6 \pm 2.5(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-7)$$

El cambio en la energía libre de Gibbs para el equilibrio de adsorción del CO en el Pt tiene el mismo valor nominal que el modelo **LH5a** pues ambos están derivados del mismo mecanismo y, por lo tanto, su ΔG coincide, sin embargo, su error es diferente, 0.06 del **LH5a** y 2.5 kJ/mol para el **LH5b**, por lo que este último modelo tiene un intervalo de 95% de confianza más amplio que el primero. Respecto al factor preexponencial que se muestra en la expresión 7.1-7 su valor nominal es solo dos unidades mayor que el del primer modelo discutido, (115 y 113) respectivamente, lo que significa que ambos ajustes son consistentes.

$$K_2(\text{atm}^{-1}) = 105 \pm 0.01(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{25 \pm 0.02(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-8)$$

La constante K_2 corresponde al equilibrio de activación del agua donde el oxígeno del H₂O queda ocupando una vacante en la interfaz metal-soporte del lado de la ceria, derivado de la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺. Su energía libre de Gibbs, es aún más negativa que la constante K_1 lo que no solo indica que K_2 también es espontánea, sino que se da con mayor facilidad, esto se verá reflejado en el valor final de K_2 , lo que se analiza en la Sección 7.1.2-1.

El desplazamiento del equilibrio está definido al igual que en la mayoría de modelos por $1 - \beta$ (uno menos el término de reversibilidad), en este sentido, el modelo alcanza el equilibrio a 556 K de

temperatura de reacción y a diferencia del **LH5a**, el modelo cinético **LH5b** se mantiene en la curva de equilibrio a temperaturas mayores.

El coeficiente de determinación ajustado (R^2) del modelo **LH5b** tiene un valor de 0.98764 (ver Tabla 7.1-2), esto significa un mejor ajuste estadístico que el del modelo anterior, lo cual responde a los valores cercanos entre la curva del modelo y los datos experimentales de conversión vs temperatura de la Figura 7.1-2. El valor del $AICc$ es de 53.2055 lo que en comparación con el $AICc$ del primer modelo (58.6974) tiene un ligera, pero menor pérdida de información, por lo que, en contraste con lo reportado por Gorte and Zhao, (2005) y Kalamaras et al., (2011), la oxidación del CO parece ser un mejor candidato como paso limitante de reacción cuando se usa el mecanismo **MR5** para describir la reacción LTWGS con catalizadores de Pt/CeO₂, sin embargo, la diferencia entre ambos $AICc$ es muy reducida, por lo que se requiere de otros indicadores (estadísticos, teóricos y/o experimentales) para asegurar lo anterior.

Tabla 7.1-3. Ajuste del modelo LH6a en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH6a	
$r = \frac{150 \exp\left(\frac{-52}{RT}\right) P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{\left(1 + \frac{2.9 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-176}{RT}\right) P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{P_{CO}} + \frac{\exp\left(\frac{-86}{RT}\right) P_{CO_2}}{20800 P_{CO}} + 6.7 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-40}{RT}\right) P_{H_2}^{0.5}\right)^2}$	
Paso limitante: Adsorción disociativa del agua (Ec. 3.1-30)	r (mol/kg _{cat} s)
Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.89064$	Mecanismo: MR7
Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = -78.6897$	Redox con OH

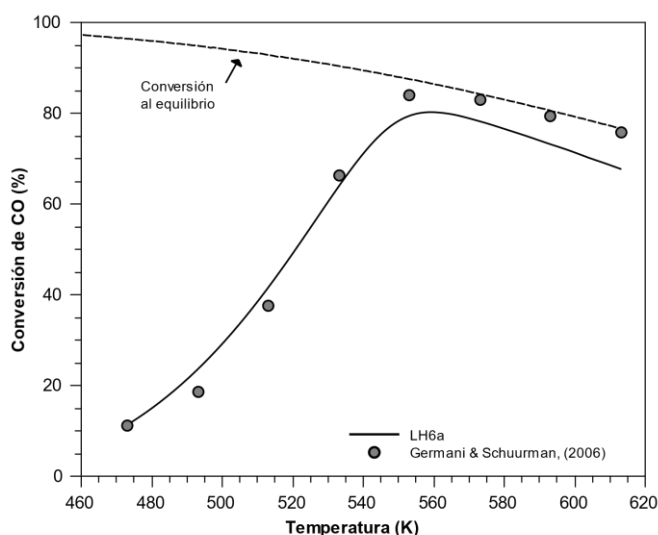


Figura 7.1-3. Ajuste del modelo LH6a respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

En la Tabla 7.1-3, se muestra el condensado de información relacionada al ajuste del modelo **LH6a** a las observaciones de Germani and Schuurman, (2006) para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂. La ecuación de velocidad que resulta de la derivación del mecanismo **MR7** cuando se asume la adsorción disociativa del agua en la superficie del soporte como paso limitante, se muestra en la expresión 7.1-3, este modelo, tiene uno de los peores ajustes como se observa en la Figura 7.1-3, su coeficiente de determinación ajustado ($R^2 = 0.89064$) también refleja lo anteriormente dicho, sin embargo, el valor de su criterio de información de Akaike corregido (AIC_c) es mucho menor al de los dos modelos anteriores derivados del mecanismo **MR5**, pese a que los modelos **LH5a** y **LH5b** tienen valores más altos en su R^2 . La posible explicación, es que la simpleza del conjunto mecanismo/modelo(s) (**MR5/LH5a** y **LH5b**) no permite capturar información necesaria del proceso, mientras que el **LH6b** tiene una mayor

penalización debido a la mayor cantidad de parámetros, y por lo tanto su *AICc* debería ser mayor, este mecanismo/modelo pierde menos información respecto de las observaciones de la LTWGS.

El equilibrio de reacción no está adecuadamente representado por este modelo, pues como se observa en la Figura 7.1-3, la línea del modelo, no alcanza la curva de conversión al equilibrio, y su tendencia sugiere que no lo alcanzará en ningún punto. A diferencia de la mayoría de los modelos, tanto los derivados en este proyecto (md) como los reportados en la literatura, el **LH6a** tiene una variación del término de reversibilidad β (término de aproximación al equilibrio) como se observa en la expresión 6.2-14 (β'), lo que provoca esa desviación del equilibrio, El análisis estadístico realizado en el párrafo anterior es importante, mas no suficiente para evaluar un modelo cinético. Por ello es importante considerar no solo los valores de los criterios estadísticos sino el sentido fisicoquímico del modelo, y cómo en este caso en particular, el modelo no refleja el comportamiento de la LTWGS en el equilibrio, puede ser considerado para descartarlo, sin embargo, aún falta un último criterio estadístico a evaluar al final de esta sección, por lo tanto, también se discutirá sobre el sentido fisicoquímico de sus parámetros.

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm}) = 150 \pm 0.06(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm})\exp\left(-\frac{52 \pm 2.2(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-10)$$

La constante cinética tiene valores cercanos a la energía de activación del primer y segundo modelo, esto sugiere que la barrera energética para la activación de la WGS podría estar aproximadamente entre estos valores. El factor preexponencial tiene un valor nominal poco mayor al modelo **LH5a** siendo del mismo orden de magnitud, y contra el cual se compara debido a que ambos tienen las mismas unidades, por lo tanto, la frecuencia de contacto entre reactivos será mayor en el **LH6a** que en **LH5a**, lo que debe verse reflejado en el valor de la k . Un análisis más detallado sobre la magnitud de la E_a , A y k se desarrolla en la Sección 7.1.2.

$$K_1(\text{atm}^{-1}) = 130 \pm 0.1(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{11 \pm 0.07(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-11)$$

$$K_3(\text{atm}^{-1}) = 110 \pm 0.12(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{50 \pm 0.11(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-12)$$

$$K_4(\text{atm}^{-1}) = 226 \pm 28(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{80 \pm 0.11(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-13)$$

$$K_5(\text{atm}^{-1}) = 160 \pm 0.1(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{75 \pm 0.12(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-14)$$

Los factores preexponenciales de las constantes de equilibrio tienen el mismo orden de magnitud, siendo A_4 el mayor, el cual también tiene el mayor error, y por ende, el intervalo de confianza más amplio de las cuatro constantes. Las energías libres de Gibbs sugieren que los cuatro pasos considerados en equilibrio, son espontáneos en presencia del catalizador de Pt/CeO₂. El sentido fisicoquímico de estos valores sugiere que la adsorción de hidrógeno (ΔG_4) procede con mayor facilidad que la adsorción del CO (ΔG_1), esto promueve la reversibilidad de la reacción lo que se ve reflejado en las conversiones menores respecto de los datos experimentales en el rango de temperaturas en los que debería alcanzar el equilibrio.

Tabla 7.1-4. Ajuste del modelo LH6b en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH6b

$$r = \frac{2.15 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{65}{RT}\right) P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{(1 + 130 \exp\left(\frac{8}{RT}\right) P_{CO}) \left(1 + \frac{1.27 \times 10^6 \exp\left(-\frac{14}{RT}\right) P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{990 \exp\left(-\frac{13}{RT}\right) P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}^{0.5}}{10 \exp\left(-\frac{25}{RT}\right)}\right)} \quad (7.1-15)$$

Paso limitante: Rxn superficial de CO + O para formar CO_{2(g)} (Ec. 3.1-33) r (mol/kg_{cat} s)

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.98780$

Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = -96.2328$

Mecanismo: MR7

Redox con OH

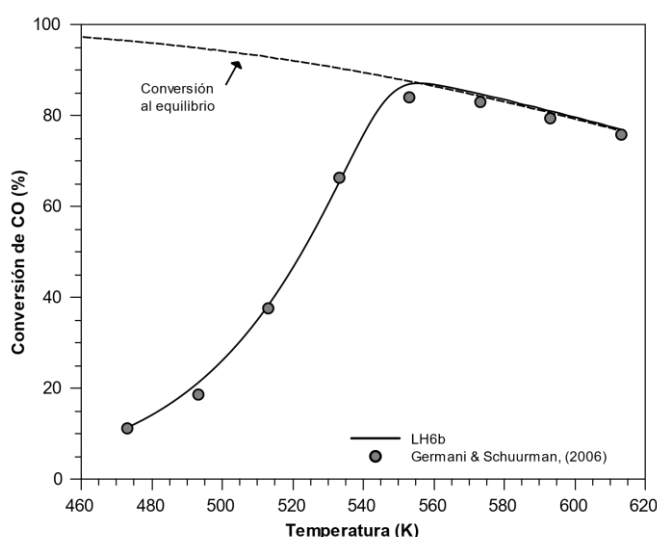


Figura 7.1-4. Ajuste del modelo LH6b respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

El modelo **LH6b** fue derivado del mismo mecanismo que el **LH6a**, la diferencia en la forma final de la cinética radica en el paso controlante utilizado, en el caso del modelo que se muestra en la expresión 7.1-15, la etapa lenta es la oxidación del monóxido de carbono adsorbido en el Pt lo que reduce el sitio en el soporte. Este modelo es *hasta el momento* el que mejor ajusta a los datos experimentales, teniendo la mayor R^2 y el menor AIC_c , esto indica que el mecanismo **MR7** tiene una baja pérdida de información respecto de las observaciones experimentales, lo que ya se había mostrado desde el análisis del modelo **LH6a**, sin embargo, una diferencia notable entre ambos modelos es que el **LH6b** sí es capaz de representar los datos en el equilibrio como puede observarse en la Figura 7.1-4, lo que en conjunto con los criterios estadísticos muestran que derivar el modelo suponiendo la oxidación de CO como paso

limitante, es una mejor opción que utilizar la adsorción disociativa como lo plantean Vignatti et al., (2010).

La constante cinética (Ec. 7.1-16) que depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, tiene un factor preexponencial del mismo orden de magnitud que el del modelo **LH5b**, siendo ambos comparables debido a sus unidades, el factor A del modelo **LH6b** es mayor que el del modelo anteriormente mencionado, por lo tanto, la frecuencia de interacciones entre reactivos también es mayor. La energía de activación al igual que el resto de los modelos ya analizados ronda entre 50 a 60 kJ/mol, por lo tanto el significado fisicoquímico es similar a lo ya descrito para los modelos anteriores.

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s}) = 130 \pm 0.11(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s})\exp\left(-\frac{59 \pm 2.2(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-16)$$

El modelo **LH6b** muestra el proceder bifuncional de la LTWGS, en el denominador, en el paréntesis izquierdo es posible observar los fenómenos superficiales en sitios metálicos (Ec. 7.1-17) y en el paréntesis derecho se muestran los del soporte (Ecs. 7.1-18 a 7.1-20), los cuales se analizan a continuación.

$$K_1(\text{atm}^{-1}) = 120 \pm 0.12(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{8 \pm 3(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-17)$$

El valor del ΔG de la adsorción de CO en el Pt, si bien no es igual al del modelo **LH6a**, con el cual comparte mecanismo (**MR7**), sí es muy similar, incluso si se observa el intervalo de confianza con el error que se presenta en la expresión 7.1-17, es posible que para ambos modelos el valor pudiera ser el mismo, o podría ser que la diferencia en el valor nominal se deba al mal ajuste del **LH6a** en contraste con el **LH6b**. Como ya se ha mencionado, el valor negativo de la energía libre de Gibbs muestra la espontaneidad de la adsorción de CO en el metal, al igual que la moderada facilidad con la que procede, sin olvidar que el factor preexponencial de la constante de adsorción K_1 es mayor a lo que reportan algunos autores como Sun et al., (2005), para superficies de metales nobles.

$$K_2(\text{atm}^{-1}) = 100 \pm 0.01(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{13 \pm 0.02(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-18)$$

$$K_3(\text{atm}^{-1}) = 130 \pm 0.02(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{23 \pm 0.02(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-19)$$

$$K_4(\text{atm}^{-1}) = 98 \pm 0.02(\text{atm}^{-1})\exp\left(-\frac{50 \pm 0.03(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-20)$$

En las expresiones 7.1-18 y 7.1-19, se aprecian los equilibrios de adsorción disociativa del agua y de disociación del OH en el soporte respectivamente, al tener ambos valores más negativos en su ΔG respecto de K_L , es posible afirmar que tanto la adsorción del agua como la oxidación del soporte mediante la disociación del OH son más espontáneas que la adsorción del CO en Pt. Al contrario que en el modelo **LH6a**, donde el cambio en la energía libre de Gibbs para el equilibrio de adsorción de hidrógeno era negativo, en el modelo **LH6b**, es positivo (ver Ec. 7.1-20), lo que refleja que la adsorción de H₂ en el soporte requiere un suministro de energía externo para favorecerlo, esto se puede observar en la Figura 7.1-4, donde el mayor efecto de la reversibilidad en la WGS ocurre pasados los 556 K (283 °C) donde la conversión comienza a bajar. Los factores preexponenciales para las constantes de equilibrio K_2 , K_3 y K_4 , tienen valores alrededor de las centenas, muy similares entre ellos, lo que indica frecuencias de contactos altas.

Debido a la baja pérdida de información, al buen ajuste y al adecuado sentido fisicoquímico de los parámetros de Arrhenius y Van't Hoff el modelo **LH6b** se postula como *uno de los candidatos* a representar la LTWGS con catalizadores de Pt/CeO₂. Más adelante en esta sección y en las secciones posteriores se terminará de definir si este modelo puede o no ser el candidato que se busca.

Tabla 7.1-5. Ajuste del modelo LH7 en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH7

$$r = \frac{2.93 \times 10^7 \exp\left(-\frac{79}{RT}\right) P_{CO} P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{(1 + 37 \exp\left(\frac{9}{RT}\right) P_{CO} + 0.24 \exp\left(-\frac{4}{RT}\right) P_{H_2}^{0.5}) \left(1 + \frac{34000 \exp\left(-\frac{62}{RT}\right) P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{825 \exp\left(-\frac{36}{RT}\right) P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}}\right)} \quad (7.1-21)$$

Paso limitante: Descomposición del formiato en CO₂(g) (Ec. 3.2-9)

r (mol/kg_{cat} s)

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.95469$

Mecanismo: MF2

Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = -65.2609$

Asociativo “formiato”

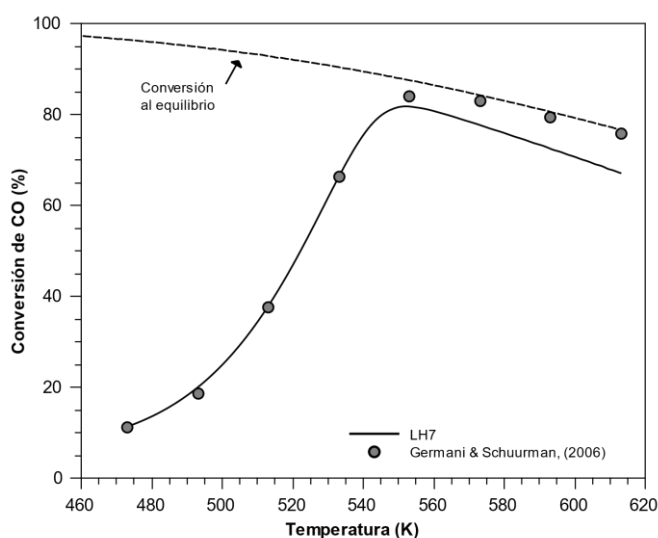


Figura 7.1-5. Ajuste del modelo LH7 respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

Hasta el momento se han analizado modelos pertenecientes a mecanismos tipo redox. Como se ha discutido en el capítulo 3, dichos mecanismos no son los únicos reportados, en la literatura existen otros cuya naturaleza muestra la formación de intermediarios que eventualmente dan origen a los productos de la WGS, este es el caso del modelo **LH7** (Ec. 7.1-21) derivado a partir del mecanismo **MF2** el cual supone la aparición de grupos formiatos (HCOO), cuya descomposición en CO₂, es el paso limitante de la reacción como se muestra en la Tabla 7.1-5.

El modelo **LH7** es incapaz de representar el equilibrio, en la Figura 7.1-5 se observa que la curva que representa al modelo derivado del mecanismo tipo formiato **MF2**, se queda por debajo de las observaciones en el equilibrio, y su tendencia indica que no será capaz de igualar la curva punteada a

ninguna temperatura, de manera que su coeficiente de determinación es uno de los más bajos junto con el del **LH6a**, el cuál presenta el mismo problema con el equilibrio de reacción, sin embargo, ambos modelos tienen valores de $AICc$ mucho menores comparados con el **LH5a** y **LH5b** que presentan mejores R^2 . Anteriormente durante el análisis del modelo **LH6a**, este fenómeno ya se había atribuido a que la simpleza de los modelos derivados del mecanismo **MR5** contribuye a la pérdida de información. Ahora es posible observar que tanto el **LH6a** y el **LH7** parten de mecanismos en los cuales se generan grupos OH, lo que se sospecha pudiera ser parte de la información necesaria para representar la WGS.

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm}) = 120 \pm 0.15(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm})\exp\left(-\frac{51 \pm 0.86(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-22)$$

Los valores del factor preexponencial y la energía de activación son coherentes con el resto de los modelos analizados anteriormente, sin embargo, las constantes de equilibrio de los pasos elementales del mecanismo **MF2** no presentan la misma consistencia.

$$K_1(\text{atm}^{-1}) = 20 \pm 0.49(\text{atm}^{-1})\exp\left(-\frac{10 \pm 1.2(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-23)$$

$$K_2(\text{atm}^{-1}) = 37 \pm 0.6(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{9 \pm 3.6(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-24)$$

$$K_3(\text{atm}^{-1}) = 10 \pm 1.6(\text{atm}^{-1})\exp\left(-\frac{30 \pm 2(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-25)$$

$$K_4(\text{atm}^{-1}) = 33 \pm 0.56(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{3 \pm 0.86(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-26)$$

$$K_6(\text{atm}^{-1}) = 17 \pm 0.65(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{8 \pm 0.64(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-27)$$

Si bien, la constante de adsorción del CO (K_2) tiene un valor de ΔG negativo, la de adsorción de H₂O es positiva (Ec. 7.1-23), lo que, en conjunto al valor negativo de la energía libre de Gibbs de la constante K_6 (equilibrio de adsorción de hidrógeno), provoca conversiones menores en contraste con las observaciones experimentales (ver Figura 7.1-5) debido a que, de esta forma se favorece la reversibilidad de la reacción. Por su parte, el cambio en la energía de Gibbs de la disociación del OH que se muestra en la ecuación 7.1-25, es positivo (no espontaneo) por lo que limita la producción de H₂ entre mayor es la temperatura.

El modelo **LH7** no parece ser un buen candidato a representar la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, pese a que su *AICc* es muy bajo, su comportamiento carece de un sentido físico *correcto* frente a las observaciones experimentales.

Tabla 7.1-6. Ajuste del modelo LH8 en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LH8 derivado por Germani and Schuurman, (2006)

$$r = \frac{148830 \exp\left(-\frac{34}{RT}\right) P_{CO} P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{(1 + 30 \exp\left(\frac{7}{RT}\right) P_{CO} + 5.39 \exp\left(\frac{0.5}{RT}\right) P_{H_2}^{0.5})^2 (1 + 6 \exp\left(\frac{9.5}{RT}\right) P_{H_2O}^{0.5} + 6 \exp\left(-\frac{20}{RT}\right) P_{CO_2})} \quad (7.1-28)$$

Paso limitante: Rxn superficial entre el carboxilo y un OH (Ec. 3.2-14) r (mol/kg_{cat} s)

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.98896$

Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = -97.0327$

Mecanismo: MC1
Asociativo “carboxilo”

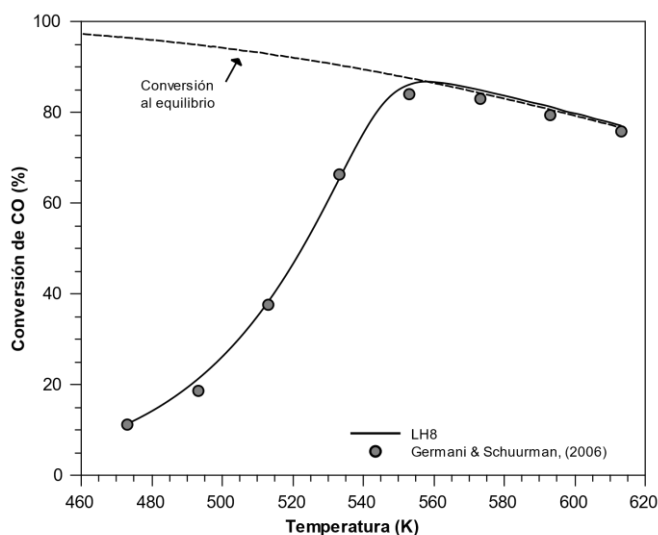


Figura 7.1-6. Ajuste del modelo LH8 respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

El último de los modelos que se derivan de un mecanismo complejo de reacción es el **LH8**, el cual se observa como función de la temperatura en la expresión 7.1-28, y muestra la bifuncionalidad del catalizador, siendo los términos entre paréntesis izquierdo y derecho del denominador los fenómenos de adsorción que se dan en el metal y en el soporte respectivamente. Este modelo a diferencia del resto de los que se han analizado y comprado hasta el momento, fue derivado a partir del mecanismo **MC1** (asociativo tipo carboxilo) por los mismos autores de los que se han tomado los datos experimentales. El paso limitante según los autores (Germani and Schuurman, 2006) es la reacción superficial entre el carboxilo en el metal y un OH en el soporte.

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s}) = 121 \pm 0.48(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ s}) \exp\left(-\frac{60 \pm 2(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-29)$$

La energía de activación es consistente con el resto de los modelos evaluados al igual que su factor preexponencial (ver Ec. 7.1-29), lo que significa que la actividad catalítica parece estar bien representada, más adelante en la Sección 7.2 se realizará un análisis más profundo respecto de la actividad del catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂ en la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura.

$$K_{CO}(\text{atm}^{-1}) = 30 \pm 2.4(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{7 \pm 4(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-30)$$

$$K_{H_2O}(\text{atm}^{-1}) = 41 \pm 1.3(\text{atm}^{-1})\exp\left(\frac{19 \pm 3.6(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-31)$$

Las constantes de adsorción de monóxido de carbono (Ec. 7.1-30) y agua (7.1-31), tienen valores de ΔG negativos, lo que indica la espontaneidad de ambos pasos elementales, es decir, el monóxido tiene una afinidad por la superficie del Pt, mientras que el agua se adsorbe con facilidad en el óxido de cerio, esto a su vez promueve la formación del carboxilo a través de la interacción de CO con grupos OH, similar a lo que ocurre en el modelo anterior (**LH7**) para la generación del formiato. La diferencia entre ambos modelos derivados de mecanismos asociativos, es el intermediario. Comparando las figuras 7.1-5 y 7.1-6, el modelo **LH8** ajusta mejor, esto es coherente con lo reportado por algunos autores como Grabow et al., (2008) quienes indican que en la superficies de Pt el intermediario responsable de la LTWGS es el carboxilo, lo cual ya se ha mencionado con anterioridad.

$$K_{H_2}(\text{atm}^{-1}) = 29 \pm 1.3(\text{atm}^{-1})\exp\left(-\frac{1.1 \pm 3.7(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-32)$$

$$K_{CO_2}(\text{atm}^{-1}) = 5.5 \pm 3(\text{atm}^{-1})\exp\left(-\frac{20 \pm 3.9(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-33)$$

Las constantes de adsorción del hidrógeno (7.1-32) y del dióxido de carbono (7.1-33) tienen cambios de energía libre de Gibbs positivos, como ya se ha discutido anteriormente con casos similares, estos valores indican que ambas adsorciones no se ven favorecidas y por lo tanto, se requiere de una fuente mayor de energía para que ocurran, lo que provoca que la reversibilidad de la reacción sea mayor a temperaturas más altas como se observa en los datos experimentales y en la curva que representa al modelo **LH8** en la Figura 7.1-6.

Los factores preexponenciales de todas las constantes de adsorción son entre uno a dos ordenes de magnitud menores que en el resto de los modelos, lo que indica una menor frecuencia. Esta diferencia se adjudica a que las interacciones entre reactivos, superficies e intermediarios no son de ninguna forma iguales entre modelos. El número de etapas elementales y su naturaleza impactan sobre los valores nominales estos parámetros.

El modelo **LH8**, supera el ajuste presentado por el modelo **LH6b**, con una R^2 ligeramente más cercano a uno, y con el menor criterio de información de Akaike corregido, lo que convierte a este modelo en el mejor estadísticamente hablando (ver Tabla 7.1-6). La buena calidad del ajuste presentada no es trivial, refleja la buena cantidad de información que logra capturar el modelo, y por ende su mecanismo respecto de los datos experimentales, lo que perfila a este conjunto mecanismo/modelo como otro posible candidato a representar la LTWGS.

Tabla 7.1-7. Ajuste del modelo LP4 en función de la temperatura de reacción.

Modelo: LP4 Ley de potencias

$$r = 111 \exp\left(-\frac{58}{RT}\right) P_{CO}^{-0.03} P_{H_2O}^{0.44} P_{H_2}^{-0.38} P_{CO_2}^{-0.09} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right) P_{CO} P_{H_2O}}\right) \quad (7.1-34)$$

Coefficiente de determinación ajustado: $R^2 = 0.98509$

r (mol/kg_{cat} s)

Criterio de información de Akaike corregido: $AIC_c = 59.7923$

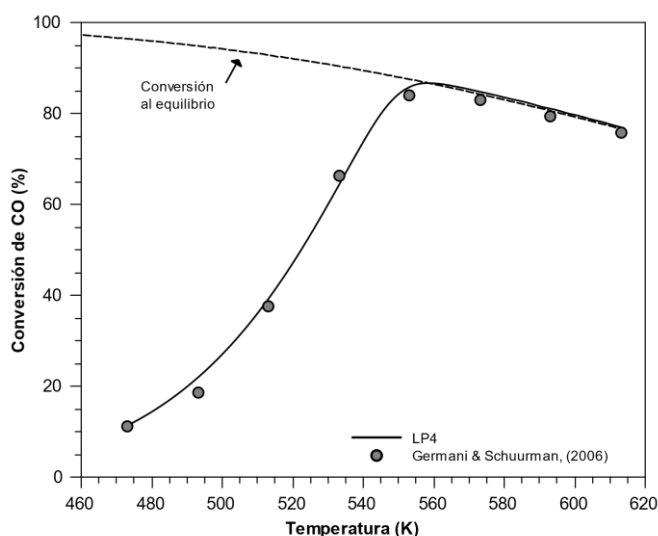


Figura 7.1-7. Ajuste del modelo LP4 respecto de los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

Como se mencionó en la Sección 5.1.1 el modelo **LP4** se eligió con fines comparativos, *a priori* se sabía que se tendría un buen ajuste, el cual podría servir de guía para comparar la tendencia del resto de modelos, sin embargo, a diferencia de lo que se pensó inicialmente, este modelo tipo ley de potencias, tiene un coeficiente de determinación ajustado R^2 ligeramente menor en comparación con los *mejores* modelos (**LH6b** y **LH8**). Por lo tanto, el fin de este modelo, será el de observar la diferencia entre un modelo empírico como este y el resto de las cinéticas derivadas de mecanismos de reacción.

Como es posible notar en la información presentada en la Tabla 7.1-7, el ajuste del modelo **LP4** es uno de los mejores, siendo su R^2 uno de los más altos, sin embargo, su AIC_c es el mayor de todos, lo que significa que es el modelo que más información pierde en comparación al resto de cinéticas, esto se atribuye a que este modelo no considera específicamente la naturaleza de las interacciones entre la superficie catalítica y las especies involucradas, como sí lo hacen los diversos mecanismo estudiados en la Sección 6.1.

$$k(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm}) = 111 \pm 0.11(\text{mol/kg}_{\text{cat}} \text{ satm})\exp\left(-\frac{58 \pm 2.6(\text{kJ/mol})}{RT}\right) \quad (7.1-34)$$

El modelo sí es capaz de absorber cierta información, mas no la necesaria como se discutió en el párrafo anterior. La energía de activación y el factor preexponencial de la expresión 7.1-34 son similares tomando en cuenta los intervalos de confianza, al resto de modelos. Los órdenes de reacción tomados de Phatak et al., (2007), indican según los autores, el efecto de incremento en la cobertura de la superficie del Pt con CO, el orden de reacción del CO₂ se atribuye a la baja interacción con la superficie, esto es congruente con lo discutido respecto del ΔG para la adsorción de CO₂ en algunos de los modelos anteriores. El orden negativo del H₂, se debe, a que el hidrógeno atómico es la especie dominante después de que el monóxido de carbono alcanza su saturación en el metal, promoviendo la reversibilidad de la reacción, de acuerdo a los autores.

El modelo **LP4** carece de una buena cantidad de información necesaria para explicar el proceder de la WGS con catalizadores de Pt/CeO₂, no puede considerarse como un modelo apropiado para explicar el mecanismo de la reacción, sin embargo, dado su buen ajuste, puede servir a otros propósitos como el comprar la actividad catalítica contra diferentes catalizadores.

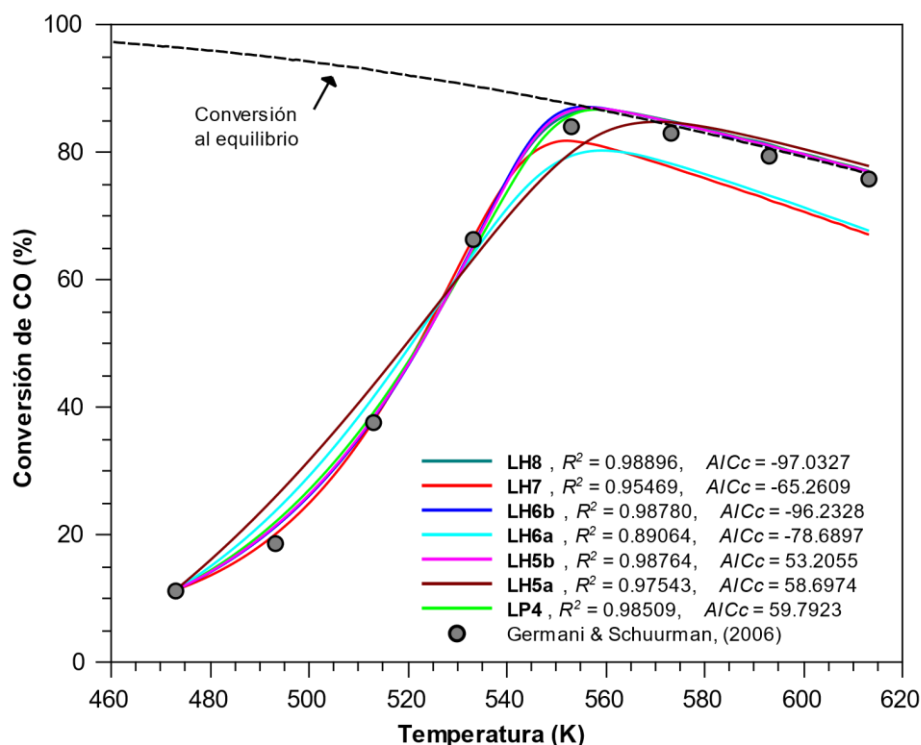


Figura 7.1-8. Ajustes de diversos modelos cinéticos para la LTWGS con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, a los datos experimentales de Germani and Schuurman, (2006).

A manera de resumen, en la Figura 7.1-8, se muestran los siete ajustes de los modelos derivados de mecanismos redox y asociativos, así como un modelo tipo ley de potencias. Estadísticamente es posible ordenar de *mejor* a *peor* los modelos discutidos anteriormente. Respecto de su coeficiente de determinación ajustado R^2 , de mayor a menor se tienen **LH8 > LH6b > LH5b > LP4 > LH5a > LH7 > LH6a**, en referencia a su criterio de información de Akiake corregido $AICc$ del menor al mayor el orden es **LH8 < LH6b < LH6a < LH7 < LH5b < LH5a < LP4**. Con la información presentada en las tablas anteriores, el análisis del sentido fisicoquímico y estadístico realizado, se identifican a los modelos **LH8** y **LH6b** como los posibles candidatos. Con el fin de terminar de discernir entre estos y el resto de cinéticas evaluadas, se utiliza el peso de la función (w_{AICc}), el cual se discutirá a continuación.

Tabla 7.1-8. Pesos de los modelos evaluados para la LTWGS.

Modelo / Descripción	Peso del modelo (w_{AICc})
LH5a Derivado del mecanismo MR5 (redox)	9.13×10^{-35}
LH5b Derivado del mecanismo MR5 (redox)	1.42×10^{-33}
LH6a Derivado del mecanismo MR7 (redox con OH)	6.22×10^{-5}
LH6b Derivado del mecanismo MR7 (redox con OH)	0.40
LH7 Derivado del mecanismo MF2 (Asociativo tipo formiato)	7.55×10^{-8}
LH8 Derivado del mecanismo MC1 (Asociativo tipo carboxilo)	0.59
LP4 No corresponde a ningún mecanismo	5.28×10^{-35}

El análisis que se ha realizado hasta el momento respecto de los coeficientes de determinación (R^2) y los valores del criterio de información de Akaike corregido ($AICc$), puede ser insuficiente para evaluar correctamente el ajuste de las cinéticas. El peso de los modelos (w_{AICc}), tiende a ser interpretado como una medida de la probabilidad de que un modelo pueda representar con mayor veracidad, un proceso real (Burnham et al., 2002), en este caso, la reacción de desplazamiento de gas de agua con catalizadores de Pt/CeO₂ en un rango de temperaturas bajas (473 – 613 K).

Los modelos **LH6b** y **LH8** que representan el carácter bifuncional de la reacción catalítica por las vías redox con grupos OH y asociativa tipo carboxilo (COOH) respectivamente, tienen los pesos más grandes, de manera que, es posible decir que las probabilidades de representar adecuadamente las observaciones realizadas por Germani and Schuurman, (2006) son de 40% para la cinética **LH6b** y de

aproximadamente 60% para la **LH8** (ver Tabla 7.1-8). El resto de los modelos se vuelven despreciables ya que sus probabilidades están por debajo del 0.007%.

Antes de poder asegurar que los modelos mencionados en el párrafo de arriba son los candidatos apropiados para la LTWGS con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, se analizarán tres elementos más, (i) la constante global de equilibrio de reacción K_{eq} , (ii) el término de reversibilidad β y (iii) el valor de las constantes de equilibrio de cada paso elemental K_n , y la constante de velocidad de reacción k estimadas a una temperatura en particular.

7.1.1 Constante de equilibrio K_{eq} y término de reversibilidad β

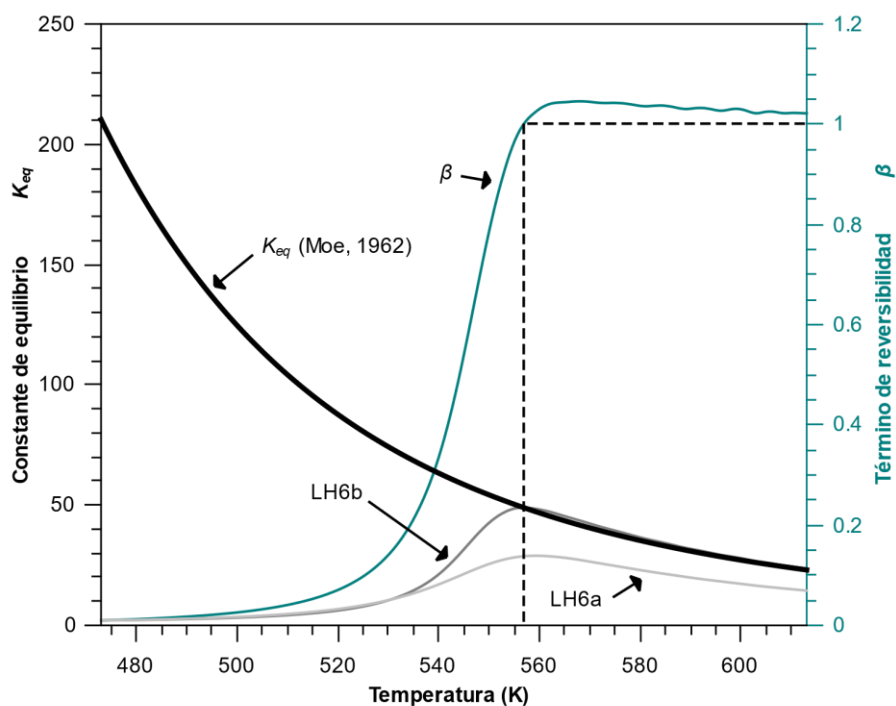


Figura 7.1.1-1. Comportamiento de la constante de equilibrio K_{eq} y el término de reversibilidad β respecto de la temperatura de reacción.

Como se mencionó en el capítulo 1, desde hace siete décadas se ha utilizado la expresión empírica 1.6-1 (Moe, 1962) que se muestra en la curva negra de la Figura 7.1.1-1 y que representa la constante global de equilibrio como función de la temperatura de reacción. Como ya se había comentado en la Sección 1.6 la WGS se ve limitada termodinámicamente a altas temperaturas, pues la constante de

equilibrio decrece y la reversibilidad de la reacción aumenta. Las curvas grises muestran el valor estimado de la constante de equilibrio de acuerdo a la definición de la ley de acción de masas para los modelos **LH6a** y **LH6b**, el primero de ellos no alcanza el equilibrio como ya se ha mencionado con anterioridad en este capítulo, mientras que el segundo lo alcanza a una temperatura aproximada de 557 K (284 °C). Se han elegido estos dos modelos pues se derivan de un mismo mecanismo lo que indica que la suposición adecuada de la etapa controlante puede repercutir en la representación precisa del equilibrio. El comportamiento del modelo **LH6b** en la Figura anterior, es el mismo para la mayoría de cinéticas incluyendo el modelo **LH8** (modelo más preciso), los valores de la constante de equilibrio y el término de reversibilidad son similares entre los modelos a excepción del **LH6a** y **LH7**, cuyos valores de K_{eq} (ley de acción de masas) nunca empatan con la función K_{eq} de Moe, (1962). El resto de las cinéticas representan con suficiente precisión el equilibrio de la reacción.

El término de reversibilidad β es también conocido como término de aproximación al equilibrio (Ayastuy et al., 2005), pues como es posible ver en la Figura 7.1.1-1, a valores de β cercanos a la unidad, la reacción se acerca al equilibrio hasta alcanzarlo completamente cuando su valor es 1, posterior a dicho valor la reacción permanece en equilibrio a la vez que se favorece la reversibilidad de la WGS. Entonces, a bajas temperaturas el valor de β es menor a 1, lo que indica que la reacción se desarrolla fuera del equilibrio y a valores mayores a la unidad la reversibilidad gobierna la reacción.

El análisis realizado arriba sobre la K_{eq} y β no es un factor determinante para discriminar entre cinéticas, pero muestra la congruencia entre los modelos (excluyendo al **LH6a** y **LH7**) y los datos experimentales mostrados en la sección anterior. La ley de acción de masas tiene una buena aproximación a la constante de equilibrio y el significado físico de β permite identificar cuando la WGS, independientemente del catalizador, está dominada por un sentido u otro de la reacción (hacia adelante o en reversa).

7.1.2 Pasos elementales, constantes de adsorción y reacción

La congruencia entre la información mostrada por los modelos respecto de las observaciones, es importante para identificar el proceder de la WGS al nivel del catalizador. En la sección anterior se realizó un análisis del equilibrio y la reversibilidad de la reacción y se probó que la mayoría de los modelos

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

cuentan con un sentido físico coherente respecto de ambos fenómenos. Al inicio del capítulo se analizaron los parámetros estimados mediante el algoritmo LM. Tradicionalmente en la literatura se discuten respecto de las constantes de adsorción y reacción, sin considerar la dependencia de la temperatura. En la Tabla 7.1.2-1 se muestran los valores de las constantes de equilibrio de cada paso elemental estimadas a 560 K (cerca del equilibrio) y se analizan a continuación con el fin de comparar su significado físico.

Tabla 7.1.2-1. Constantes K_n de los pasos elementales de cada modelo cinético, estimados a $T = 560$ K para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂.

Mecanismo		MR5		MR7		MF2	MC1
Modelo cinético		LH5a	LH5b	LH6a	LH6b	LH7	LH8
#	Paso elemental	Constante K (atm ⁻¹)					
1	$CO + m \rightleftharpoons COm$	410 ± 5	391 ± 108	1380 ± 23	634 ± 105	253 ± 54	127 ± 110
2	$H_2O + s \rightleftharpoons H_2 + Os$	(*)	22542 ± 83				
3	$COm + Os \rightleftharpoons CO_2 + s + m$	2629 ± 34	(*)	1.6 x 10 ⁹ ± 3.1 x 10 ⁵	(*)		
4	$H_2O + 2s \rightleftharpoons OHs + Hs$			(*)	1626 ± 5.5		
5	$OHs + s \rightleftharpoons Os + Hs$			(51 ± 1.2) x 10 ⁵	18074 ± 78		
6	$2Hs \rightleftharpoons H_2 + 2s$			(65 ± 8.3) x 10 ⁸	2.1 x 10 ⁻³ ± 1.2 x 10 ⁻⁵		
7	$H_2O + Os + s \rightleftharpoons 2OHs$					2.5 ± 1.09	
8	$OHs + m \rightleftharpoons Hm + Os$					(1.6 ± 9.9) x 10 ⁻²	
9	$COm + OHs \rightleftharpoons HCOOm, s$					66 ± 21	
10	$HCOOm, s \rightleftharpoons CO_2 + Hm + s$					(*)	
11	$2Hm \rightleftharpoons H_2 + 2m$					95 ± 26	23 ± 16
12	$H_2O + Os \rightleftharpoons (OH)_2s$						2354 ± 2946
13	$COm + (OH)_2s \rightleftharpoons COOHm + OHs$						---
14	$COOHm + OHs + m \rightleftharpoons 2Hm + OCO_2s$						(*)
15	$OCO_2s \rightleftharpoons CO_2 + Os$						6.1 x 10 ⁻² ± 0.11

(*) : Paso limitante.

■ : Pasos elementales comunes entre dos o más mecanismos.

■ : Pasos análogos en la formación de H₂, MR7 (formación en sitios de soporte), MF2 y MC1 (formación en sitios del metal).

■ : Pasos análogos en la interacción entre COM y OHs, para la formación del HCOO (formiato) o del COOH (carboxilo), en los mecanismos MF2 y MC1 respectivamente

De entre los modelos y mecanismos evaluados para la reacción LTWGS con el catalizador Pt/CeO₂ se describen 15 etapas o pasos elementales posibles que se muestran en la Tabla 7.1.2-1. La adsorción de CO en la superficie del Pt, es el único paso que forma parte todos los mecanismos, el valor nominal de esta etapa tiene un orden de magnitud de 10^3 para cualquiera de los modelos excluyendo al **LH6a** el cual es un caso particular, pues no es un modelo adecuado para la LTWGS de acuerdo a lo discutido en la Sección 7.1. El monóxido de carbono parece adsorberse mayormente en el metal si la reacción ocurre por las vías redox, que en las vías asociativas. La oxidación del CO con oxígeno lábil en la interfaz del lado del soporte (paso 3) es una etapa común en ambos mecanismos redox (**MR5** y **MR7**), los modelos **LH5a** y **LH6a** muestran valores grandes para esta etapa, lo que contrasta con el **LH5b** y **LH6b** los cuales la contemplan como paso controlante, teniendo mejores ajustes (ver tablas 7.1-4 y 7.1-6).

La Tabla anterior muestra dos pares de pasos análogos. En color azul se muestra la formación de hidrógeno, la cual, para los mecanismos asociativos (**MF2** y **MC1**) ocurre en sitios metálicos, mientras que en el mecanismo **MR7** se desarrolla en la superficie del soporte, omitiendo el modelo **LH6a**, el **LH6b** tiene un valor muy bajo en la constante de equilibrio de la etapa 6, comparado con los modelos **LH7** y **LH8** (análogo a la etapa 11), esto se atribuye a que el hidrógeno atómico tiene preferencia por los sitios activos del platino. El segundo par de pasos análogos en color añil muestran la interacción del monóxido de carbono con grupos OH, la etapa 9 corresponde a la generación del formiato (HCOO) y la etapa 13 a la formación del carboxilo (COOH) cuya constante no aparece en la cinética **LH8** debido a las suposiciones realizadas por los autores al derivar el modelo (Germani and Schuurman, 2006).

En términos generales las constantes de adsorción de CO y de H₂O son mayores a las de H₂, y al CO₂, este último es en varias ocasiones la etapa más lenta, esto significa que la proporción en la que se adsorben en el catalizador es H₂O > CO > H₂ > CO₂, por lo tanto, la reversibilidad se ve limitada a 560 K (287 °C).

Los modelos **LH8** y **LH6b** continúan presentando un buen sentido fisicoquímico en sus parámetros, salvo por la formación de hidrógeno en la superficie del soporte presentada por el modelo **LH6b**, lo que no tiene mucho sustento en la literatura. Siendo probable que este factor sea parte importante en la diferencia que ambos presentan en sus criterios de estadísticos.

Tabla 7.1.2-2. Parámetros cinéticos de reacción de los modelos evaluados.

Modelo	<i>E_a</i> (kJ/mol)	<i>A</i>	<i>k</i>⁽¹⁾ x 10⁻⁴	Unidades⁽²⁾
LH5a	51.04 ± 3.99	126.60 ± 67	22.25 ± 30	mol/kg _{cat} s atm
LH5b	57.55 ± 2.79	99.69 ± 0.17	4.27 ± 6.81	mol/kg _{cat} s
LH6a	51.52 ± 2.20	150.18 ± 0.07	23.62 ± 14	mol/kg _{cat} s atm
LH6b	58.71 ± 2.23	129.73 ± 0.11	4.33 ± 11	mol/kg _{cat} s
LH7	50.77 ± 0.86	119.97 ± 0.15	22.05 ± 7.85	mol/kg _{cat} s atm
LH8	59.46 ± 2.00	120.91 ± 0.48	3.44 ± 1.1	mol/kg _{cat} s
LP4	57.52 ± 2.6	110.5 ± 0.11	5.06 ± 9.2	mol/kg _{cat} s atm

1. Evaluadas a *T* = 560 K

2. Unidades de *k* y *A*

En la Tabla 7.1.2-2 es posible apreciar que la energía de activación para todos los modelos evaluados, se encuentra en valores entre 50 y 60 kJ/mol, esto refleja un ajuste *adecuado* a los datos experimentales, pues ninguno excede en demasía o se queda muy por debajo de estos valores. Realizando un análisis de estos datos, despreciando aquellos modelos que no logran reflejar satisfactoriamente las observaciones en el equilibrio, es posible asegurar con un 95% de confianza que, sea cual sea el mecanismo real por el cual se realice la WGS a bajas temperaturas, la energía de activación con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂ se encuentra entre 55.91 y 60.72 kJ/mol, un intervalo muy pequeño en el cual es probable encontrar el valor real.

Debido a la diferencia entre modelos, respecto de las unidades en las que están medidos el factor preexponencial y la constante cinética, es imposible hacer el mismo tipo de análisis que en el párrafo anterior y asegurar un intervalo de confianza único que sea independiente del mecanismo que se analice. Sin embargo, se puede realizar un análisis dividiendo en dos grupos a los modelos, el grupo 1 es aquel cuyas unidades de *A* y *k* son, mol/kg_{cat} s atm, mientras el grupo 2 tiene como unidades, mol/kg_{cat} s (ver Tabla 7.1.2-2). Para el grupo 1, los intervalos son [109.98 – 143.65] de *A* y [2.9 – 33.50 x 10⁻⁴] para *k*, por su parte, el grupo 2 tiene intervalos de [116.52 – 117.03] y [3.04 – 4.98 x 10⁻⁴] para *A* y *k* respectivamente. El grupo 1, carece de la consistencia en los valores de las constantes que sí presenta el grupo 2, de manera que, si el mecanismo real tuviera las unidades del grupo 1, tendría intervalos muy amplios en los que se podrían encontrar sus constantes cinéticas, mientras que, si el grupo 2 fueran las

unidades reales, habría una mayor certeza en la que se podría asegurar un valor para el factor preexponencial y para la constante de velocidad.

Los modelos y mecanismos **LH5a**, **LH6a** y **LH7** son aquellos que se descartaron para el análisis de los intervalos de confianza de la energía de activación, por no representar adecuadamente el equilibrio, aunado a estos tres modelos anteriores, el **LP4** que *no corresponde a ningún mecanismo*, cierra el grupo 1 del que se habló en el párrafo anterior, y que no presenta una consistencia en los valores de las constantes con lo que se pueda afirmar que el mecanismo/modelo real tenga sus unidades, pese a que algunos de estos modelos tienen coeficientes de determinación altos y $AICc$ bajos, los pesos de la funciones marcan porcentajes en extremo pequeños de probabilidad de representar los datos experimentales como ya se había mencionado en la Sección 7.1. Por estos motivos, este grupo de modelos puede descartarse, quedando únicamente el grupo 2, compuesto por el **LH5b**, **LH6b** y **LH8**, sin embargo, como ya se ha discutido en este mismo capítulo el **LH5b** tiene uno de los $AICc$ más altos y un w_{AICc} despreciable del orden de 10^{-33} , por ello, también se descarta. Con lo que se tiene un par de modelos candidatos (**LH6b** y **LH8**) para representar la reacción de desplazamiento de gas de agua. Ambos se analizarán y compararán con mayor detalle en las siguientes secciones.

7.2 Simulación, análisis y comparación de los modelos candidatos

En la Sección 7.1 se discutió el sentido fisicoquímico de las energías de activación, factores preexponenciales, cambios de energía libre de Gibbs, constantes cinéticas y de adsorción, así como la tendencia y comportamiento respecto del equilibrio de cada cinética, siendo los modelos **LH6b** y **LH8** los que mejor representan la LTWGS, dada la consistencia de sus parámetros respecto de las observaciones, aunado a lo anterior, ambos modelos tuvieron los mejores resultados en la medida de la bondad del ajuste, R^2 más altos, $AICc$ más bajos y w_{AICc} de 0.40 y 0.59 para el **LH6b** y **LH8** respectivamente, lo que significa esencialmente que ambos modelos abarcaron el 100% de las probabilidades de representar la reacción a bajas temperaturas con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂.

En esta sección se analiza el sentido fisicoquímico de las constantes de ambos modelos en función de la temperatura y se comparan mediante nuevos R^2 , $AICc$ y w_{AICc} , ajustados a un catalizador similar de

Pt/CeO₂ pero con mayor carga de metal, con el fin de observar si ambos modelos pueden representar los nuevos datos.

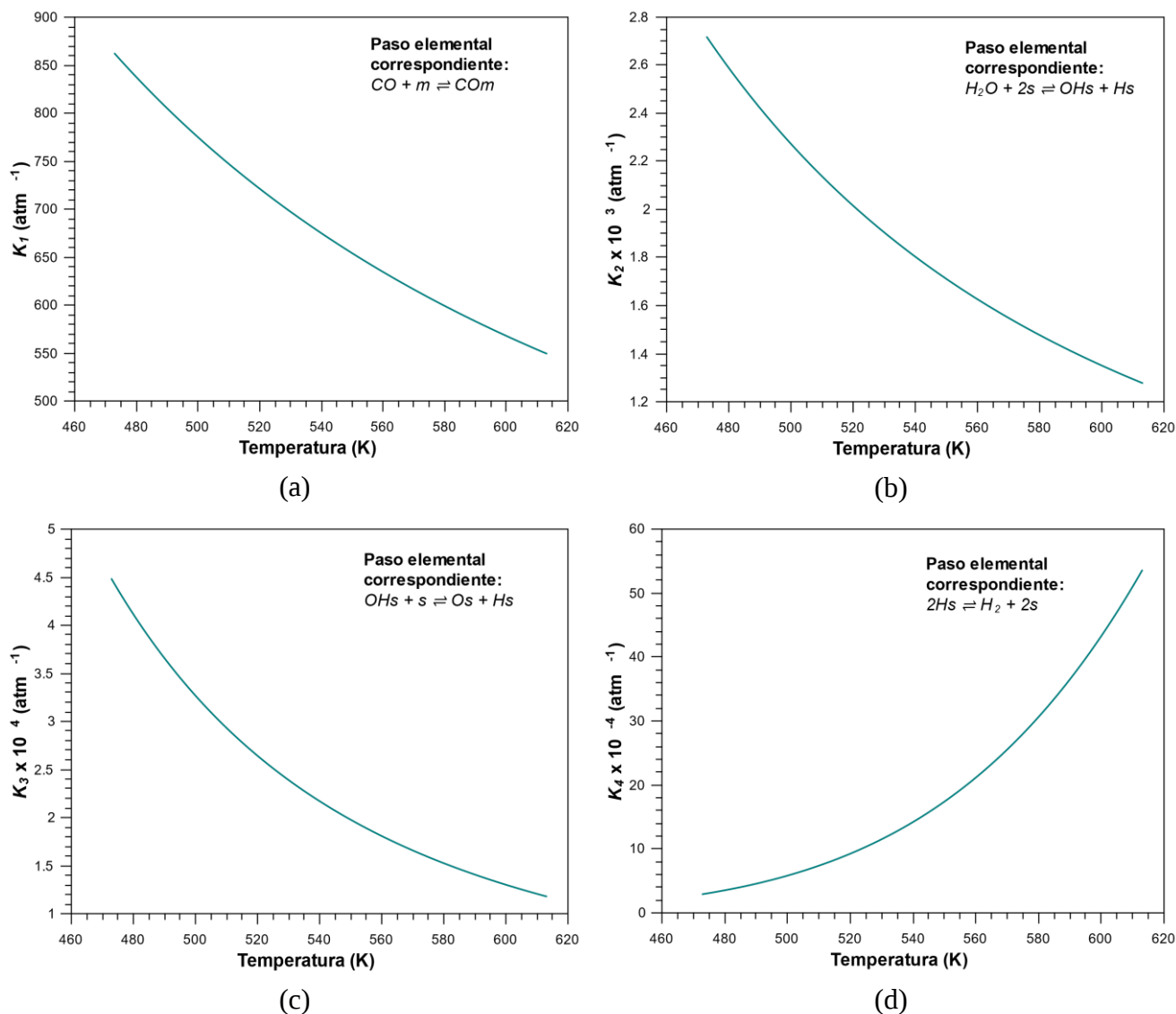


Figura 7.2-1. Dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio de cada paso elemental para el modelo LH6b, con (a) equilibrio de adsorción de CO en el Pt, (b) equilibrio de adsorción disociativa del agua en el soporte, (c) equilibrio de disociación del OH, y (d) equilibrio de adsorción de H₂.

En la Figura 7.2-1 se muestra el comportamiento de las constantes de cada paso elemental que constituyen el mecanismo **MR7** (redox con OH) respecto de la temperatura de reacción, exceptuando el paso controlante supuesto en la derivación del modelo **LH6b** (oxidación del CO). Los equilibrios de adsorción del CO y H₂O decrecen rápidamente con la temperatura (figs. 7.2-1a y 7.2-1b), lo que refleja

que a mayor temperatura la adsorción de ambas especies es cada vez menor en el catalizador, facilitando eventualmente la reversibilidad de la reacción.

El equilibrio de disociación del OH en oxígeno e hidrógeno atómicos adsorbidos en el soporte muestra una tendencia decreciente mientras la temperatura aumenta (ver Figura 7.2-1c). A bajas temperaturas se favorece la formación de O e H en la ceria, lo que debería promover la formación de hidrógeno gaseoso, sin embargo, esto se encuentra limitado por la constante de equilibrio K_4 la cual crece con la temperatura y es ocho ordenes de magnitud menor como se muestra en la Figura 7.2-1d. A temperaturas altas hay mayor disponibilidad de H₂ para que proceda con relativa facilidad la WGS en reversa.

El sentido físico del modelo **LH6b** que corresponde con la tendencia de las observaciones que se muestran en la Figura 7.1-8 (ver Sección 7.1), puede interpretarse de la siguiente manera. Las conversiones de CO son bajas al inicio del rango de temperaturas, debido a que la oxidación de CO es el paso limitante. Con el aumento de la temperatura la reversibilidad de la reacción aumenta, disminuyendo ligeramente la conversión debido a que K_1 y K_2 decrecen mientras K_4 aumenta con la temperatura.

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

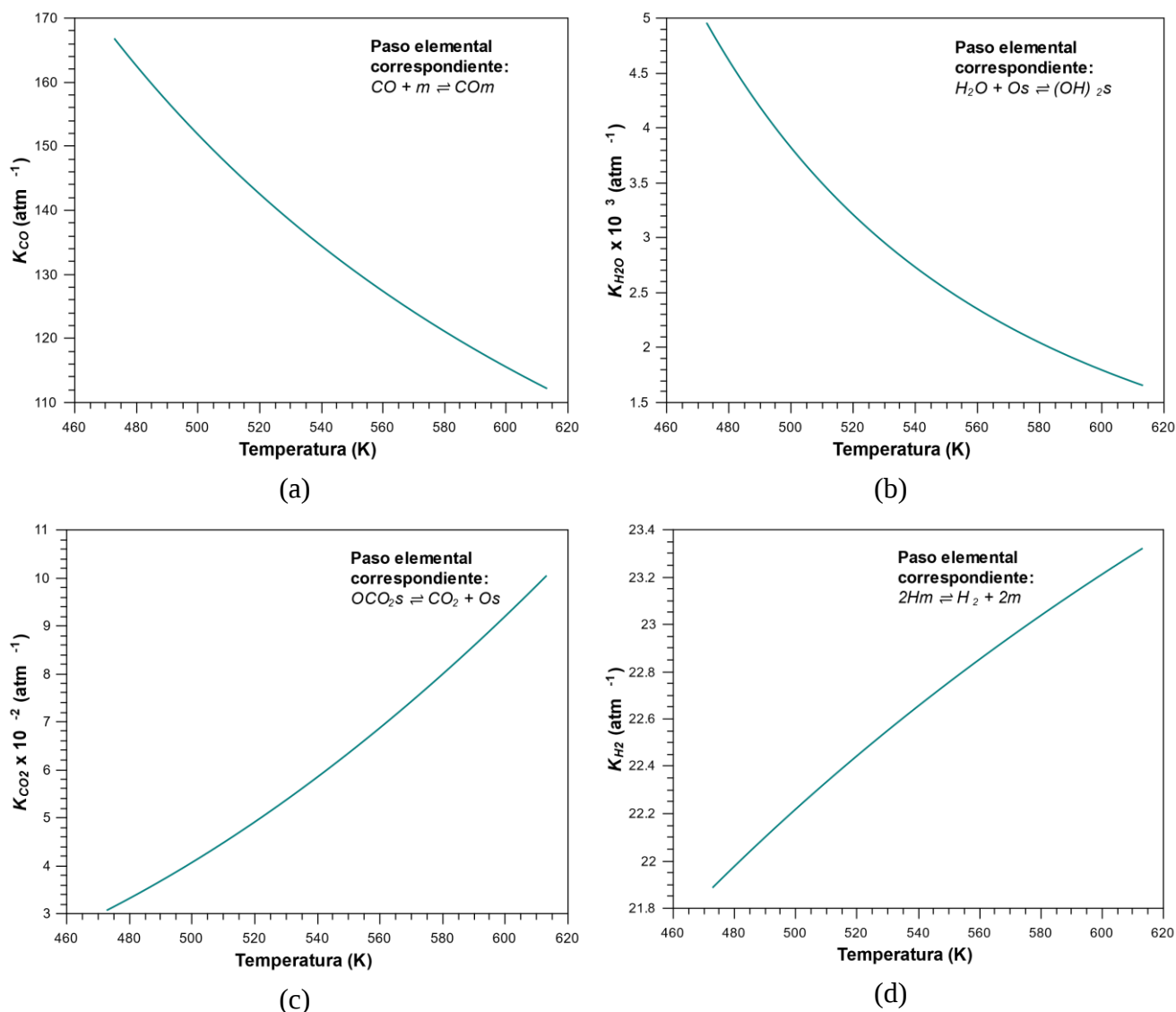


Figura 7.2-2. Dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio de cada paso elemental para el modelo LH8, con (a) equilibrio de adsorción de CO en el Pt, (b) equilibrio de adsorción disociativa del agua en el soporte, (c) equilibrio de formación del OH, y (d) equilibrio de adsorción de H₂.

Las constantes de equilibrio de adsorción de monóxido de carbono y agua, de las figuras 7.2-2a y 7.2-2b, disminuyen con el aumento de temperatura, debido a que la constante K_{H_2O} es un orden de magnitud mayor a K_{CO} , se infiere que la adsorción del H₂O es mayor a la de CO independientemente de la temperatura de reacción. La tendencia para ambas constantes entre los modelos **LH6b** (K_1 y K_2) y **LH8** (K_{CO} y K_{H_2O}), es muy parecida, con los mismos ordenes de magnitud, esto se atribuye a que las interacciones de los reactivos con las superficies del metal y el soporte, son similares entre los mecanismos redox (**MR7**) y asociativo (**MC1**). El CO se adsorbe en el Pt y el agua se disocia en el

soporte formando grupos OH. La diferencia en este último paso es que el agua modifica el estado de oxidación del soporte en el modelo **LH6b** (K_2) mientras en el **LH8** el soporte permanece reducido (K_{H_2O}).

La formación del dióxido de carbono aumenta respecto a la temperatura de acuerdo a la constante K_{CO_2} , al igual que el hidrógeno (K_{H_2}), sin embargo, la curvatura de ambas constantes es diferente. Si se comparan las figuras 7.2-1d del modelo **LH6b** y la 7.2-2d del **LH8**, es posible notar que ambos se refieren a los equilibrios de formación de H₂, el primero en la superficie del soporte cuya curvatura es parecida al de la constante K_{CO_2} (convexos) y el segundo en la superficie del metal con una curvatura opuesta (concava). K_4 (**LH6b**) es cuatro ordenes de magnitud menor a la constante K_{H_2} del modelo **LH8**, lo que se atribuye (como su concavidad) a la superficie en la que se desarrollan e indican que el hidrógeno atómico tiene preferencia por la superficie del Pt en comparación con la del CeO₂.

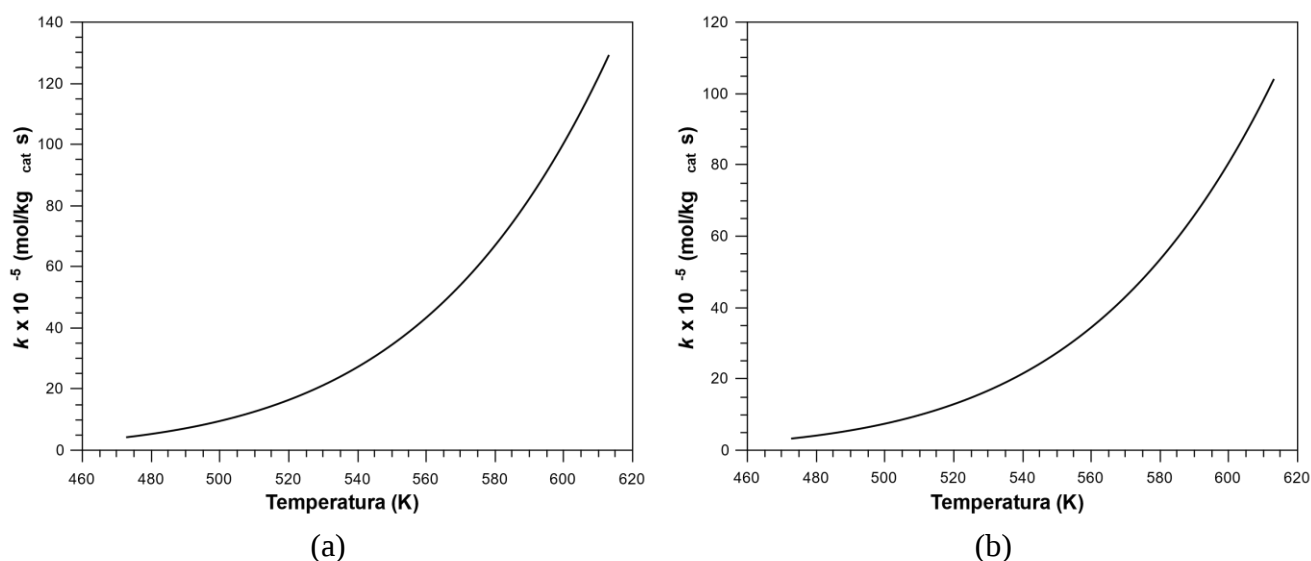


Figura 7.2-3. Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad de reacción, de los modelos (a) LH6b y (b) LH8.

El comportamiento de las constantes de velocidad de reacción respecto de la temperatura es similar entre los modelos **LH6b** (Figura 7.2-3a) y **LH8** (Figura 7.2-3b), ambas presentan el mismo orden de magnitud (10^{-5}) y una tendencia creciente debido al carácter exponencial de la ecuación de Arrhenius, esto demuestra lo mencionado en la Sección 1.4, que la actividad aumenta con el incremento de la temperatura.

Desde el análisis realizado en la Sección 7.1 los modelos **LH6b** y **LH8** han mostrado tener una consistencia estadística y un sentido fisicoquímico coherente respecto de los datos experimentales. En el análisis comparativo previo sobre las figuras 7.2-1, 7.2-2 y 7.2-3 se ha podido observar que (i) las interacciones reactivos-catalizador son similares y coherentes entre ambos modelos candidatos, (ii) la reversibilidad de la reacción aumenta con la temperatura debido a que las constantes de adsorción de CO y H₂O disminuyen, (iii) la formación de H₂ tiene preferencia por la superficie metálica, lo que demuestra un mejor sentido físico del modelo **LH8** (asociativo tipo carboxilo) en comparación al **LH6b** (redox con OH), y (iv) la actividad aumenta con la temperatura mientras K_{eq} disminuye.

En el párrafo anterior se demostró que ambos modelos candidatos muestran un sentido físico coherente con las observaciones, salvo el punto *iii*, la tendencia de las cinéticas es muy similar, y por lo tanto no es posible discriminar con un buen grado de certeza entre un modelo y otro. En la Figura 7.2-4 se ponen a prueba una vez más los modelos candidatos, frente a una nueva serie de datos experimentales tomados de Ribeiro et al., (2011) y reportados en la Tabla 5.3-2 de la Sección 5.3, con el fin de determinar si las cinéticas son capaces de representar con precisión las observaciones de la WGS con un catalizador similar con mayor carga de Pt como se mencionó al inicio de esta sección.

Tabla 7.2-1. Medida de la bondad de ajuste de los modelos LH6b y LH8 a los datos experimentales de Ribeiro et al., (2011).

Criterio	LH6b	LH8
R^2	0.97310	0.98917
AIC_c	-61.0843	-67.4504
$WAIC_c$	0.04	0.96

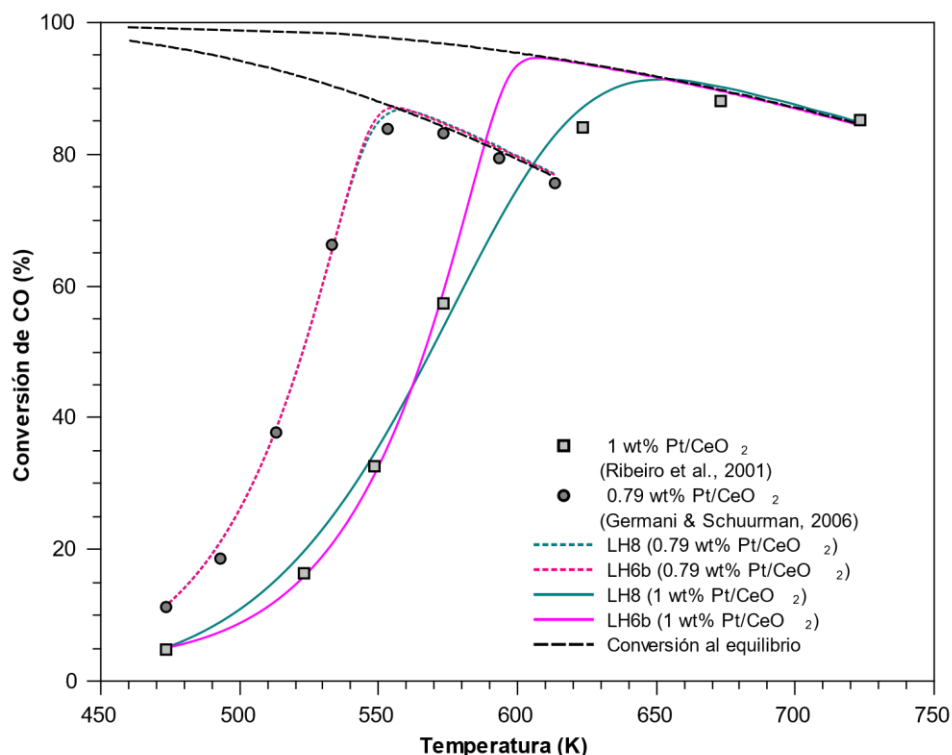


Figura 7.2-4. Comparación del ajuste de los modelos candidatos LH6b y LH8 a los datos experimentales para catalizadores de Pt soportados en CeO₂ de ■ Ribeiro et al., (2011) y ● Germani and Schuurman, (2006).

En la Figura anterior se observa que el modelo **LH6b** tiene un ajuste ligeramente más preciso a los datos del catalizador 1 wt% Pt/CeO₂ entre los 473 a 553 K, a partir de esta temperatura en adelante, el comportamiento difiere con las observaciones, alcanzando el equilibrio a temperaturas menores, lo que repercute en su $R^2 = 0.97310$, mientras el modelo **LH8** inicialmente parece ser menos preciso, este permanece cerca de los datos experimentales a lo largo del rango completo de temperaturas, con $R^2 = 0.98917$ como se observa en la Tabla 7.2-1. Estadísticamente el modelo **LH8** ajusta mejor a los datos y tiene menor pérdida relativa de información (*AICc*) respecto al **LH6b**. Para ambos sistemas catalíticos la diferencia en el comportamiento de los modelos cerca del equilibrio es parecida, las curvas rosas del **LH6b** permanecen por arriba de las curvas verdes del **LH8** (continuas y punteadas) así como de los datos experimentales, lo que indica una clara pérdida de información del modelo derivado del mecanismo tipo redox (**LH6b**) lo cual se ve reflejado tanto en su criterio de información de Akaike, como se discutió más arriba, como en sus curvas de ajuste. Al contrario de lo esperado el porcentaje de probabilidad de representar adecuadamente la WGS medido a partir de los pesos de las funciones, no son los mismos, ni

**Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura:
mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂**

cercanos a los calculados para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂ pese a ser el mismo metal y soporte. Los nuevos pesos indican que el modelo **LH8** tiene 96% de probabilidades de representar la WGS con el nuevo catalizador, en contraste al **LH6b** con apenas 4%.

Tabla 7.2-2. Comparación de los parámetros estimados entre catalizadores de Pt soportados en CeO₂ para la reacción LTWGS.

Mecanismo/Modelo	Parámetro	0.79 wt% Pt/CeO ₂ ⁽¹⁾	1wt% Pt/CeO ₂ ⁽²⁾
MR7 / LH6b	A (mol/kg _{cat} s)	130 ± 0.11	220 ± 0.11
	E_a (kJ/mol)	59 ± 2.2	66 ± 2.2
	A_1 (atm ⁻¹)	120 ± 0.12	120 ± 0.03
	ΔG_1 (kJ/mol)	-8 ± 3	-7 ± 0.87
	A_2 (atm ⁻¹)	100 ± 0.01	100 ± 0.001
	ΔG_2 (kJ/mol)	-13 ± 0.02	-13 ± 0.002
	A_3 (atm ⁻¹)	130 ± 0.02	130 ± 0.001
	ΔG_3 (kJ/mol)	-23 ± 0.02	-23 ± 0.002
	A_4 (atm ⁻¹)	98 ± 0.02	98 ± 0.002
	ΔG_4 (kJ/mol)	50 ± 0.03	-50 ± 0.001
MC1 / LH8	A (mol/kg _{cat} s)	121 ± 0.48	150 ± 0.03
	E_a (kJ/mol)	60 ± 2	57 ± 2
	A_{CO} (atm ⁻¹)	30 ± 2.4	19 ± 0.83
	ΔG_{CO} (kJ/mol)	-7 ± 4	-6 ± 2.7
	A_{H_2O} (atm ⁻¹)	41 ± 1.3	37 ± 0.06
	ΔG_{H_2O} (kJ/mol)	-19 ± 3.6	-9 ± 0.1
	A_{H_2} (atm ⁻¹)	29 ± 1.3	33 ± 0.17
	ΔG_{H_2} (kJ/mol)	1.1 ± 3.7	-6 ± 0.35
	A_{CO_2} (atm ⁻¹)	5.5 ± 3	17 ± 0.02
	ΔG_{CO_2} (kJ/mol)	20 ± 3.9	8 ± 0.07

1. Condiciones de operación: $P_{CO} = 0.1$ bar, $P_{H_2O} = 0.2$ bar, $P_{H_2} = 0.3$ bar, $P_{CO_2} = 0.1$ bar, $W/F = 85.78$ kg_{cat} s/mol, (Germani and Schuurman, 2006).

2. Condiciones de operación: $P_{CO} = 0.03$ atm, $P_{H_2O} = 0.26$ atm, $P_{H_2} = 0.3$ atm, $P_{CO_2} = 0$ atm, $W/F = 84.75$ kg_{cat} s/mol, (Ribeiro et al., 2011).

En la Figura 7.2-4 se puede comparar el comportamiento de los catalizadores 0.79 wt% y 1 wt% Pt/CeO₂. A partir de los 605 K aproximadamente, el catalizador con 1 wt% de Pt alcanza mayores conversiones que el de 0.79 wt%, el mismo comportamiento ocurre con la conversión al equilibrio, la cual aumenta respecto del catalizador con menor carga de Pt debido a la relación H₂O/CO a la entrada del reactor la cual es de 8.67 para el catalizador de 1% y de 2 para el de 0.79%, este efecto se discutió en la Sección 2.2.1. Los modelos cinéticos candidatos, son capaces de predecir con suficiente precisión el comportamiento antes descrito para el catalizador con menor carga de Pt, mientras para el catalizador de mayor carga metálica, no se observa ajuste tan bueno del modelo **LH6b**.

Como se ha observado y discutido en los párrafos anteriores, la diferencia en la carga de Pt repercute en el comportamiento de la WGS. Las interacciones entre catalizador, reactivos, productos e intermediarios cambia energéticamente y por lo tanto, los parámetros estimados también deben ser diferentes, este no es el caso del modelo **LH6b**, pues como se observa en la Tabla 7.2-2 la mayoría de los parámetros permanece inmutable, siendo solo ΔG_4 , E_a y A los que sufren un verdadero cambio respecto de su valor nominal, comparando los catalizadores con diferente carga metálica, la adsorción de H₂ tiene un cambio en la energía libre de Gibbs sumamente negativa (ΔG_4), lo que indica que se vuelve espontánea al aumentar la cantidad de Pt, el factor preexponencial aumenta posiblemente por haber una mayor disponibilidad del metal, sin embargo, la energía de activación aumenta lo que parece contradictorio con lo reportado en trabajos como el de Ur Rashid et al., (2016), quienes demuestran que la energía de activación decrece con el aumento en la carga metálica para la fotooxidación de tolueno. El modelo **LH8** sí decrece en su E_a cuando aumenta la carga de Pt, esto no indica necesariamente que el catalizador sea más activo, pero sí que la reacción tiene una barrera energética menor que vencer para que los reactivos se transformen en productos. Al igual que en el modelo redox, en el **LH8** (carboxilo) la adsorción de H₂ se vuelve espontánea (ΔG_{H_2}) sin embargo, la energía libre de Gibbs de la adsorción de CO₂ permanece positiva, por lo que la reversibilidad sigue siendo limitada. Por su parte las adsorciones de CO y H₂O parecen disminuir con el aumento de Pt, lo que explica las bajas conversiones al inicio del rango de temperaturas (ver Figura 7.2-4).

Debido al bajo coeficiente de determinación ajustado (R^2), al alto valor del AICc, al pobre peso de la función (w_{AICc}) aunado a al poco congruente sentido físico, el modelo **LH6b** se descarta como un posible candidato a explicar el proceder de la WGS en un rango de temperaturas medias a altas. En

contraste a los *buenos* resultados presentados por el *mejor* modelo **LH8** derivado del mecanismo **MC1**. Este último conjunto mecanismo/modelo será evaluado respecto de lo reportado por Germani and Schuurman, (2006) quienes lo proponen, con el fin de determinar qué tan preciso es el ajuste, los datos y resultados obtenidos en este proyecto.

7.3 Estimación vs observación del *mejor* modelo

El fin en el presente proyecto de obtener un *mejor* conjunto mecanismo/modelo, es el de poder entender el proceder de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura (LTWGS), para ello se ha realizado un análisis integral desarrollado a lo largo de este capítulo que comprende criterios estadísticos y el sentido fisicoquímico de los modelos. De acuerdo a lo discutido en las secciones anteriores se ha discriminado entre los diferentes conjuntos “mecanismo/modelo” hasta obtener el que *mejor* representa las observaciones para catalizadores base Pt soportados en CeO₂. En la Tabla 7.3-1 se muestran algunas propiedades y datos del catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂ tomados de los mismos autores que proponen el mecanismo/modelo **MC1/LH8** (Germani and Schuurman, 2006), con dicha información se determinó la frecuencia de recambio o *TOF* (Turnover frequency) usando la expresión 2.1.1-1 en términos de la conversión propuesta por Jeong et al., (2014), Utilizando las conversiones de CO reportadas por los autores del modelo **LH8** y las estimadas mediante el ajuste de parámetros se calculó el *TOF* observado y el estimado respectivamente (ver fig 7.3-1).

Tabla 7.3-1. Propiedades del catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂ (Germani and Schuurman, 2006).

Propiedad	Valor
<i>D</i> (Dispersión)	67 %
<i>AB_M</i> (Peso molecular del metal)	195.084 g/mol
<i>W/F</i> (Masa de catalizador/Flujo molar)	85.78 kg _{cat} s/mol
<i>M</i> (Contenido metálico)	0.0079 g _{Pt} /g _{cat}

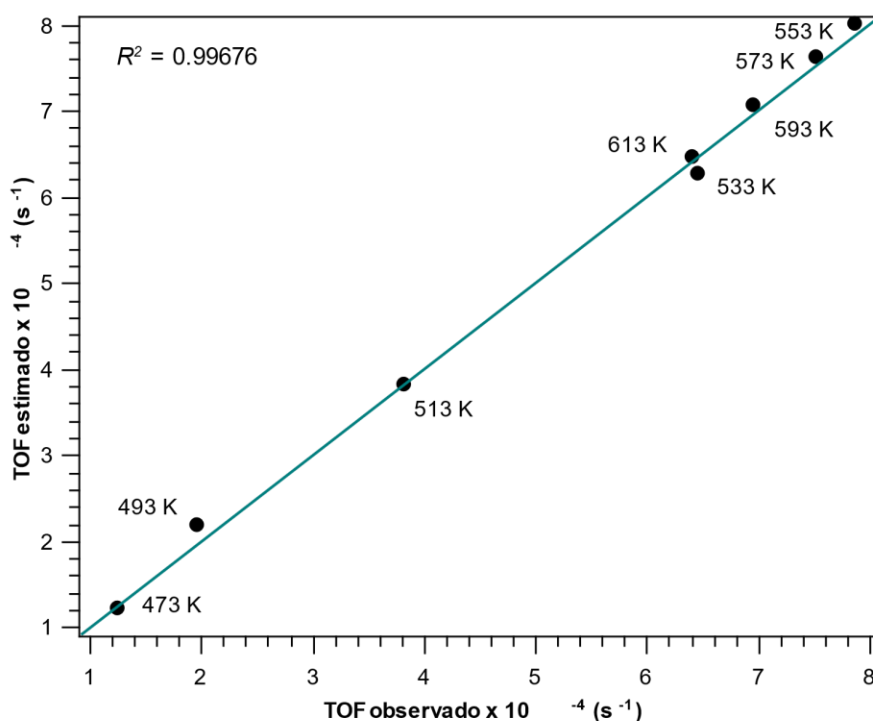


Figura 7.3-1. Comparación de la actividad estimada a partir del ajuste del modelo LH8 contra la calculada de los datos reales reportados por Germani and Schuurman, (2006), para el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂.

En la Figura 7.3-1 se compara la actividad catalítica real contra la estimada en este trabajo, los puntos que se observan están calculados a diferentes temperaturas en estado estacionario. Como es posible ver, la actividad de la reacción con el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, presenta un ajuste sumamente preciso a las observaciones, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.99676$. La actividad tiene una tendencia creciente respecto de la temperatura, hasta los 553 K, posterior a este punto, la actividad se ve ligeramente disminuida. En contraste con otros catalizadores base Pt, el evaluado por Germani and Schuurman, (2006) presenta una actividad menor (con $S_{BET} = 72 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$). Vignatti et al., (2010) reportan un TOF de 1450 h^{-1} (0.38 s^{-1}) para su catalizador 0.4 wt% Pt/CeO₂, a 223 K ($S_{BET} = 51 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, $D = 37\%$), o Phatak et al., (2007) por su parte, describe que la actividad de su catalizador 1 wt% Pt/CeO₂, tiene un $\text{TOF} = 4.14 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 200 °C. Esta última frecuencia de recambio, es dos ordenes de magnitud mayor que los mostrados en la Figura anterior. La diferencia en las actividades se debe a diversos factores como el método de síntesis del soporte, la técnica de impregnación del metal o los precursores utilizados, esto determina las propiedades del catalizador tales como el área BET, la

dispersión del metal, el tamaño de partícula o la reducibilidad de las especies presentes en el sistema catalítico.

El conjunto mecanismo/modelo **MC1/LH8** ha mostrado ser capaz de reproducir con bastante precisión la actividad catalítica presentada por el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂, en un rango de temperaturas entre 473 a 613 K (200 a 340 °C). Finalmente se comparan las constantes estimadas en el presente proyecto contra las determinadas por Germani and Schuurman, (2006), autores originales de los datos experimentales presentados y estudiados en este trabajo.

Tabla 7.3-2. Comparación de los valores de los parámetros estimados contra los reportados en la literatura para el modelo LH8.

Fuente	A (mol/kg_{cat} s)	E_a (kJ/mol)	K_{CO}⁽¹⁾ (atm⁻¹)	K_{H2O}⁽¹⁾ (atm⁻¹)	K_{H2}⁽¹⁾ (atm⁻¹)	K_{CO2}⁽¹⁾ (atm⁻¹)
Germani and Schuurman, (2006)	(3.65 ± 2.6) × 10 ⁷	77.2 ± 2	93.2 ± 73	12.0 ± 4.2	456 ± 340	2.4 ± 1.4
Estimados en este trabajo	120.9 ± 0.48	59.5 ± 2	135 ± 31	2874 ± 1819	22.65 ± 0.81	(6.1 ± 4) × 10 ⁻²

1. Valor promedio estimado en un rango de temperaturas entre 473 y 613 K

Los autores citados en la Tabla 7.3-2, se limitan a presentar las constantes de adsorción sin hacer un análisis de los valores, dichas constantes de acuerdo a lo reportado en su trabajo fueron estimadas sin tomar en cuenta la dependencia de Van't Hoff a la temperatura de reacción (Germani and Schuurman, 2006), por lo tanto, con el fin de comparar los resultados entre ambas investigaciones, se han tomado valores promedio entre 473 y 613 K, dado a que los autores originales tampoco reportan la temperatura a la que fueron estimados sus parámetros. Como es posible observar las constantes de adsorción difieren por completo, mientras las reportadas por los autores originales muestra que el equilibrio de adsorción de H₂ es el más alto, lo que favorecería la reversibilidad, el valor estimado es de los más bajos junto al de K_{CO2}, esto como ya se había mencionado, tiene un sentido físico que empata con las observaciones de la LTWGS. Ambos casos coinciden en que la constante de menor valor es la de adsorción de CO sin que los valores o el orden de magnitud sea igual. El modelo tal como fue ajustado a la experimentación por los autores, solo tomó en cuenta la constante cinética como el único parámetro dependiente de la temperatura, lo que puede explicar que el factor preexponencial (A) sea demasiado grande, pues dado la

relativa baja actividad que se discutió en los párrafos anteriores, el valor de A carece de sentido físico, por su parte, las energías de activación tienen valores próximos entre ambos trabajos, incluyendo el error de cada uno.

Los valores de los parámetros ajustados en el presente proyecto no coinciden con los determinados por los autores que reportaron originalmente el mecanismo **MC1** y su modelo **LH8** (Germani and Schuurman, 2006). Los datos experimentales que ellos mismos presentan son un conjunto de valores para la conversión contra la temperatura de reacción, por lo tanto, el no haber considerado la dependencia de todos los parámetros respecto de la temperatura ha repercutido en una estimación poco confiable por parte de los autores. La nula coincidencia entre los parámetros estimados y los reportados, no demerita el *buen* ajuste del modelo **LH8**, por el contrario, agrega valor a la cinética, pues la expresión 7.1-28 (**LH8** como función de T) es capaz de reproducir el comportamiento de la LTWGS a cualquier temperatura dentro del rango estudiado.

Capítulo 8: Conclusiones

In calli ixcahuicopa

“Before I go, I just want to tell you: you
were fantastic. Absolutely fantastic.
And do you know what? So was I.”
(The 9th Doctor)

“Antes de irme, solo quiero decirte: eres
fantástica. Absolutamente fantástica, y
¿sabes qué? Yo también.”
(El 9° Doctor)

Concluir sobre cuál es el *mejor* modelo y/o mecanismo *real* por el que se desarrolla una reacción, sin duda es una cuestión complicada. Levenspiel, (2012), en su famoso libro sobre ingeniería de reacciones químicas, plantea la siguiente pregunta:

“¿Por qué preocuparse por seleccionar de entre una multitud de expresiones de velocidad muy complicadas una que ajuste satisfactoriamente los datos?”

La respuesta a la pregunta anterior depende del propósito con el que se haya realizado el ajuste del o los modelos a los datos experimentales. Un modelo sencillo tipo ley de potencias como el **LP4**, es suficientemente bueno, si se busca establecer una tendencia de las observaciones, que sirva para interpolar o extrapolar la información, también es común que se utilicen estos modelos pseudohomogeneos para comparar la actividad entre dos o más catalizadores en una reacción, de manera que, cualquier modelo (independiente de su complejidad) con un coeficiente de determinación ajustado cercano a 1, funciona bien para los fines antes mencionados. En este sentido, cualquiera de las cinéticas **LP4**, **LH5b**, **LH6b** o **LH8** puede ser el modelo que *mejor* representa las observaciones debido a que su tendencia es muy cercana a los datos experimentales y la R^2 es aproximadamente 0.99 para cada uno de ellos.

El propósito de este proyecto fue determinar el modelo que *mejor* represente la WGS a baja temperatura desde el punto de vista del mecanismo de reacción con el fin de lograr un entendimiento sobre el proceder de la reacción en la superficie del catalizador. Si bien, es difícil poder afirmar que un mecanismo/modelo determinado, es la vía *correcta* por la que se desarrolla una reacción química utilizando solo criterios estadísticos, se ha podido comprobar una correlación entre las medidas de la bondad de ajuste con el sentido fisicoquímico de los parámetros estimados y, por ende, del modelo mismo.

La aparición de grupos OH en el catalizador Pt/CeO₂ se atribuye a parte de la información que no logran capturar modelos más sencillos como el **LH5a** y **LH5b** (redox simple), pues incluso aquellas cinéticas con R^2 menores, pero que contemplan la formación de grupos OH, tienen valores del AICc menores (menor pérdida de información) como los modelos **LH6a** y **LH7**, por otra parte, ninguno de estos últimos es capaz de representar la conversión al equilibrio, lo cual repercute tanto en su coeficiente de determinación ajustado, como en el peso de su función de Akaike. Estos dos criterios en conjunto con el sentido físico del modelo, permitieron determinar que el carboxilo (COOH) es el intermediario más probable, en desarrollar la WGS con el catalizador de Pt soportado en CeO₂, discriminando entre este y el formiato (HCOO).

El R^2 y AICc de los modelos **LH5a** y **LH5b** (redox simples, **MR5**) así como de los modelos **LH6a** y **LH6b** (redox con OH, **MR7**) permitió identificar pasos limitantes para ambos mecanismos, diferentes a los reportados en la literatura (activación del agua), por lo tanto, es posible concluir al respecto que la evidencia que sustenta la elección o suposición de la etapa controlante, sea experimental y/o teórica, requiere de un análisis integral, estadístico y del sentido fisicoquímico, como el realizado en este trabajo, pues como se muestra en la Sección 7.1, los modelos **LH5a** y **LH6a** (activación de H₂O como paso limitante), no ajustan adecuadamente a los datos experimentales en el equilibrio.

El peso de la función (w_{AICc}) presenta no solo una correlación con el sentido físico del modelo sino con los parámetros y por lo tanto con las etapas elementales que componen el mecanismo. Este criterio permitió discriminar entre las superficies en la que los conjuntos mecanismo/modelo reportan la formación del H₂. El **MR7/LH6b** describe la generación del gas a partir de hidrógeno atómico adsorbido

en la superficie del soporte ($w_{AICc} = 0.40$) mientras el conjunto **MC1/LH8** plantea el desarrollo del mismo paso en la superficie del metal ($w_{AICc} = 0.59$), lo que coincide con lo reportado en la literatura.

Hasta el momento se ha demostrado y concluido que los criterios estadísticos que se tomaron como base de comparación y el sentido físico de los modelos, guardan una estrecha relación. El modelo **LH8** fue consistentemente el que mejores resultados obtuvo en ambos factores, el sentido fisicoquímico de sus parámetros muestra una coherencia con los datos experimentales de conversión contra temperatura de reacción. Los cambios en las energías libre de Gibbs de las adsorciones de los reactivos mostraron un valor negativo ($\Delta G_{CO} = -7$ kJ/mol, $\Delta G_{H_2O} = -19$ kJ/mol) en contraste con los productos ($\Delta G_{CO_2} = 20$ kJ/mol, $\Delta G_{H_2} = 1.1$ kJ/mol), lo que reflejó la espontaneidad de la reacción de reactivos a productos, limitando la reversibilidad de la reacción hasta alcanzar temperaturas mayores a 556 K donde se ve ligeramente favorecida. La energía de activación y el factor preexponencial ($A = 120.91$ mol/kg_{cat} s, $E_a = 59.46$ kJ/mol) muestran valores moderados, congruente con la también moderada actividad catalítica presentada por el catalizador 0.79 wt% Pt/CeO₂. Estadísticamente el conjunto **MC1/LH8** predijo el comportamiento de la actividad (*TOF*) con buena precisión ($R^2 = 0.99676$), y presenta una tendencia bien ajustada a las observaciones experimentales, con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.98896$, este modelo tiene además la menor pérdida relativa de información ($AICc = -97.0327$) así como una probabilidad de representar adecuadamente la WGS de aproximadamente 60% ($w_{AICc} = 0.59$). Esta probabilidad mejoró al comparar los modelos **LH8** y **LH6b** contra un catalizador similar con mayor carga de Pt, donde se obtuvieron w_{AICc} de 0.96 y 0.04 respectivamente.

La reacción de desplazamiento de gas de agua, parece no proceder por ninguna de las vías regenerativas (redox) evaluadas, el mecanismo **MR5** pierde mucha información respecto de la experimentación debido a su simpleza, el **MR7** (redox con OH) muestra cierto sentido físico coherente unicamente cuando se supone la oxidación del CO en la interfaz metal-soporte como paso limitante (**LH6b**), pero pierde ese sentido fisicoquímico al aumentar la carga de Pt en el catalizador. El mecanismo asociativo que muestra al formiato como intermediario principal de la reacción **MF2** no es capaz de representar adecuadamente el equilibrio, y como se ha demostrado en la literatura y en este trabajo, el HCOO no es un intermediario activo en la WGS en superficies de Pt.

La cinética **LH8** es relativamente el *mejor* modelo para representar el proceder de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura, con catalizadores de Pt/CeO₂, y relaciones H₂O/CO tanto altas como bajas. Este modelo puede usarse con confianza para distintos fines como comparar la actividad entre catalizadores, la simulación y diseño de reactores o realizar predicciones en el comportamiento de la reacción, sin embargo, no es posible concluir con certeza absoluta que el mecanismo **MC1**, sea la vía correcta por la que sucede la WGS debido en gran medida a la limitante experimental. A pesar de esto, de ser el conjunto **MC1/LH8** la vía por la que se desarrolla la WGS a baja temperatura con catalizadores base Pt soportados en CeO₂, se formaría un carboxilo (COOH) como intermediario en la superficie del metal, a partir de la interacción el CO adsorbido en el Pt y un grupo OH en el soporte, producto de la adsorción disociativa del agua en la CeO₂, el carboxilo reaccionaría con un segundo OH dando paso a un carbonato (OCO₂) en el soporte a la vez que dejaría adsorbidos dos hidrógenos atómicos en el metal, estos formarían H₂ el cual se desorbería tan pronto como se genera al igual que el CO₂ producido mediante la disociación del carbonato, dado a que sus adsorciones no son espontaneas y requerirían una mayor energía para que ocurran, lo que se ve reflejado en la reversibilidad de la reacción a altas temperaturas.

Trabajo a futuro

Con el fin de tener datos experimentales confiables es preciso realizar pruebas de actividad para la WGS a baja temperatura con catalizadores propios. Los materiales catalíticos base Pt soportados en óxidos parcialmente reducibles ya se han sintetizado, sin embargo, el trabajo por hacer radica en la caracterización para encontrar la correlación entre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica. Con este propósito se propone realizar la siguiente experimentación:

- **Difracción de rayos X:** con el objeto de determinar las fases cristalinas de los catalizadores, y cómo se ven modificadas entre óxidos simples y óxidos mixtos.
- **Fisisorción de N₂:** Para determinar el tipo de porosidad de los catalizadores (micro, meso o macro), así como su área superficial, volumen y diámetro de poro.
- **Quimisorción de CO:** Con el fin de cuantificar área metálica y dispersión del metal.
- **Quimisorción de H₂:** Para comparar la adsorción de H₂ y CO en el Pt.
- **Ciclos TPR/TPO:** Para observar el comportamiento del catalizador al reducirse y reoxidarse.
- **Pruebas de reacción LTWGS:** Con catalizadores base Pt soportados en CeO₂, ZrO₂, TiO₂, y óxidos mixtos de CeO₂-ZrO₂ y CeO₂-TiO₂.
- **Adsorción-desorción de agua a temperatura programada:** Con el propósito de verificar en qué superficie (soporte o metal) se da la producción de hidrógeno.

Finalmente se propone realizar el mismo tipo de análisis, estadístico y del sentido físico de diversos modelos para los catalizadores antes mencionados, a razón de clarificar el proceder de la reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura en catalizadores de Pt soportados en óxidos parcialmente reducibles.

Nomenclatura

Siglas y acrónimos

AIC	Criterio de información de Akaike (A kaike I nformation C riterion)
AICc	Criterio de información de Akaike corregido para un número bajo de observaciones (corrected A kaike I nformation C riterion)
BE	Energía de unión (B inding E nergy)
BET	Método B runauer- E mmet- T eller
CFCs	Cloro Fluoro Carbonos
DFT	Teoría de densidad de funcionales (D ensity F unctional T heory)
DRX	Difracción de R ayos- X
EEs	Estados E stacionarios
ER#	Modelo cinético tipo Eley- R ideal (#, número de identificación del modelo)
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras (f ace- c entered c ubic)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (F ourier- T ransform I nfrar R ed Spectroscopy)
FTS	Síntesis Fischer-Tropsch (F ischer- T ropsch S ynthesis)
hcp	Estructura de empaque hexagonal cerrado (h exagonal close p acked)
HTWGS	Reacción de desplazamiento de gas de agua a alta temperatura (H igh- T emperature W ater- G as S hift)
IR	Radiación infrarroja (I nfrar R ed R adiation)
LH#	Modelo cinético tipo Langmuir- H inshellwood (#, número de identificación del modelo)
LP#	Modelo cinético tipo Ley de P otencias (#, número de identificación del modelo)
LTWGS	Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura (L ow- T emperature W ater- G as S hift)

MC#	M ecanismo de reacción tipo C arboxilo (#, número de identificación del mecanismo)
MD	M odelo D erivado a partir de mecanismos reportados en la literatura
MF#	M ecanismo de reacción tipo F ormiato (#, número de identificación del mecanismo)
MR#	M ecanismo de reacción tipo R edox (#, número de identificación del mecanismo)
OSC	Capacidad de almacenaje de oxígeno (O xygen S torage C apacity)
PRO	Óxido parcialmente reducible (P artially R educible O xide)
redox	Óxido-reducción
RK4	Método R unge- K utta de 4° orden
SMR	Reformado de metano con vapor (S tream M ethane R eforming)
SSITKA	Análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario (S teady- S tate I sotopic T ransient K inetic A nalysis)
SSR	Suma residual de cuadrados (S um of S quares R esidual)
SST	Suma total de cuadrados (S um of S quares T otal)
TOF	Frecuencia de recambio (T urn O ver F requency)
TPR	Reducción a temperatura programada (T emperature- P rogrammed R eduction)
UV	Radiación ultravioleta (U ltra V iolet R adiation)
WGS	Reacción de desplazamiento de gas de agua (W ater- G as S hift R eaction)
wt%	Porcentaje en peso (W eight percentage)
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos-X cerca de la estructura del borde (X -ray A bsorption N ear the E dge S tructure)

Nomenclatura matemática

A	Factor preexponencial
a, b, c, d	Ordenes de reacción para reactivos y productos de la WGS en modelos cinéticos tipo ley de potencias

a_{ij}, b_i, c_i	Coeficientes del esquema numérico elegido dependiente de la regla de cuadratura utilizada en el método de Runge-Kutta
AB_M	Peso molecular del metal (g/mol)
AIC, AIC_c	Valor del criterio de información de Akaike / Valor del criterio de Akaike corregido
C_i	Concentración de la especie i
D	Dispersión del metal
E_a	Energía de activación
F	Flujo molar total
f, f_{obj}, f_{prb}	Función / Función objetivo para el algoritmo LM / Función de prueba para el algoritmo LM
G	Energía libre de Gibbs estándar
H	Entalpía estándar
h	Tamaño de paso para un método numérico
I	Matriz identidad
J, J^T	Matriz Jacobiana / Transpuesta de la matriz Jacobiana
K_{eq}	Constante de equilibrio de reacción
K_n	Constante de equilibrio de la etapa elemental n
k, k_n, k_n'	Constante cinética de reacción / Constante de velocidad de la etapa n / Constante de la velocidad reversible de la etapa n
L	Función de la máxima verosimilitud
M	Contenido metálico en el catalizador (g _m /g _{cat})
m	Sitio activo en el metal
N	Número total de observaciones o datos experimentales
P_i	Presión parcial de la especie i (atm)

P_{Fit}	Número total de parámetros ajustados de un modelo
P_{Prom}	Media aritmética del conjunto de valores estimados para un parámetro
R^2	Coefficiente de determinación ajustado
R	Velocidad de reacción en términos de la masa del catalizador
R_G	Constante de los gases ideales
r, r_n	Velocidad de reacción / Velocidad de la etapa elemental n
S	Entropía estándar
SSR	Valor de la suma residual de cuadrados
SST	Valor de la suma total de cuadrados
s	Sitio activo en el soporte o sitio activo general
T	Temperatura, temperatura de reacción
t_n	Tiempo en la solución n del método Runge-Kutta
W	Masa del catalizador
w_{AICc}	Peso de la función o peso de Akaike (Akaike weight)
$X, X_{est}, X_{exp}, X_{prom}$	Conversión de CO / Conversión estimada de CO (est) / Conversión experimental de CO (exp) / Promedio aritmético de la conversión experimental de CO (prom)
x, x_a	Variable dependiente / valor de la variable dependiente en el punto actual de solución
Y_i, y	Soluciones intermedias / solución final del método numérico Runge-Kutta
y	Vector de datos observados
z	Factor de distribución normal

Letras griegas

α	Término provisional utilizado como cambio de variable o para el agrupamiento de parámetros, su forma depende de la ecuación en la que se utilice.
β	Términos de reversibilidad para la WGS o aproximación al equilibrio

Δ	Cambio, sea incremento o decremento de una propiedad termodinámica
$\theta_m, \theta_s, \theta_{int}, \theta_i$	Fracción de sitios libres en el metal (m) / en el soporte (s) o en la interfaz (int) / Fracción de sitios activos ocupados por la especie i , sean reactivos, productos o intermediarios
λ	Parámetro de regulación del algoritmo LM
$\mu_{IC95\%}$	Intervalo de confianza al 95%
π	Número Pi ≈ 3.1416
ρ_{cat}	Densidad del catalizador
σ	Número de Horiuti
σ_{es}	Desviación estándar del conjunto de valores de un parámetro

Bibliografía



- Akaike, H., 1974. A new look at the statistical model identification. *IEEE Trans. Autom. Control* 19, 716–723. <https://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>
- Amadeo, N.E., Laborde, M.A., 1995. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* 20, 949–956. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(94\)00130-R](https://doi.org/10.1016/0360-3199(94)00130-R)
- Andreeva, D., 2002. Low temperature water gas shift over gold catalysts. *Gold Bull.*
- Ascher, U.M., Petzold, L.R., 1997. Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations 330.
- Ayastuy, J.L., Gutie, M.A., Gonza, J.R., 2005. Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst 10.
- Balat, Mustafa, Balat, Mehmet, 2009. Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 3589–3603. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.067>
- Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S., 2008. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy* 33, 554–570. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>
- Bunluesin, T., Gorte, R.J., Graham, G.W., 1998. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties. *Appl. Catal. B Environ.* 15, 107–114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00040-4)
- Burden, R.L., Faires, J.D., 2011. Numerical analysis, 9th ed. ed. Brooks/Cole, Cengage Learning, Boston, MA.
- Burnham, K.P., Anderson, D.R., Burnham, K.P., 2002. Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach, 2nd ed. ed. Springer, New York.
- Byron Smith, R.J., Muruganandam, L., Murthy, S.S., 2010. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8, 34.
- Carter, J.H., 2016. Gold catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction (Tesis Doctoral). Cardiff University, Cardiff, UK.
- Cordero, M.X., 2018. Producción de H₂ puro a partir de la reacción WGS acoplada a una membrana Pd-Ag (Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, CDMX, México.

- Criscuoli, A., Basile, A., Drioli, E., 2000. An analysis of the performance of membrane reactors for the water–gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catal. Today* 56, 53–64. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00262-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00262-X)
- Ding, O., Chan, S., 2008. Water–gas shift reaction – A 2-D modeling approach. *Int. J. Hydrog. Energy* 33, 4325–4336. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.087>
- Efron, B., 1979. Computers and the Theory of Statistics: Thinking the Unthinkable. *SIAM Rev.* 21, 460–480. <https://doi.org/10.1137/1021092>
- Escobedo, M.A., 2008. Producción de hidrógeno mediante la reacción de desplazamiento de agua (WGS) combinada con absorción de CO₂ (AEWGS) (Doctorado). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chihuahua.
- Germani, G., Schuurman, Y., 2006. Water-gas shift reaction kinetics over μ -structured Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *AIChE J.* 52, 1806–1813. <https://doi.org/10.1002/aic.10764>
- Gokhale, A.A., Dumesic, J.A., Mavrikakis, M., 2008. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 1402–1414. <https://doi.org/10.1021/ja0768237>
- Gonzo, E., 2011. Conceptos Basicos sobre los Fenomenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea, 1a ed. EUNSA, Salta - Argentina.
- Gorte, R.J., Zhao, S., 2005. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals. *Catal. Today* 104, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.034>
- Grabow, L.C., Gokhale, A.A., Evans, S.T., Dumesic, J.A., Mavrikakis, M., 2008. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. *J. Phys. Chem. C* 112, 4608–4617. <https://doi.org/10.1021/jp7099702>
- Grenoble, D., 1981. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts. *J. Catal.* 67, 90–102. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3)
- Grenoble, D., 1981. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction 1. The kinetics over supported metal catalysts. *J. Catal.* 67, 90–102. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90263-3)
- Haber, F., van Oordt, G., 1905. Über die Bildung von Ammoniak den Elementen. *Z. Für Anorg. Chem.* 44, 341–378. <https://doi.org/10.1002/zaac.19050440122>
- Hosseini, S.E., Wahid, M.A., 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>

- Jacobs, G., Graham, U., Chenu, E., Patterson, P., Dozier, A., Davis, B., 2005. Low-temperature water-gas shift: impact of Pt promoter loading on the partial reduction of ceria and consequences for catalyst design. *J. Catal.* 229, 499–512. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.031>
- Jeong, D.-W., Na, H.-S., Shim, J.-O., Jang, W.-J., Roh, H.-S., Jung, U.H., Yoon, W.L., 2014. Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu–CeO₂ catalysts: An optimization of Cu loading. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 9135–9142. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.005>
- Jha, A., Lee, Y.-L., Jang, W.-J., Shim, J.-O., Jeon, K.-W., Na, H.-S., Kim, H.-M., Roh, H.-S., Jeong, D.-W., Jeon, S.G., Na, J.-G., Yoon, W.L., 2017. Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction. *Mol. Catal.* 433, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.028>
- Kaiser, P., Unde, R.B., Kern, C., Jess, A., 2013. Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Ing. Tech.* 85, 489–499. <https://doi.org/10.1002/cite.201200179>
- Kalamaras, C.M., Americanou, S., Efstathiou, A.M., 2011. “Redox” vs “associative formate with –OH group regeneration” WGS reaction mechanism on Pt/CeO₂: Effect of platinum particle size. *J. Catal.* 279, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.024>
- Kalamaras, C.M., Dionysiou, D.D., Efstathiou, A.M., 2012. Mechanistic Studies of the Water–Gas Shift Reaction over Pt/Ce_x Zr_{1–x} O₂ Catalysts: The Effect of Pt Particle Size and Zr Dopant. *ACS Catal.* 2, 2729–2742. <https://doi.org/10.1021/cs3006204>
- Kalamaras, C.M., Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I., Efstathiou, A.M., 2009. Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalyst. *J. Catal.* 264, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.002>
- Kandemir, T., Schuster, M.E., Senyshyn, A., Behrens, M., Schlögl, R., 2013. The Haber–Bosch Process Revisited: On the Real Structure and Stability of “Ammonia Iron” under Working Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 12723–12726. <https://doi.org/10.1002/anie.201305812>
- Key World Energy Statistics, 2016. . Int. Energy Agency 97. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>
- Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., Rajkumar, A., Sousa, J.M.G., Ferreira, A.L.C., Campos-Gil, J., Gracio, J., 2012. Hydrogen storage for energy application, in: *Hydrogen Storage*. InTech, Rijeka, Croacia.

- Levenspiel, O., 2012. Ingeniería de las reacciones químicas, 3a ed., [reimp.]. ed. Limusa, México.
- Liguori, S., Kian, K., Buggy, N., Anzelmo, B.H., Wilcox, J., 2020. Opportunities and challenges of low-carbon hydrogen via metallic membranes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 80, 100851. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100851>
- McKibbin, W.J., Wilcoxon, P.J., 2002. The Role of Economics in Climate Change Policy. *J. Econ. Perspect.* 16, 107–129. <https://doi.org/10.1257/0895330027283>
- Moe, J.M., 1962. Design of Water-Gas Shift Reactors. *Chem. Eng. Prog.*
- Moncada, N.G., 2017. ON THE RATE-LIMITING STEP OF THE WGS REACTION: DESIGN OF THE MODEL CATALYST 290.
- Moulijn, J.A., Leeuwen, P.W.N.M. van, Santen, R.A. van (Eds.), 1993. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis, *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, Amsterdam ; New York.
- Newsome, D.S., 1980. The Water-Gas Shift Reaction. *Catal. Rev.* 21, 275–318. <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>
- Phatak, A.A., Koryabkina, N., Rai, S., Ratts, J.L., Ruettinger, W., Farrauto, R.J., Blau, G.E., Delgass, W.N., Ribeiro, F.H., 2007. Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. *Catal. Today* 123, 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.02.031>
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., 2007. Numerical recipes: the art of scientific computing, 3rd ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York.
- Radhakrishnan, R., Willigan, R.R., Dardas, Z., Vanderspurt, T.H., 2006. Water gas shift activity of noble metals supported on ceria-zirconia oxides. *AIChE J.* 52, 1888–1894. <https://doi.org/10.1002/aic.10785>
- Reddy, G.K., Smirniotis, P.G., 2015. Introduction About WGS Reaction, in: *Water Gas Shift Reaction*. Elsevier, pp. 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420154-5.00001-2>
- Rhodes, C., Hutchings, G.J., Ward, A.M., 1995. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catal. Today* 23, 43–58. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-O](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-O)
- Ribeiro, M.C., Jacobs, G., Linganiso, L., Azzam, K.G., Graham, U.M., Davis, B.H., 2011. Low Temperature Water Gas Shift: Evaluation of Pt/HfO₂ and Correlation between Reaction Mechanism and Periodic Trends in Tetravalent (Ti, Zr, Hf, Ce, Th) Metal Oxides. *ACS Catal.* 1, 1375–1383. <https://doi.org/10.1021/cs200231h>
- Robertson, A.J.B., 1975. The Early History of Catalysis. *Platin. Met. Rev.* 19, 6.

- Saeidi, S., Fazlollahi, F., Najari, S., Iranshahi, D., Klemeš, J.J., Baxter, L.L., 2017. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review. *J. Ind. Eng. Chem.* 49, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.003>
- Sagata, K., Imazu, N., Yahiro, H., 2013. Study on factors controlling catalytic activity for low-temperature water–gas-shift reaction on Cu-based catalysts. *Catal. Today* 201, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.064>
- Spiess, A.-N., Neumeyer, N., 2010. RAesnearechvaraticllue ation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach.
- Sun, J., DesJardins, J., Buglass, J., Liu, K., 2005. Noble metal water gas shift catalysis: Kinetics study and reactor design. *Int. J. Hydrog. Energy* 30, 1259–1264. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.013>
- Sun, K., Kohyama, M., Tanaka, S., Takeda, S., 2017. Reaction Mechanism of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/TiO₂ Catalysts. *J. Phys. Chem.* 40.
- Tibiletti, D., Fonseca, A.A.-, Burch, R., Chen, Y., Fisher, J.M., Goguet, A., Hardacre, C., Hu, P., Thompsett, D., 2005. DFT and In Situ EXAFS Investigation of Gold/Ceria–Zirconia Low-Temperature Water Gas Shift Catalysts: Identification of the Nature of the Active Form of Gold. *J. Phys. Chem. B* 109, 22553–22559. <https://doi.org/10.1021/jp054576s>
- Uchida, H., Isogai, N., Oba, M., Hasegawa, T., 1967. The Zinc Oxide-Copper Catalyst for Carbon Monoxide-Shift Conversion. I. The Dependency of the Catalytic Activity on the Chemical Composition of the Catalyst. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40, 1981–1986. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.1981>
- Ur Rashid, H., Sadiq, M., Abid Zia, M., Sadiq, S., Sohail Ahmad, M., Aman, R., Humayun, M., Ali, R., 2016. Photooxidation of Toluene: Correlation of Noble Metal Loading on Titania and Activation Energy. *J. Chem.* 2016, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/4231467>
- Van Santen, R.A., 2017. *Modern Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Vielstich, W., 2010. *Handbook of fuel cells fundamentals, technology and applications*. Wiley Interscience, Hoboken, NJ.
- Vignatti, Ch., Avila, M.S., Apesteguía, C.R., Garetto, T.F., 2010. Catalytic and DRIFTS study of the WGS reaction on Pt-based catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 7302–7312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.180>

- Wang, X., Gorte, R.J., 2003. The effect of Fe and other promoters on the activity of Pd/ceria for the water-gas shift reaction. *Appl. Catal. Gen.* 247, 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00095-4)
- Watanabe, S., Ma, X., Song, C., 2009. Characterization of Structural and Surface Properties of Nanocrystalline TiO₂–CeO₂ Mixed Oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. *J. Phys. Chem. C* 113, 14249–14257. <https://doi.org/10.1021/jp8110309>
- Xue, E., O’Keeffe, M., Ross, J.R.H., 1996. Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. *Catal. Today* 30, 107–118. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00323-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00323-1)
- Zeng, Z.-H., Da Silva, J.L.F., Deng, H.-Q., Li, W.-X., 2009. Density functional theory study of the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface. *Phys. Rev. B* 79, 205413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.20541>

Apéndice A: Derivación de modelos cinéticos

A.1 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional MR5 para Pt/CeO₂

El modelo que se presenta en la ecuación 6.2-5a se deriva del mecanismo de reacción redox bifuncional **MR5** para catalizadores de Pt/CeO₂ siendo el paso limitante la expresión A.1-2. El análisis de los números de Horiuti se muestran en la Tabla A.1-1, con lo que se verifica la homogeneidad del mecanismo.

Tabla A.1-1. Homogeneidad del mecanismo MR5.

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.1-1)	1
$H_2O + s \rightleftharpoons H_2 + Os (*)$	(A.1-2)	1
$COm + Os \rightleftharpoons CO_2 + s + m$	(A.1-3)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

A continuación, se establecen las velocidades asociadas a cada etapa elemental, donde A.1-4 es la velocidad de adsorción del monóxido de carbono en la superficie metálica, A.1-5 es la velocidad de oxidación de la superficie del soporte y generación del hidrógeno gaseoso y la expresión A.1-6 es la velocidad de formación de CO₂. La primera y la última etapa se encuentran en equilibrio.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_m N_m - k_1' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.1-4)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \theta_s N_s - k_2' P_{H_2} \theta_O N_s \quad (A.1-5)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{CO} \theta_O N_m N_s - k_3' P_{CO_2} \theta_m \theta_s N_m N_s = 0 \quad (A.1-6)$$

En las siguientes dos expresiones se observan los balances de sitios en el metal (A.1-7) y en el soporte (A.1-8).

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} \quad (A.1-7)$$

$$1 = \theta_s + \theta_o \quad (\text{A.1-8})$$

De la ecuación A.1-4 es posible obtener el valor de la fracción de sitios ocupados por el CO en el metal θ_{CO} . como se muestra en la expresión A.1-9, mientras que de la ecuación A.1-6 se despeja la fracción de sitios ocupados por oxígeno atómico en el soporte (Eq. A.1-10).

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_m \quad (\text{A.1-9})$$

$$\theta_o = K_1^{-1} K_3^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2} \theta_s \quad (\text{A.1-10})$$

Sustituyendo la fracción de sitios oxidados en el soporte de la ecuación A.1-10 en el balance de sitios de la expresión A.1-8 se obtiene la fracción de sitios vacíos en el soporte.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_1^{-1} K_3^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2}} \quad (\text{A.1-11})$$

Con el fin de obtener la velocidad de reacción global se sustituyen las expresiones A.1-10 y A.1-11 en la ecuación A.1-5.

$$R = \frac{k P_{H_2O} - k_2' K_1^{-1} K_3^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2} P_{H_2}}{1 + K_1^{-1} K_3^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2}} \quad (\text{A.1-12})$$

$$R = \frac{k P_{H_2O} (1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}})}{1 + K_1^{-1} K_3^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2}} \quad (\text{A.1-13})$$

En las expresiones anteriores se engloban algunas constantes y se redefinen otras de la siguiente manera:

$$k = k_2 \quad (\text{A.1-14})$$

$$K_{eq} = K_1 K_2 K_3 \quad (\text{A.1-15})$$

$$R = \frac{r}{N_s} \quad (\text{A.1-16})$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \quad (\text{A.1-17})$$

Finalmente, al sustituir el término de reversibilidad (Eq. A.1-17) en la expresión A.1-13 se obtiene la forma final de la velocidad de reacción global, como se muestra a continuación:

$$R = \frac{kP_{H_2O}(1-\beta)}{1+K_1^{-1}K_3^{-1}P_{CO}^{-1}P_{CO_2}} \quad (A.1-18)$$

A.2 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional MR5 para Pt/TiO₂

El modelo presentado en la expresión 6.2-5b se deriva del mecanismo redox bifuncional **MR5** para catalizadores de metales nobles soportados en ceria y titania. A continuación, se presentan los pasos elementales de este.

Tabla A.2-1. Homogeneidad del mecanismo MR5.

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.2-1)	1
$H_2O + s \rightleftharpoons H_2 + Os$	(A.2-2)	1
$COm + Os \rightleftharpoons CO_2 + s + m$ (*)	(A.2-3)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

Utilizando la aproximación del pseudoequilibrio, se ha supuesto a la expresión A.2-3 como el paso limitante (*) mientras que el resto se encuentran en equilibrio.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_m N_m - k_1' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.2-4)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \theta_s N_s - k_2' P_{H_2} \theta_O N_s = 0 \quad (A.2-5)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{CO} \theta_O N_m N_s - k_3' P_{CO_2} \theta_m \theta_s N_m N_s \quad (A.2-6)$$

La expresión A.2-4 es la velocidad de adsorción del monóxido de carbono en la superficie del metal, en la expresión A.2-5 se muestra la velocidad de formación de hidrógeno gaseoso y la adsorción del oxígeno en el soporte mientras que en la expresión A.2-6 representa la velocidad de formación del dióxido de carbono.

En el siguiente par de expresiones se observan los balances de sitios activos tanto en el metal (A.2-7) como en el soporte (A.2-8)

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} \quad (A.2-7)$$

$$1 = \theta_s + \theta_O \quad (A.2-8)$$

En donde θ_m , θ_s , θ_{CO} y θ_O son las fracciones de sitios libres en el metal, sitios libres en el soporte, sitios ocupados por monóxido de carbono y sitios ocupados por oxígeno respectivamente. De las expresiones A.2-4 y A.2-5 se despejan a θ_{CO} y θ_O como se muestra abajo.

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_m \quad (A.2-9)$$

$$\theta_O = K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \theta_s \quad (A.2-10)$$

Sustituyendo A.2-9 y A.2-10 en A.2-7 y A.2-8 respectivamente y despejando a θ_m y θ_s se obtiene:

$$\theta_m = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO}} \quad (A.2-11)$$

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1}} \quad (A.2-12)$$

Tanto las expresiones de θ_{CO} y θ_O (A.2-9 y A.2-10) así como θ_m y θ_s (A.2-11 y A.2-12) se sustituyen en la velocidad de reacción 3 que se muestra en la ecuación A-6, reemplazando “ r_3 ” (velocidad del paso limitante) por “ r ” (velocidad de reacción global).

$$r = \frac{k_3 N_m N_s K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1}}{(1 + K_1 P_{CO})(1 + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1})} - \frac{k_3' N_m N_s P_{CO_2}}{(1 + K_1 P_{CO})(1 + K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1})} \quad (A.2-13)$$

La expresión A.2-13 se simplifica debido a que se tiene el mismo denominador en ambos cocientes y se factoriza a k_3 , N_m , N_s , K_1 , K_2 , P_{CO} , P_{H_2O} y P_{H_2} para obtener la expresión A.2-14.

$$r = \frac{k_3 N_m N_s K_1 K_2 P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_1 K_2 K_3 P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{[1 + K_1 P_{CO}][1 + (K_2 P_{H_2O} / P_{H_2})]} \quad (A.2-14)$$

En la expresión anterior se engloban algunas constantes, siendo:

$$k = k_3 \quad (A.2-15)$$

$$K_{eq} = K_1 K_2 K_3 \quad (A.2-16)$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}} \quad (A.2-17)$$

$$R = \frac{r}{N_m N_s} \quad (A.2.18)$$

Para finalizar se sustituyen las cuatro ecuaciones anteriores en la expresión A.2-14 para obtener un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood bifuncional (**LH5**) derivado del mecanismo redox **MR5**.

$$R = \frac{kK_1K_2P_{CO}P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}(1-\beta)}{[1+K_1P_{CO}][1+(K_2P_{H_2O}/P_{H_2})]} \quad (A.2-19)$$

A.3 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional con grupos OH MR7 para TiO₂

El modelo presentado en la expresión 6.2-6 se deriva del mecanismo redox bifuncional con grupos OH **MR7** para el catalizador de Pt soportado en titania. A continuación, se presentan los pasos elementales de este mecanismo.

Tabla A.3-1. Homogeneidad del mecanismo MR7 (TiO₂).

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.3-1)	1
$H_2O + 2s \rightleftharpoons OHs + Hs (*)$	(A.3-2)	1
$OHs + s \rightleftharpoons Os + Hs$	(A.3-3)	1
$2Hs \rightleftharpoons H_2 + 2s$	(A.3-4)	1
$COm + Os \rightleftharpoons CO_2 + m + s$	(A.3-5)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

Para el catalizador mencionado más arriba, los autores que reportan el mecanismo anterior proponen la expresión A.3-2 como paso limitante. A partir de la aproximación del pseudoequilibrio se presentan las velocidades correspondientes a cada uno de los pasos elementales.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_m N_m - k_1' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.3-6)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \theta_s^2 N_s^2 - k_2' \theta_{OH} \theta_H N_s^2 \quad (A.3-7)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{OH} \theta_s N_s^2 - k_3' \theta_O \theta_H N_s^2 = 0 \quad (A.3-8)$$

$$r_4 = k_4 \theta_H^2 N_s^2 - k_4' P_{H_2} \theta_s^2 N_s^2 = 0 \quad (A.3-9)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{CO} \theta_O N_m N_s - k_5' P_{CO_2} \theta_m \theta_s N_m N_s = 0 \quad (A.3-10)$$

En la expresión A.3-6 se muestra la velocidad de adsorción del monóxido de carbono, en la expresión A.3-7 la velocidad de activación del agua para la generación de OHs y Hs adsorbidos, la expresión A.3-8 muestra la velocidad de disociación del grupo OH, en la A.3-9 la formación de hidrógeno gaseoso y en la expresión A.3-10 la reacción superficial entre COm y Os para la formación del gas de dióxido de carbono.

En las expresiones A.3-11 y A.3-12 se muestran los balances de sitios activos para el metal y el soporte respectivamente.

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} \quad (\text{A.3-11})$$

$$1 = \theta_s + \theta_{OH} + \theta_O + \theta_H \quad (\text{A.3-12})$$

En donde los subíndices m y s representan los sitios activos libres en el metal y soporte respectivamente, mientras que los subíndices CO , OH , O y H representan los sitios ocupados por el monóxido de carbono, grupo hidroxilo, oxígeno e hidrógeno monoatómicos.

De la ecuación A.3-6 se despeja a θ_{CO} para obtener la siguiente expresión:

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_m \quad (\text{A.3-13})$$

De las expresiones A.3-8, A.3-9 y A.3-10 se obtienen por despeje las variables θ_{OH} , θ_H y θ_O respectivamente tal como se muestra a continuación.

$$\theta_{OH} = \alpha^{-1} P_{CO}^{-1} P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2} \theta_s \quad (\text{A.3-14})$$

$$\theta_H = K_4^{-0.5} P_{H_2}^{0.5} \theta_s \quad (\text{A.3-15})$$

$$\theta_O = K_1^{-1} K_5^{-1} P_{CO}^{-1} P_{CO_2} \theta_s \quad (\text{A.3-16})$$

En donde:

$$\alpha = K_1 K_3 K_4^{0.5} K_5 \quad (\text{A.3-17})$$

Al sustituir la expresión A.3-13 en la A.3-11 es posible obtener la fracción de sitios vacíos en el metal θ_m

$$\theta_m = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO}} \quad (\text{A.3-18})$$

De manera similar a lo realizado en el paso anterior es posible encontrar la fracción de sitios vacíos en el soporte θ_s al sustituir las expresiones A.3-14 a A.3-16 en la ecuación A.3-12.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_A P_{CO_2} P_{CO}^{-1} P_{H_2}^{0.5} + K_B P_{CO_2} P_{CO}^{-1} + K_C P_{H_2}^{0.5}} \quad (A.3-19)$$

con:

$$K_A = \alpha^{-1} \quad (A.3-20)$$

$$K_B = K_1^{-1} K_5^{-1} \quad (A.3-21)$$

$$K_C = K_4^{-0.5} \quad (A.3-22)$$

Con el fin de obtener la velocidad de reacción global que se muestra en la expresión A.3-23 es necesario sustituir las ecuaciones A.3-14 y A.3-19 en la A.3-7.

$$R = \frac{k P_{H_2O} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}}\right)}{(1 + K_A P_{CO_2} P_{CO}^{-1} P_{H_2}^{0.5} + K_B P_{CO_2} P_{CO}^{-1} + K_C P_{H_2}^{0.5})^2} \quad (A.3-23)$$

A.4 Modelo derivado del mecanismo redox bifuncional con grupos OH MR7 para TiO₂ y CeO₂

El modelo presentado en la expresión 6.2-7a se deriva del mecanismo *redox* bifuncional con grupos OH **MR7** para el catalizador de Pt soportado en titania o ceria. A continuación, se presentan los pasos elementales de este mecanismo.

Tabla A.4-1. Homogeneidad del mecanismo MR7 (CeO₂).

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.4-1)	1
$H_2O + 2s \rightleftharpoons OHs + Hs$	(A.4-2)	1
$OHs + s \rightleftharpoons Os + Hs$	(A.4-3)	1
$2Hs \rightleftharpoons H_2 + 2s$	(A.4-4)	1
$COm + Os \rightleftharpoons CO_2 + m + s (*)$	(A.4-5)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

Los pasos del mecanismo son los mismos que el derivado en la Sección A.4 sin embargo al tratarse de otro sistema catalítico se propone la expresión A.4-5 como paso limitante.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_m N_m - k_1' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.4-6)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \theta_s^2 N_s^2 - k_2' \theta_{OH} \theta_H N_s^2 = 0 \quad (A.4-7)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{OH} \theta_s N_s^2 - k_3' \theta_O \theta_H N_s^2 = 0 \quad (A.4-8)$$

$$r_4 = k_4 \theta_H^2 N_s^2 - k_4' P_{H_2} \theta_s^2 N_s^2 = 0 \quad (A.4-9)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{CO} \theta_O N_m N_s - k_5' P_{CO_2} \theta_m \theta_s N_m N_s \quad (A.4-10)$$

Mediante la aproximación del pseudoequilibrio se establecen las ecuaciones A.4-6 a A.4-9 igualadas a cero. En las expresiones A.4-11 y A.4-12 se muestran los balances de sitios activos para el metal y el soporte respectivamente.

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} \quad (A.4-11)$$

$$1 = \theta_s + \theta_{OH} + \theta_O + \theta_H \quad (A.4-12)$$

En donde los subíndices m y s representan los sitios activos libres en el metal y soporte respectivamente, mientras que los subíndices CO , OH , O y H representan los sitios ocupados por el monóxido de carbono, grupo hidroxilo, oxígeno e hidrógeno monoatómicos.

De la ecuación A.4-6 se despeja a θ_{CO} para obtener la siguiente expresión:

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_m \quad (A.4-13)$$

De las expresiones A.4-7, A.4-8 y A.4-9 se obtienen por despeje las variables θ_{OH} , θ_H y θ_O respectivamente tal como se muestra a continuación.

$$\theta_{OH} = K_2 K_4^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} \theta_s \quad (A.4-14)$$

$$\theta_H = K_4^{-0.5} P_{H_2}^{0.5} \theta_s \quad (A.4-15)$$

$$\theta_O = K_2 K_3 K_4 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \theta_s \quad (A.4-16)$$

Al sustituir la expresión A.4-13 en la A.4-11 es posible obtener la fracción de sitios vacíos en el metal θ_m

$$\theta_m = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO}} \quad (A.4-17)$$

De manera similar a lo realizado en el paso anterior es posible encontrar la fracción de sitios vacíos en el soporte θ_s al sustituir las expresiones A.4-14 a A.4-16 en la ecuación A.4-12.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_2 K_3 K_4 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_2 K_4^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} + K_4^{-0.5} P_{H_2}^{0.5}} \quad (A.4-18)$$

Con el fin de obtener la velocidad de reacción global que se muestra en la expresión A.4-19 es necesario sustituir las ecuaciones A.4-13, A.4-16, A.4-17 y A.4-18 en la A.4-10.

$$R = \frac{kK_1K_2K_3K_4P_{CO}P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}\left(1 - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}}\right)}{(1+K_1P_{CO})(1+K_2K_3K_4P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}+K_2K_4^{0.5}P_{H_2O}P_{H_2}^{-0.5}+K_4^{-0.5}P_{H_2}^{0.5})} \quad (A.4-19)$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_{eq}P_{CO}P_{H_2O}} \quad (A.4-20)$$

La expresión A.4-19 puede simplificarse sustituyendo en ella el término de reversibilidad característico de la reacción WGS, el cual se muestra en la ecuación A.4-20

$$R = \frac{kK_1K_2K_3K_4P_{CO}P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}(1-\beta)}{(1+K_1P_{CO})(1+K_2K_3K_4P_{H_2O}P_{H_2}^{-1}+K_2K_4^{0.5}P_{H_2O}P_{H_2}^{-0.5}+K_4^{-0.5}P_{H_2}^{0.5})} \quad (A.4-21)$$

A.5 Modelo derivado del mecanismo asociativo tipo formiato bifuncional MF2

A continuación, se presentan los pasos elementales del mecanismo asociativo tipo formiato MF2, y se verifica su homogeneidad a partir de los números de Horiuti de cada etapa.

Tabla A.5-1. Homogeneidad del mecanismo MF2.

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$H_2O + Os + s \rightleftharpoons 2OHs$	(A.5-1)	1
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.5-2)	1
$OHs + m \rightleftharpoons Hm + Os$	(A.5-3)	1
$COm + OHs \rightleftharpoons HCOOm, s$	(A.5-4)	1
$HCOOm, s \rightleftharpoons CO_2 + Hm + s (*)$	(A.5-5)	1
$2Hm \rightleftharpoons H_2 + 2m$	(A.5-6)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

De acuerdo a lo presentado por los autores (ver Sección 4.2) el paso limitante de la reacción es la descomposición del formiato en CO₂ e hidrógeno atómico, lo que corresponde a la expresión A.5-5. Bajo la suposición del pseudoequilibrio las velocidades que representan a cada uno de los pasos elementales se igualan a cero (Ecs. A.5-8 a A.5-12) a excepción del paso limitante.

$$r_1 = k_1 P_{H_2O} \theta_O \theta_s N_s^2 - k_1' \theta_{OH}^2 N_s^2 = 0 \quad (A.5-7)$$

$$r_2 = k_2 P_{CO} \theta_m N_m - k_2' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.5-8)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{OH} \theta_m N_s N_m - k_3' \theta_H \theta_O N_s N_m = 0 \quad (A.5-9)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} N_s N_m - k_4' \theta_{HCOO} N_{iz} = 0 \quad (A.5-10)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{HCOO} N_{iz} - k_5' P_{CO_2} \theta_H \theta_s N_s N_m \quad (A.5-11)$$

$$r_6 = k_6 \theta_H^2 N_s^2 - k_6' P_{H_2} \theta_m^2 N_m^2 = 0 \quad (A.5-12)$$

Las expresiones A.5-13 y A.5-14 representan los balances de sitios en el soporte y en el metal respectivamente. Para fines prácticos, se ha renombrado a los sitios metálicos y del soporte en los que se encuentra adsorbido el formiato como un solo sitio en la interfaz (ver Ecs. A.5-10 y A.5-11), por lo

tanto, se requiere de un balance extra para este tipo de sitios interfaciales, el cual se muestra en la expresión A.5-15.

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} + \theta_H \quad (\text{A.5-13})$$

$$1 = \theta_s + \theta_O + \theta_{OH} \quad (\text{A.5-14})$$

$$1 = \theta_{iz} + \theta_{HCOO} \quad (\text{A.5-15})$$

Con el fin de conocer las expresiones para las fracciones de sitios ocupadas por cada una de las especies intermediarias se despeja a cada una de ellas de las ecuaciones A.5-8 a A.5-12.

$$\theta_{CO} = K_2 P_{CO} \theta_m \quad (\text{A.5-16})$$

$$\theta_H = K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5} \theta_m \quad (\text{A.5-17})$$

$$\theta_O = K_1 K_3^2 K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} \theta_s \quad (\text{A.5-18})$$

$$\theta_{OH} = K_1 K_3 K_6^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} \theta_s \quad (\text{A.5-19})$$

$$\theta_{HCOO} = K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5} \theta_m \theta_s \quad (\text{A.5-20})$$

Al sustituir las expresiones A.5-16 y A.5-17 en el balance de sitios metálicos (Ec. A.5-13) se obtiene:

$$\theta_m = \frac{1}{1 + K_2 P_{CO} + K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5}} \quad (\text{A.5-21})$$

Por su parte, cuando se sustituyen las expresiones A.5-18 y A.5-19 correspondientes a las especies adsorbidas en el soporte se obtiene, en el balance de sitios que se muestra en la expresión A.5-14, se obtiene la ecuación que se muestra a continuación.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_1 K_3^2 K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_1 K_3 K_6^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5}} \quad (\text{A.5-22})$$

Para obtener la velocidad de reacción global se sustituyen las ecuaciones A.5-17, A.5-20, A.5-21 y A.5-22 en la expresión A.5-11.

$$R = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 P_{CO} P_{H_2O} - k_5' K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{(1 + K_2 P_{CO} + K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5})(1 + K_1 K_3^2 K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_1 K_3 K_6^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5})} \quad (A.5-23)$$

Al simplificar la expresión anterior se obtiene la velocidad de reacción global de una manera más ordenada.

$$R = \frac{k K_1 K_2 K_3 K_4 P_{CO} P_{H_2O} (1 - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}})}{(1 + K_2 P_{CO} + K_6^{-0.5} P_{H_2}^{0.5})(1 + K_1 K_3^2 K_6 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_1 K_3 K_6^{0.5} P_{H_2O} P_{H_2}^{-0.5})} \quad (A.5-24)$$

A.6 Modelo derivado del mecanismo asociativo tipo carboxilo monofuncional MC2

Los pasos elementales que se muestran a continuación (Ecs. A.6-1 a A.6-8) corresponden al mecanismo asociativo tipo carboxilo monofuncional para catalizadores de Pt/Al₂O₃.

Tabla A.6-1. Homogeneidad del mecanismo MF2.

Paso elemental		Números de Horiuti (σ)
$CO + m \rightleftharpoons COm$	(A.6-1)	1
$H_2O + m \rightleftharpoons H_2Om$	(A.6-2)	1
$H_2Om + m \rightleftharpoons OHm + Hm$	(A.6-3)	1
$COm + OHm \rightleftharpoons COOHm + m$	(A.6-4)	1
$COOHm + m \rightleftharpoons CO_2m + Hm (*)$	(A.6-5)	1
$2Hm \rightleftharpoons H_2m + m$	(A.6-6)	1
$CO_2m \rightleftharpoons CO_2 + m$	(A.6-7)	1
$H_2m \rightleftharpoons H_2 + m$	(A.6-8)	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	---	

Mediante la suposición del pseudoequilibrio se describen las velocidades correspondientes a los pasos anteriores, considerando a la expresión A.6-5 como el paso limitante de la reacción de acuerdo a lo descrito por los autores (ver Sección 4.2).

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_m N_m - k_1' \theta_{CO} N_m = 0 \quad (A.6-9)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2O} \theta_m N_m - k_2' \theta_{H_2O} N_m = 0 \quad (A.6-10)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{H_2O} \theta_m N_m^2 - k_3' \theta_{OH} \theta_H N_m^2 = 0 \quad (A.6-11)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_{OH} N_m^2 - k_4' \theta_{COOH} \theta_m N_m^2 = 0 \quad (A.6-12)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{COOH} \theta_m N_m^2 - k_5' \theta_{CO_2} \theta_H N_m^2 \quad (A.6-13)$$

$$r_6 = k_6 \theta_H^2 N_m^2 - k_6' \theta_{H_2} \theta_m N_m^2 = 0 \quad (A.6-14)$$

Debido a que es el mecanismo actúa de manera monofuncional, es posible describir un solo balance para los sitios activos del catalizador, tal como se muestra a continuación:

$$1 = \theta_m + \theta_{CO} + \theta_{H_2O} + \theta_{OH} + \theta_H + \theta_{COOH} + \theta_{H_2} + \theta_{CO_2} \quad (A.6-15)$$

De las ecuaciones A.6-9 a A.6-14 omitiendo la A.6-13, es posible despejar y conocer las expresiones para cada una de las fracciones de sitios ocupadas por las especies e intermediarios presentes en el mecanismo.

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_m \quad (A.6-16)$$

$$\theta_{H_2O} = K_2 P_{H_2O} \theta_m \quad (A.6-17)$$

$$\theta_{OH} = \frac{K_8^{0.5} K_6^{0.5} K_3 K_2 P_{H_2O} \theta_m}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (A.6-18)$$

$$\theta_H = \frac{P_{H_2}^{0.5} \theta_m}{K_8^{0.5} K_6^{0.5}} \quad (A.6-19)$$

$$\theta_{H_2} = \frac{P_{H_2} \theta_m}{K_8} \quad (A.6-20)$$

$$\theta_{CO_2} = \frac{P_{CO_2} \theta_m}{K_7} \quad (A.6-21)$$

$$\theta_{COOH} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2O} \theta_m}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (A.6-22)$$

Al sustituir las expresiones anteriores en el balance de sitios activos del catalizador (Ec. A.6-15) se obtiene:

$$\theta_m = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{H_2O} + \frac{K_8^{0.5} K_6^{0.5} K_3 K_2 P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}^{0.5}}{K_8^{0.5} K_6^{0.5}} + \dots + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}}{K_8} + \frac{P_{CO_2}}{K_7}} \quad (A.6-23)$$

Para fines prácticos, el denominador de la expresión anterior se sustituirá momentáneamente por “ α ”.

Con el fin de obtener la velocidad de reacción global, se sustituyen las expresiones A.6-19, A.6-20, A.6-22 y A.6-23 en la ecuación A.6-13 como se observa abajo.

$$R = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2 O} P_{H_2}^{-0.5} - k_5' K_6^{-0.5} K_7^{-1} K_8^{-0.5} P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5}}{\alpha^2} \quad (\text{A.6-24})$$

Al factorizar el numerador de la expresión anterior y sustituyendo “alfa” por el denominador de la ecuación A.6-23, se obtiene la velocidad global de reacción en términos de variables medibles que se muestra en la expresión A.6-25.

$$R = \frac{k K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2 O} P_{H_2}^{-0.5} (1 - \beta)}{1 + K_1 P_{CO} + K_2 P_{H_2 O} + \frac{K_8^{0.5} K_6^{0.5} K_3 K_2 P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}^{0.5}}{K_8^{0.5} K_6^{0.5}} + \dots} \quad (\text{A.6-25})$$

$$\dots + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_6^{0.5} K_8^{0.5} P_{CO} P_{H_2 O}}{P_{H_2}^{0.5}} + \frac{P_{H_2}}{K_8} + \frac{P_{CO_2}}{K_7}$$

Apéndice B: Códigos de programación

Software	Licencia
GNU Octave 8.2.0 Copyright© 2023, desarrollado por John W. Eaton y otros.	• GPLv3.0+ • CC by-ND 4.0
Paquetería utilizada: optim 1.6.2 que depende de struct 1.0.12 y statistics 1.4.0	

B.1 Ajuste y solución del modelo LH5a

Ajuste de parámetros del modelo 'LH5a'

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
```

```
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental
```

```
n = 8; % número de datos experimentales (Xexp)
```

```
p = 6; % número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 113;
```

```
G1_init = -6;
```

```
A3_init = 105;
```

```
G3_init = -15;10 pt
```

```
Ac_init = 125;
```

```
Ea_init = 70;
```

```
params_init = [A1_init, G1_init, A3_init, G3_init, Ac_init, Ea_init];
```

```
% Función de la EDO
```

```
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
```

```
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
```

```
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
```

```
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
```

```
P = 1.0; % atm
```

```
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A3, G3, Ac, Ea) ((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-4.33)*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/(1+((Pd0+(Pa0*X))/(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(Pa0*(1-X))));
```

```
% Función objetivo (residuos)
```

```
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6)), 0.113, Texp)).^2);
```

```
% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
```

```
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
```

```
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
% Parámetros ajustados
A1_fit = params_fit(1);
G1_fit = params_fit(2);
A3_fit = params_fit(3);
G3_fit = params_fit(4);
Ac_fit = params_fit(5);
Ea_fit = params_fit(6);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH5a:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A3: ', num2str(A3_fit)]);
disp(['G3: ', num2str(G3_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lode(@X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A3_fit, G3_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.113, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 - (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n)/2);

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
```

```
bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

% Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lside(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
params(5), params(6))), 0.113, Tbootstrap_o).^2);
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

% Almacenar los paámetros estimados
A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
A3_estimates(i) = params_bootstrap(3);
G3_estimates(i) = params_bootstrap(4);
Ac_estimates(i) = params_bootstrap(5);
Ea_estimates(i) = params_bootstrap(6);
end

figure (1)
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH5a')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH5a'

```
function dX = LH5a_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 112.99983; %atm^-1
G1 = -5.9967426; %kJ/mol
A3 = 105.00007; %atm^-1
G3 = -14.99672; %kJ/mol
Ac = 127.75957627;
Ea = 50.706557; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm

%EDO
dX=((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-(((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/((exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-
(Pa0*X))))))/(1+((Pd0+(Pa0*X))/((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(Pa0*(1-X))))));
end
```

Solución del modelo 'LH5a' con los parámetros estimados

```
%constantes
N=200;
Tmin=473;
Tmax=613;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.113;

Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH5a_ec (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH5a')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.2 Ajuste y solución del modelo LH5b

Ajuste de parámetros del modelo 'LH5b'

```
pkg load optim

% Datos experimentales
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental

n = 8; %número de datos experimentales (Texp)
p = 6; %número de parámetros

% Parámetros iniciales
A1_init = 115;
G1_init = -6;
A2_init = 105;
G2_init = -25;
Ac_init = 100;
Ea_init = 50;
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, Ac_init, Ea_init];

% Función de la EDO
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
P = 1.0; % atm
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, Ac, Ea) ((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-
(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^(-1))*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(A1*exp(-
G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(1+((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))/(Pc0+(Pa0*X))))));

% Función objetivo (residuos)
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6)),
0.113, Texp)).^2);

% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);

% Parámetros ajustados
A1_fit = params_fit(1);
G1_fit = params_fit(2);
A2_fit = params_fit(3);
G2_fit = params_fit(4);
Ac_fit = params_fit(5);
Ea_fit = params_fit(6);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH5b:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lode(@X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, Ac_fit, Ea_fit, 0.113, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 - (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n/2));

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;
```

```
% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6))), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(6);
end

figure (1)
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH5b')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH5b'

```
function dX = LH5b_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 114.9892; %atm^-1
G1 = -5.7012; %kJ/mol
A2 = 105; %atm^-1
G2 = -24.9996; %kJ/mol
Ac = 99.6905;
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
Ea = 57.5498; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm
```

```
%EDO
```

```
dX=((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^(-1))*(1-
((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-
X)))*(1+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))/(Pc0+(Pa0*X)))));
end
```

Solución del modelo 'LH5b' con los parámetros estimados

```
%constantes
```

```
N=200;
Tmin=473;
Tmax=613;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
T=Tmin:dT:Tmax;
```

```
X0=0.113;
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental
```

```
[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH5b_ec (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);
```

```
[T,X];
```

```
figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH5b')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.3 Ajuste y solución del modelo LH6a

Ajuste de parámetros del modelo 'LH6a'

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental
```

```
n = 8; %número de datos experimentales (Xexp)
p = 10; %número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 130;
G1_init = -11;
A3_init = 110;
G3_init = -50;
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
A4_init = 226;
G4_init = -80;
A5_init = 160;
G5_init = -75;
Ac_init = 150;
Ea_init = 58;
params_init = [A1_init, G1_init, A3_init, G3_init, A4_init, G4_init, A5_init, G5_init, Ac_init, Ea_init];

% Función de la EDO
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
P = 1.0; % atm
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A3, G3, A4, G4, A5, G5, Ac, Ea) (WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-
(((Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5)/((exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))))))/(1+(((1/((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-
G3/(R*T)))*(A5*exp(-G5/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)*(Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5/(Pa0*(1-X)))+(1/((A1*exp(-
G1/(R*T)))*(A5*exp(-G5/(R*T))))*(Pd0+(Pa0*X))/((Pa0*(1-X)))+(1/(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)*(Pc0+(Pa0*X))^0.5))^2);

% Función objetivo (residuos)
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@ (X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6),
params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.113, Texp)).^2);

% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);

% Parámetros ajustados
A1_fit = params_fit(1);
G1_fit = params_fit(2);
A3_fit = params_fit(3);
G3_fit = params_fit(4);
A4_fit = params_fit(5);
G4_fit = params_fit(6);
A5_fit = params_fit(7);
G5_fit = params_fit(8);
Ac_fit = params_fit(9);
Ea_fit = params_fit(10);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH6a:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A3: ', num2str(A3_fit)]);
disp(['G3: ', num2str(G3_fit)]);
disp(['A4: ', num2str(A4_fit)]);
disp(['G4: ', num2str(G4_fit)]);
disp(['A5: ', num2str(A5_fit)]);
disp(['G5: ', num2str(G5_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lode(@ (X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A3_fit, G3_fit, A4_fit, G4_fit, A5_fit, G5_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.113, Texp);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

%Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n/2));

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

%Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los pámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A3_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G3_estimates(i) = params_bootstrap(4);
```

```
A4_estimates(i) = params_bootstrap(5);
G4_estimates(i) = params_bootstrap(6);
A5_estimates(i) = params_bootstrap(7);
G5_estimates(i) = params_bootstrap(8);
Ac_estimates(i) = params_bootstrap(9);
Ea_estimates(i) = params_bootstrap(10);
end
```

```
figure (1)
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH6a')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH6a'

```
function dX = LH6a_ec (T,Xi)
```

```
%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 130; %atm^-1
G1 = -11; %kJ/mol
A3 = 110; %atm^-1
G3 = -50; %kJ/mol
A4 = 226; %atm^-0.5
G4 = -80; %kJ/mol
A5 = 160; %atm^0.5
G5 = -75; %kJ/mol
Ac = 150.1873;
Ea = 51.5178; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm

%EDO
dX=(WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-(((Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5)/((exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X)))*(Pb0-(Pa0*X)))))/(1+((1/((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A5*exp(-G5/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5))*(Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5/(Pa0*(1-X)))+(1/((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A5*exp(-G5/(R*T)))*(Pd0+(Pa0*X)))/((Pa0*(1-X)))+(1/(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)*(Pc0+(Pa0*X))^0.5))^2;
end
```

Solución del modelo 'LH6a' con los parámetros estimados

```
%constantes
N=200;
Tmin=473;
Tmax=613;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
```

```
T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.113;

Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH6a_ec (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH6a')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.4 Ajuste y solución del modelo LH6b

Ajuste de parámetros del modelo 'LH6b'

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
```

```
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental
```

```
n = 8; %número de datos experimentales (Xexp)
```

```
p = 10; %número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 120;
```

```
G1_init = -8;
```

```
A2_init = 100;
```

```
G2_init = -13;
```

```
A3_init = 130;
```

```
G3_init = -23;
```

```
A4_init = 98;
```

```
G4_init = 50;
```

```
Ac_init = 130;
```

```
Ea_init = 50;
```

```
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, A3_init, G3_init, A4_init, G4_init, Ac_init, Ea_init];
```

```
% Función de la EDO
```

```
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
```

```
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
```

```
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
```

```
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
```

```
P = 1.0; % atm
```

```
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, A3, G3, A4, G4, Ac, Ea) (WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^(-1))*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))/((1+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X)))*(1+((A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))/(Pc0+(Pa0*X)))+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*((A4*exp(-G4/(R*T))^(0.5))/(Pc0+(Pa0*X))^(0.5))+(((Pc0+(Pa0*X))^(0.5))/(A4*exp(-G4/(R*T))^(0.5)))));
```

% Función objetivo (residuos)

```
objective = @(params) sum((Xexp - lside(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.113, Texp)).^2);
```

% Algoritmo de Levenberg-Marquardt

```
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
```

```
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);
```

% Parámetros ajustados

```
A1_fit = params_fit(1);
```

```
G1_fit = params_fit(2);
```

```
A2_fit = params_fit(3);
```

```
G2_fit = params_fit(4);
```

```
A3_fit = params_fit(5);
```

```
G3_fit = params_fit(6);
```

```
A4_fit = params_fit(7);
```

```
G4_fit = params_fit(8);
```

```
Ac_fit = params_fit(9);
```

```
Ea_fit = params_fit(10);
```

% Resultados

```
disp('Parámetros ajustados LH6b:');
```

```
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
```

```
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
```

```
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);
```

```
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);
```

```
disp(['A3: ', num2str(A3_fit)]);
```

```
disp(['G3: ', num2str(G3_fit)]);
```

```
disp(['A4: ', num2str(A4_fit)]);
```

```
disp(['G4: ', num2str(G4_fit)]);
```

```
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
```

```
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);
```

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados

```
Xpred = lside(@(X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, A3_fit, G3_fit, A4_fit, G4_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.113, Texp);
```

% Cálculo del coeficiente de determinación R²

```
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
```

```
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
```

```
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;
```

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado

```
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));
```

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud

```
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n/2);
```

% Cálculo del criterio de información de Akaike

```
AIC = (2*p)-(2*ln_L);
```

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido

```
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10))), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    A3_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    G3_estimates(i) = params_bootstrap(6);
    A4_estimates(i) = params_bootstrap(7);
    G4_estimates(i) = params_bootstrap(8);
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(9);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(10);
end

figure(1)
plot(Texp, Xpred, '-', Texp, Xexp, 'o')
title('LH6b')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH6b'

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
function dX = LH6b_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 119.9956; %atm^-1
G1 = -7.7542; %kJ/mol
A2 = 100.0027; %atm^-1
G2 = -12.9857; %kJ/mol
A3 = 130.0001; %atm^-0.5
G3 = -22.9765; %kJ/mol
A4 = 98.0036; %atm^0.5
G4 = 50.0265; %kJ/mol
Ac = 129.728;
Ea = 58.7081; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm

%EDO
dX=(WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-
(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^-1)*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(A1*exp(-
G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(1+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))/(Pc0+(Pa0*X)))+(A2*exp(-
G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*((A4*exp(-G4/(R*T))^0.5)/(Pc0+(Pa0*X))^0.5)+(((Pc0+(Pa0*X))^0.5)/(A4*exp(-G4/(R*T))^0.5)))));
end
```

Solución del modelo 'LH6b' con los parámetros estimados

```
%constantes
N=200;
Tmin=473;
Tmax=613;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.113;

Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH6b_ec (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH6b')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.5 Ajuste y solución del modelo LH7

Ajuste de parámetros del modelo 'LH7'

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
```

```
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental
```

```
n = 8; % número de datos experimentales (Xexp)
```

```
p = 12; % número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 20;
```

```
G1_init = 9;
```

```
A2_init = 37;
```

```
G2_init = -9;
```

```
A3_init = 10;
```

```
G3_init = 29;
```

```
A4_init = 33;
```

```
G4_init = -4;
```

```
A6_init = 17;
```

```
G6_init = -8;
```

```
Ac_init = 120;
```

```
Ea_init = 50;
```

```
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, A3_init, G3_init, A4_init, G4_init, A6_init, G6_init, Ac_init, Ea_init];
```

```
% Función de la EDO
```

```
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
```

```
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
```

```
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
```

```
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
```

```
P = 1.0; % atm
```

```
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, A3, G3, A4, G4, A6, G6, Ac, Ea) ((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-(((Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5)/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))))))/((1+((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X)))+(Pc0+(Pa0*X))^0.5)/((A6*exp(-G6/(R*T))^0.5))*(1+(((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))^2)/((Pc0+(Pa0*X)))+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(A6*exp(-G6/(R*T))^0.5)/((Pc0+(Pa0*X))^0.5))))));
```

```
% Función objetivo (residuos)
```

```
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10), params(11), params(12)), 0.113, Texp)).^2);
```

```
% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
```

```
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
```

```
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);
```

```
% Parámetros ajustados
```

```
A1_fit = params_fit(1);
```

```
G1_fit = params_fit(2);
```

```
A2_fit = params_fit(3);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
G2_fit = params_fit(4);
A3_fit = params_fit(5);
G3_fit = params_fit(6);
A4_fit = params_fit(7);
G4_fit = params_fit(8);
A6_fit = params_fit(9);
G6_fit = params_fit(10);
Ac_fit = params_fit(11);
Ea_fit = params_fit(12);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH7:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);
disp(['A3: ', num2str(A3_fit)]);
disp(['G3: ', num2str(G3_fit)]);
disp(['A4: ', num2str(A4_fit)]);
disp(['G4: ', num2str(G4_fit)]);
disp(['A6: ', num2str(A6_fit)]);
disp(['G6: ', num2str(G6_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lode(@ (X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, A3_fit, G3_fit, A4_fit, G4_fit, A6_fit, G6_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.113, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n/2));

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
```

```
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10), params(11), params(12))), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    A3_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    G3_estimates(i) = params_bootstrap(6);
    A4_estimates(i) = params_bootstrap(7);
    G4_estimates(i) = params_bootstrap(8);
    A6_estimates(i) = params_bootstrap(9);
    G6_estimates(i) = params_bootstrap(10);
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(11);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(12);
end

figure (1)
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH7')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria ‘LH7’

```
function dX = LH7_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 19.8488; %atm^-1
G1 = 9.722; %kJ/mol
A2 = 36.9947; %atm^-1
G2 = -8.9538; %kJ/mol
A3 = 9.6983; %atm^-0.5
G3 = 29.7148; %kJ/mol
A4 = 32.9023; %atm^-1
G4 = -3.2292; %kJ/mol
A6 = 17.0066;
G6 = -8.0268;
Ac = 119.9732;
Ea = 50.7708; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm

%EDO
dX=((WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-
(Pa0*X))*(1-(((Pd0+(Pa0*X))*(Pc0+(Pa0*X))^0.5)/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))))))/((1+((A2*exp(-
G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))+(((Pc0+(Pa0*X))^0.5)/((A6*exp(-G6/(R*T))^0.5)))*(1+(((A1*exp(-G1/(R*T)))*(A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pb0-
(Pa0*X))*(A3*exp(-G3/(R*T)))^2)/((Pc0+(Pa0*X)))+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*(A6*exp(-
G6/(R*T)))^0.5)/((Pc0+(Pa0*X))^0.5))))));
end
```

Solución del modelo 'LH7' con los parámetros estimados

```
%constantes
N=200;
Tmin=473;
Tmax=613;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.113;

Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH7_ec (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH7')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.6 Ajuste y solución del modelo LH8

Ajuste de parámetros del modelo 'LH8'

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental
```

```
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental
```

```
n = 8; % número de datos experimentales (Xexp)
```

```
p = 10; % número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 20;
```

```
G1_init = 9;
```

```
A2_init = 37;
```

```
G2_init = -9;
```

```
A5_init = 33;
```

```
G5_init = -4;
```

```
A6_init = 17;
```

```
G6_init = -8;
```

```
Ac_init = 120;
```

```
Ea_init = 50;
```

```
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, A5_init, G5_init, A6_init, G6_init, Ac_init, Ea_init];
```

```
% Función de la EDO
```

```
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
```

```
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
```

```
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
```

```
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
```

```
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
```

```
P = 1.0; % atm
```

```
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, A5, G5, A6, G6, Ac, Ea) (WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))))/(1+(((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X)))^(1/2))+((A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pd0+(Pa0*X))))*(1+((A5*exp(-G5/(R*T)))*(Pc0+(Pa0*X)))^(1/2))+((A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))))^2);
```

```
% Función objetivo (residuos)
```

```
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.113, Texp)).^2);
```

```
% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
```

```
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
```

```
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);
```

```
% Parámetros ajustados
```

```
A1_fit = params_fit(1);
```

```
G1_fit = params_fit(2);
```

```
A2_fit = params_fit(3);
```

```
G2_fit = params_fit(4);
```

```
A5_fit = params_fit(5);
```

```
G5_fit = params_fit(6);
```

```
A6_fit = params_fit(7);
```

```
G6_fit = params_fit(8);
Ac_fit = params_fit(9);
Ea_fit = params_fit(10);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH8:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);
disp(['A5: ', num2str(A5_fit)]);
disp(['G5: ', num2str(G5_fit)]);
disp(['A6: ', num2str(A6_fit)]);
disp(['G6: ', num2str(G6_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lode(@X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, A5_fit, G5_fit, A6_fit, G6_fit, Ac_fit, Ea_fit, 0.113, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n)/2);

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);
```

```
% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los paámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    A5_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    G5_estimates(i) = params_bootstrap(6);
    A6_estimates(i) = params_bootstrap(7);
    G6_estimates(i) = params_bootstrap(8);
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(9);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(10);
end

figure (1)
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH8')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria ‘LH8’

```
function dX = LH8_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
A1 = 29.4812; %atm^-1
G1 = -6.8138; %kJ/mol
A2 = 41.1301; %atm^-1
G2 = -18.8444; %kJ/mol
A5 = 28.8835; %atm^-0.5
G5 = 1.0911; %kJ/mol
A6 = 5.4631; %atm^-1
G6 = 20.3724; %kJ/mol
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
Ac = 120.913;  
Ea = 59.4548; %kJ/mol  
WF = 85.78; %kg_cat s/mol  
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K  
P = 1; %atm  
  
%EDO  
dX=(WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-  
((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-  
(Pa0*X)))^(1/2))+((A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pd0+(Pa0*X))))*(1+((A5*exp(-G5/(R*T)))*(Pc0+(Pa0*X)))^(1/2))+((A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-  
X))))^2);  
end
```

Solución del modelo 'LH8' con los parámetros estimados

```
%constantes  
N=200;  
Tmin=473;  
Tmax=613;  
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);  
T=Tmin:dT:Tmax;  
  
X0=0.113;  
  
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental  
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental  
  
[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH8_ec (T,Xi),T,X0);  
Xa=X(:,1);  
  
[T,X];  
  
figure (1)  
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')  
title('LH8')  
xlabel('Temperatura (K)')  
ylabel('Conversión de CO');
```

B.7 Ajuste y solución del modelo LP4

Ajuste de parámetros del modelo 'LP4'

```
pkg load optim  
  
% Datos experimentales  
Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; % Temperatura experimental  
Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; % Conversión experimental  
  
n = 8; %número de datos experimentales (Texp)  
p = 6; %número de parámetros  
  
% Parámetros iniciales  
Ac_init = 110;  
Ea_init = 70;
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
params_init = [Ac_init, Ea_init];

% Función de la EDO
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
a = -0.03;
b = 0.44;
c = -0.38;
d = -0.09;
P = 1.0; % atm
dX_dT = @(T, X, Ac, Ea) (WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*((Pa0*(1-X))^a)*((Pb0-(Pa0*X))^b)*((Pc0+(Pa0*X))^c)*((Pd0+(Pa0*X))^d)*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))));

% Función objetivo (residuos)
objective = @(params) sum((Xexp - lside(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2)), 0.113, Texp)).^2);

% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);

% Parámetros ajustados
Ac_fit = params_fit(1);
Ea_fit = params_fit(2);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados:');
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lside(@(X, T) dX_dT(T, X, Ac_fit, Ea_fit), 0.113, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;

% Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 - (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n-p)))-((n-p)/2);
ln_L2 = 0.5*(-n*((log(2*pi))+1-(log(n))-(log(SS_res))));

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

% Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2)), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(2);
end

figure(1)
plot(Texp, Xpred, '-', Texp, Xexp, 'o')
title('LP4')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LP4'

```
function dX = LP4_ec (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);

% Constantes
Pa0 = 0.0986923266716013; %atm
Pb0 = 0.197384653343203; %atm
Pc0 = 0.296076980014804; %atm
Pd0 = 0.0986923266716013; %atm
a = -0.03;
b = 0.44;
c = -0.38;
d = -0.09;
Ac = 110.50664; %s^-1
Ea = 57.528536; %kJ/mol
WF = 85.78; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
```

P = 1; %atm

%EDO

```
dX=(WF*Ac*exp(-Ea/(R*T)))*((Pa0*(1-X))^a)*((Pb0-(Pa0*X))^b)*((Pc0+(Pa0*X))^c)*((Pd0+(Pa0*X))^d)*(1-  
((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/((exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))));  
end
```

Solución del modelo 'LP4' con los parámetros estimados

%constantes

N=200;

Tmin=473;

Tmax=613;

dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);

T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.113;

Texp = [473;493;513;533;553;573;593;613]; %Temperatura experimental

Xexp = [0.113;0.186;0.378;0.664;0.84;0.832;0.796;0.758]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LP4_ec (T,Xi),T,X0);

Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)

plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')

title('LP4')

xlabel('Temperatura (K)')

ylabel('Conversión de CO');

B.8 Ajuste y solución del modelo LH6b (1 wt% Pt/CeO₂)

Ajuste de parámetros del modelo 'LH6b' (1 wt% Pt/CeO₂)

pkg load optim

% Datos experimentales

Texp = [473;523;548;573;623;673;723]; % Temperatura experimental

Xexp = [0.05;0.164;0.327;0.575;0.842;0.883;0.853]; % Conversión experimental

n = 7; %número de datos experimentales (Xexp)

p = 10; %número de parámetros

% Parámetros iniciales

A1_init = 120;

G1_init = -8;

A2_init = 100;

G2_init = -13;

A3_init = 130;

G3_init = -23;

A4_init = 98;

G4_init = -50;

Ac_init = 220;

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
Ea_init = 58;
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, A3_init, G3_init, A4_init, G4_init, Ac_init, Ea_init];

% Función de la EDO
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
Pa0 = 0.0299073790720632; %atm
Pb0 = 0.261264461994077; %atm
Pc0 = 0.298573667324778; %atm
Pd0 = 0; %atm
WF = 84.75; %kg_cat s/mol
P = 1.0; % atm
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, A3, G3, A4, G4, Ac, Ea) (WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^(-1)*(1-(Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))))/((1+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(1+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X)))/(Pc0+(Pa0*X)))+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*((A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)/(Pc0+(Pa0*X))^0.5)+(((Pc0+(Pa0*X))^0.5)/(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)));

% Función objetivo (residuos)
objective = @(params) sum((Xexp - lside(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10)), 0.05, Texp)).^2);

% Algoritmo de Levenberg-Marquardt
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);

% Parámetros ajustados
A1_fit = params_fit(1);
G1_fit = params_fit(2);
A2_fit = params_fit(3);
G2_fit = params_fit(4);
A3_fit = params_fit(5);
G3_fit = params_fit(6);
A4_fit = params_fit(7);
G4_fit = params_fit(8);
Ac_fit = params_fit(9);
Ea_fit = params_fit(10);

% Resultados
disp('Parámetros ajustados LH6b:');
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);
disp(['A3: ', num2str(A3_fit)]);
disp(['G3: ', num2str(G3_fit)]);
disp(['A4: ', num2str(A4_fit)]);
disp(['G4: ', num2str(G4_fit)]);
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);

% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
Xpred = lside(@(X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, A3_fit, G3_fit, A4_fit, G4_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.05, Texp);

% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
%Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));

% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n)/2);

% Cálculo del criterio de información de Akaike
AIC = (2*p)-(2*ln_L);

%Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));

disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);

% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G3_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G4_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10))), 0.113, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    A3_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    G3_estimates(i) = params_bootstrap(6);
    A4_estimates(i) = params_bootstrap(7);
    G4_estimates(i) = params_bootstrap(8);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
Ac_estimates(i) = params_bootstrap(9);  
Ea_estimates(i) = params_bootstrap(10);  
end
```

```
figure (1)  
plot(Texp,Xpred,'-',Texp,Xexp,'o')  
title('LH6b - ribeiro')  
xlabel('Temperatura (K)')  
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH6b' (1 wt% Pt/CeO₂)

```
function dX = LH6b_ec_ribeiro (T,Xi)
```

```
%variables  
X=Xi;  
% Cantidad de ecuaciones  
dX=zeros(1,1);
```

```
% Constantes  
Pa0 = 0.0299073790720632; %atm  
Pb0 = 0.261264461994077; %atm  
Pc0 = 0.298573667324778; %atm  
Pd0 = 0; %atm  
A1 = 119.9738; %atm^-1  
G1 = -7.2861; %kJ/mol  
A2 = 100; %atm^-1  
G2 = -13; %kJ/mol  
A3 = 130; %atm^-0.5  
G3 = -23; %kJ/mol  
A4 = 98; %atm^0.5  
G4 = -50; %kJ/mol  
Ac = 219.8376;  
Ea = 66.268; %kJ/mol  
WF = 84.75; %kg_cat s/mol  
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K  
P = 1; %atm
```

```
%EDO  
dX=(WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*((Pc0+(Pa0*X))^(-1)*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(1+((A2*exp(-G2/(R*T)))*(A3*exp(-G3/(R*T)))*(A4*exp(-G4/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))/(Pc0+(Pa0*X)))+(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))*((A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)/(Pc0+(Pa0*X))^0.5)+(((Pc0+(Pa0*X))^0.5)/(A4*exp(-G4/(R*T)))^0.5)))));  
end
```

Solución del modelo 'LH6b' (1 wt% Pt/CeO₂) con los parámetros estimados

```
%constantes  
n = 7; %número de datos experimentales (Xexp)  
p = 10; %número de parámetros  
  
N=200;  
Tmin=473;  
Tmax=723;  
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);  
T=Tmin:dT:Tmax;
```

```
X0=0.05;

Texp = [473;523;548;573;623;673;723]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.05;0.164;0.327;0.575;0.842;0.883;0.853]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH6b_ec_ribeiro (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-',Texp,Xexp,'o')
title('LH8')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

B.9 Ajuste y solución del modelo LH8 (1 wt% Pt/CeO₂)

Ajuste de parámetros del modelo 'LH8' (1 wt% Pt/CeO₂)

```
pkg load optim
```

```
% Datos experimentales
```

```
Texp = [473;523;548;573;623;673;723]; % Temperatura experimental
```

```
Xexp = [0.05;0.164;0.327;0.575;0.842;0.883;0.853]; % Conversión experimental
```

```
n = 7; %número de datos experimentales (Xexp)
```

```
p = 10; %número de parámetros
```

```
% Parámetros iniciales
```

```
A1_init = 20;
```

```
G1_init = -9;
```

```
A2_init = 37;
```

```
G2_init = -9;
```

```
A5_init = 33;
```

```
G5_init = -4;
```

```
A6_init = 17;
```

```
G6_init = 8;
```

```
Ac_init = 150;
```

```
Ea_init = 56;
```

```
params_init = [A1_init, G1_init, A2_init, G2_init, A5_init, G5_init, A6_init, G6_init, Ac_init, Ea_init];
```

```
% Función de la EDO
```

```
R = 8.31446e-3; % kJ/mol K
```

```
Pa0 = 0.0299073790720632; %atm
```

```
Pb0 = 0.261264461994077; %atm
```

```
Pc0 = 0.298573667324778; %atm
```

```
Pd0 = 0; %atm
```

```
WF = 84.75; %kg_cat s/mol
```

```
P = 1.0; % atm
```

```
dX_dT = @(T, X, A1, G1, A2, G2, A5, G5, A6, G6, Ac, Ea) (WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X))))/(exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-(Pa0*X))^(1/2))+((A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pd0+(Pa0*X))))*(1+((A5*exp(-G5/(R*T)))*(Pc0+(Pa0*X))^(1/2))+((A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-X))))^2);
```

```
% Función objetivo (residuos)
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
objective = @(params) sum((Xexp - lode(@ (X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4), params(5), params(6),  
params(7), params(8), params(9), params(10))), 0.05, Texp)).^2);
```

```
% Algoritmo de Levenberg-Marquardt  
options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');  
params_fit = fminunc(objective, params_init, options);
```

```
% Parámetros ajustados
```

```
A1_fit = params_fit(1);  
G1_fit = params_fit(2);  
A2_fit = params_fit(3);  
G2_fit = params_fit(4);  
A5_fit = params_fit(5);  
G5_fit = params_fit(6);  
A6_fit = params_fit(7);  
G6_fit = params_fit(8);  
Ac_fit = params_fit(9);  
Ea_fit = params_fit(10);
```

```
% Resultados
```

```
disp('Parámetros ajustados LH8:');  
disp(['A1: ', num2str(A1_fit)]);  
disp(['G1: ', num2str(G1_fit)]);  
disp(['A2: ', num2str(A2_fit)]);  
disp(['G2: ', num2str(G2_fit)]);  
disp(['A5: ', num2str(A5_fit)]);  
disp(['G5: ', num2str(G5_fit)]);  
disp(['A6: ', num2str(A6_fit)]);  
disp(['G6: ', num2str(G6_fit)]);  
disp(['Ac: ', num2str(Ac_fit)]);  
disp(['Ea: ', num2str(Ea_fit)]);
```

```
% Predicciones del modelo utilizando los parámetros ajustados
```

```
Xpred = lode(@ (X, T) dX_dT(T, X, A1_fit, G1_fit, A2_fit, G2_fit, A5_fit, G5_fit, A6_fit, G6_fit, Ac_fit, Ea_fit), 0.05, Texp);
```

```
% Cálculo del coeficiente de determinación R^2
```

```
SS_res = sum((Xexp - Xpred).^2);  
SS_tot = sum((Xexp - mean(Xexp)).^2);  
R_squared = 1 - SS_res / SS_tot;
```

```
%Cálculo del coeficiente de determinación ajustado
```

```
AR_squared = 1 + (((n-1)/(n-p))*(SS_res/SS_tot));
```

```
% Cálculo del logaritmo natural de la función de máxima verosimilitud
```

```
ln_L = -((n/2)*log(2*pi))-((n/2)*log(SS_res/(n)))-((n/2));
```

```
% Cálculo del criterio de información de Akaike
```

```
AIC = (2*p)-(2*ln_L);
```

```
%Cálculo del criterio de información de Akaike corregido
```

```
AICc = AIC+((2*p*(p+1))/(n-p-1));
```

```
disp(['Coeficiente de determinación R^2: ', num2str(R_squared)]);  
disp(['Coeficiente de determinación ajustado R^2: ', num2str(AR_squared)]);  
disp(['Criterio de información de Akaike AIC: ', num2str(AIC)]);  
disp(['Criterio de información de Akaike corregido AICc: ', num2str(AICc)]);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
% Número de remuestreos con Bootstrap
num_resamples = 1000;

% Inicio de almacenamiento de parámetros
A1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G1_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G2_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G5_estimates = zeros(num_resamples, 1);
A6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
G6_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ac_estimates = zeros(num_resamples, 1);
Ea_estimates = zeros(num_resamples, 1);

% Bootstrapping
for i = 1:num_resamples
    % Generar muestras aleatorias por bootstrap
    bootstrap_indices = randi(n, n, 1);
    Tbootstrap = Texp(bootstrap_indices);
    Xbootstrap = Xexp(bootstrap_indices);
    Tbootstrap_o = sort(Tbootstrap);
    Xbootstrap_o = sort(Xbootstrap);

    % Ajustar el modelo a las muestras del bootstrap
    objective_bootstrap = @(params) sum((Xbootstrap_o - lsode(@(X, T) dX_dT(T, X, params(1), params(2), params(3), params(4),
    params(5), params(6), params(7), params(8), params(9), params(10))), 0.05, Tbootstrap_o)).^2);
    options = optimset('Algorithm', 'levenberg-marquardt', 'Display', 'iter');
    params_bootstrap = fminunc(objective_bootstrap, params_init, options);

    % Almacenar los parámetros estimados
    A1_estimates(i) = params_bootstrap(1);
    G1_estimates(i) = params_bootstrap(2);
    A2_estimates(i) = params_bootstrap(3);
    G2_estimates(i) = params_bootstrap(4);
    A5_estimates(i) = params_bootstrap(5);
    G5_estimates(i) = params_bootstrap(6);
    A6_estimates(i) = params_bootstrap(7);
    G6_estimates(i) = params_bootstrap(8);
    Ac_estimates(i) = params_bootstrap(9);
    Ea_estimates(i) = params_bootstrap(10);
end

figure (1)
plot(Texp, Xpred, '-', Texp, Xexp, 'o')
title('LH8 - Ribeiro')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```

Ecuación Diferencial Ordinaria 'LH8' (1 wt% Pt/CeO₂)

```
function dX = LH8_ec_ribeiro (T,Xi)

%variables
X=Xi;
% Cantidad de ecuaciones
dX=zeros(1,1);
```

Reacción de desplazamiento de gas de agua a baja temperatura: mecanismos y cinética para catalizadores base Pt soportados en CeO₂

```
% Constantes
Pa0 = 0.0299073790720632; %atm
Pb0 = 0.261264461994077; %atm
Pc0 = 0.298573667324778; %atm
Pd0 = 0; %atm
A1 = 19.0418; %atm^-1
G1 = -5.6827; %kJ/mol
A2 = 36.9012; %atm^-1
G2 = -8.6471; %kJ/mol
A5 = 33.3121; %atm^-0.5
G5 = -5.5806; %kJ/mol
A6 = 17.0229; %atm^-1
G6 = 7.927; %kJ/mol
Ac = 149.9611;
Ea = 56.5037; %kJ/mol
WF = 84.75; %kg_cat s/mol
R = 8.31446*10^-3; %kJ/mol K
P = 1; %atm

%EDO
dX=(WF*(Ac*exp(-Ea/(R*T)))*(A1*exp(-G1/(R*T)))*(A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X))*(1-
((Pc0+(Pa0*X))*(Pd0+(Pa0*X)))/((exp((4577.8/T)-4.33))*(Pa0*(1-X))*(Pb0-(Pa0*X)))))/((1+(((A2*exp(-G2/(R*T)))*(Pb0-
(Pa0*X)))^(1/2))+((A6*exp(-G6/(R*T)))*(Pd0+(Pa0*X))))*(1+((A5*exp(-G5/(R*T)))*(Pc0+(Pa0*X)))^(1/2)+((A1*exp(-G1/(R*T)))*(Pa0*(1-
X))))^2);
end
```

Solución del modelo 'LH8' (1 wt% Pt/CeO₂) con los parámetros estimados

```
%constantes
n = 7; %número de datos experimentales (Xexp)
p = 10; %número de parámetros

N=200;
Tmin=473;
Tmax=723;
dT=(Tmax-Tmin)/(N-1);
T=Tmin:dT:Tmax;

X0=0.05;

Texp = [473;523;548;573;623;673;723]; %Temperatura experimental
Xexp = [0.05;0.164;0.327;0.575;0.842;0.883;0.853]; %Conversión experimental

[T,X]=ode45(@(T,Xi) LH8_ec_ribeiro (T,Xi),T,X0);
Xa=X(:,1);

[T,X];

figure (1)
plot(T,X,'-o',Texp,Xexp,'o')
title('LH8 - Ribeiro')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Conversión de CO');
```