

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Química-Física Aplicada



**Catalizadores de platino soportados para la
oxidación selectiva de CO en presencia de
hidrógeno**

Tesis Doctoral

RITA PADILLA PALMA

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica



Madrid, 2007

Catalizadores de platino soportados para la oxidación selectiva de CO en presencia de hidrógeno

Memoria de tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas
Por la Universidad Autónoma de Madrid

Presentada por:

RITA PADILLA PALMA

Dirigida por:

Dra. Loreto Daza Bertrand
Investigador Científico
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC)

Dr. Manuel J. Benito González
Titulado Superior
Centro de Investigaciones y Estudios
Medio Ambientales (CIEMAT)

Realizada en:

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica



Presentada en:

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Química-Física Aplicada



Madrid, 2007

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), bajo la dirección de la Dra. Loreto Daza Bertrand y el Dr. Manuel J. Benito González. Especial agradecimiento a la Dra. Loreto Daza, tanto por la confianza que ha depositado en mí como por el tiempo y dedicación que me ha prestado hasta llevar a buen fin esta memoria, poniendo a mi disposición todos los medios técnicos necesarios. Ha sido para mí inestimable el apoyo y buenos consejos del Dr. Manuel J. Benito González.

Quisiera destacar a mis compañeros de laboratorio, por las muchas horas que hemos compartido trabajando, discutiendo y que han dado como fruto interesantes resultados. Ellos que siempre han estado dispuestos a ayudarme, escucharme cuando más lo necesitaba y con los que he pasado muy buenos ratos.

Agradecer la colaboración prestada por el personal del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. A la unidad de apoyo, control de procesos, mantenimiento, biblioteca, y demás, porque me han ayudado a resolver problemas con amabilidad y prontitud.

Tampoco quiero dejar de dar las gracias a mis amigos, que han seguido mi trabajo desde la distancia pero muy de cerca y han estado interesados en cada logro de mi aun corta trayectoria.

Especial mención se merece mi familia, mis padres y mis hermanos, por su cariño, ilusión y comprensión. Y por encima de todos, Paco, quien siempre ha estado a mi lado con su apoyo incondicional, y mi hija Clara, a quien espero algún día dedicarle todo el tiempo que se merece. Ellos son los que realmente han sufrido este trabajo.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1	ESCENARIO ENERGÉTICO	1
1.2	EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	5
1.3	EL PROCESADOR DE COMBUSTIBLE	7
1.3.1	REFORMADO	8
1.3.2	REACCIÓN DE <i>WATER GAS SHIFT</i>	10
1.3.3	OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO	10
1.3.4	OTROS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE H ₂	10
1.4	OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO: ANTECEDENTES Y PERSPECTIVAS	11
1.4.1	REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO	11
1.4.2	CATALIZADORES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO	12
1.5	OBJETIVOS	18
1.6	BIBLIOGRAFÍA.....	19

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1	MATERIALES, REACTIVOS Y GASES.....	25
2.1.1	CATALIZADORES.....	25
2.1.1.1	Reactivos y precursores	26
2.1.1.2	Soportes.....	26
2.1.2	GASES DE REACCIÓN	27
2.2	MÉTODOS EXPERIMENTALES	28
2.2.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	28
2.2.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
2.2.2.1	Espectroscopía de emisión atómica	30
2.2.2.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	31
2.2.2.3	Difracción de rayos X.....	33
2.2.2.4	Medidas de acidez superficial.....	34
2.2.2.5	Reducción a temperatura programada	35
2.2.2.6	Medidas de quimisorción.....	35
2.2.2.7	Desorción a temperatura programada	40
2.2.2.8	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	44
2.2.2.9	Análisis térmico gravimétrico	46
2.2.3	ENSAYOS CATALÍTICOS	47
2.2.3.1	Sistema de reacción	47
2.2.3.2	Condiciones de operación.....	52
2.2.3.3	Definiciones y notaciones.....	55
2.2.4	ESTUDIO MULTIFACTORIAL.....	56
2.3	BIBLIOGRAFÍA.....	63

CAPÍTULO 3. INFLUENCIA DEL SOPORTE

3.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES	67
3.2	CARACTERIZACIÓN	67
3.2.1	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	67
3.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	68
3.2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	70
3.2.4	MEDIDAS DE ACIDEZ SUPERFICIAL	74
3.2.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	75
3.2.6	MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN	76
3.2.7	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	77
3.2.8	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	82
3.2.9	ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE	95
3.3	ENSAYOS CATALÍTICOS	101
3.3.1	INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN	101
3.3.2	INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD	105
3.3.3	ESTUDIO COMPARATIVO	106
3.4	RESUMEN Y VALORACIÓN	109
3.5	BIBLIOGRAFÍA	115

CAPÍTULO 4. INFLUENCIA DEL SOPORTE

4.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES	119
4.2	CARACTERIZACIÓN	119
4.2.1	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	119
4.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	120
4.2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	121
4.2.4	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	125
4.2.5	MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN	126
4.2.6	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	127
4.2.7	INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	130
4.2.8	ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE	143
4.3	ENSAYOS CATALÍTICOS	148
4.3.1	INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN	148
4.3.2	INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD	151
4.3.3	ESTUDIO COMPARATIVO	152
4.4	RESUMEN Y VALORACIÓN	157
4.5	BIBLIOGRAFÍA	164

CAPÍTULO 5. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE ÓXIDO DE CERIO

5.1	ANÁLISIS MULTIFACTORIAL	167
5.2	VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	181
5.2.1	INFLUENCIA DE LA RELACIÓN O ₂ /CO	181
5.2.2	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	191
5.2.3	INFLUENCIA DE LA RELACION W/F	193
5.3	RESUMEN Y VALORACIÓN	201
5.4	BIBLIOGRAFÍA.....	205

CAPÍTULO 6. CATALIZADOR PtLaA

6.1	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	209
6.1.1	CARACTERIZACIÓN	210
6.1.2	ENSAYOS CATALÍTICOS	212
6.1.2.1	Influencia en la conversión.....	212
6.1.2.2	Influencia en la selectividad	213
6.1.2.3	Estudio comparativo	214
6.2	INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN PLATINO	218
6.2.1	CARACTERIZACIÓN	218
6.2.1.1	Espectroscopía de emisión atómica	218
6.2.1.2	Medidas de superficie específica	218
6.2.1.3	Reducción a temperatura programada	219
6.2.1.4	Medidas de la dispersión metálica por quimisorción.....	219
6.3.1	ENSAYOS CATALÍTICOS	220
6.3	ENSAYOS DE DURABILIDAD	226
6.3.1	CONDICIONES DE REACCIÓN DE REFERENCIA	226
6.3.2	INFLUENCIA DE H ₂ O, CO ₂ Y CH ₄	228
6.3.3	ALIMENTACIÓN DE REFERENCIA E INFLUENCIA DE W/F.....	230
6.4	RESUMEN Y VALORACIÓN	233
6.5	BIBLIOGRAFÍA.....	236

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	239
--------------------------------------	------------

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA.....	245
--------------------------------------	------------

PATENTES, PUBLICACIONES Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Capítulo 1. Introducción

1.1	ESCENARIO ENERGÉTICO	1
1.2	EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	5
1.3	EL PROCESADOR DE COMBUSTIBLE	7
1.3.1	REFORMADO	8
1.3.2	REACCIÓN DE <i>WATER GAS SHIFT</i>	10
1.3.3	OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO	10
1.3.4	OTROS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE H ₂	10
1.4	OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO: ANTECEDENTES Y PERSPECTIVAS ..	11
1.4.1	REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO	11
1.4.2	CATALIZADORES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO	12
1.5	OBJETIVOS	18
1.6	BIBLIOGRAFÍA	19

Capítulo 1. Introducción

1.1 ESCENARIO ENERGÉTICO

El siglo XX se ha caracterizado por el crecimiento de la población, el rápido desarrollo en los sectores industrial y del transporte y la mejora de la calidad de vida en el sector residencial, que han provocado un dramático aumento en el crecimiento del consumo de energía (Fig. 1.1). Como consecuencia del aumento de la esperanza de vida [1], y del incremento del consumo energético por la actividad *per cápita* (Fig. 1.2), especialmente en el ámbito doméstico y en el transporte, se hace necesario un cambio importante en el modelo energético del siglo XXI que comenzamos.

Debido al elevado consumo energético, las emisiones de grandes sumas de gases de combustión a la atmósfera han causado un aumento en la concentración de gases contaminantes, particularmente CO₂, responsable en gran medida del calentamiento global que sufre nuestro planeta.

En la Fig. 1.3 se representa la evolución de las emisiones mundiales de CO₂ a la atmósfera [2]. Se observa que en los últimos 50 años se han multiplicado por 4, pasando de 1500 a 6000 miles de millones de toneladas métricas de carbono (1 Tm de carbono equivale a 33364 Tm de CO₂).

Mediante un estudio de prospectiva en función del crecimiento demográfico y de la tecnología, se obtienen las proyecciones de emisión de CO₂ para los próximos 100 años [3] (Fig. 1.4). Así, si el crecimiento demográfico y el cambio tecnológico siguen la tendencia actual, en los próximos 100 años se multiplicarían por 3,3 las emisiones de CO₂.

El aumento del CO₂ atmosférico, desde tiempos preindustriales hasta el presente, ha supuesto un incremento directo de la temperatura media global de unos 0,5 °C. A largo plazo, existen modelos que predicen que en el año 2100 la temperatura media experimentará una subida directa de 1,2 °C. Pero, debido a cálculos realizados por diversos modelos climáticos, se estima que la subida térmica entre 1990 y el 2100 estará comprendida entre 1,4 °C y 5,8 °C. La incertidumbre sobre lo que acontecerá, a qué ritmo y con qué intensidad es aún muy grande [4].

Las emisiones de CO₂ pueden ser atribuidas en gran medida a la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, las reservas de petróleo se estima que pueden agotarse en 40 años y las reservas de gas natural en 65 años, respectivamente, si se mantiene el consumo actual, lo que provocará un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global [5].

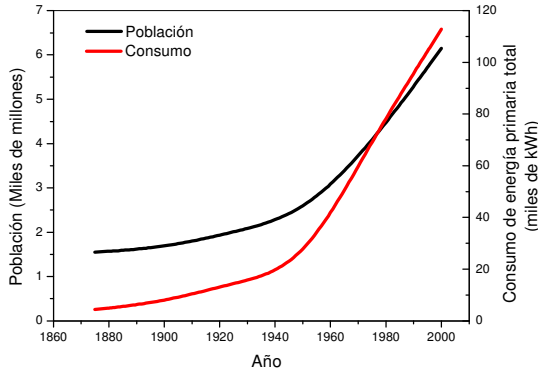


Fig. 1.1. Evolución de la población mundial y del consumo de energía primaria en el siglo XX [1].

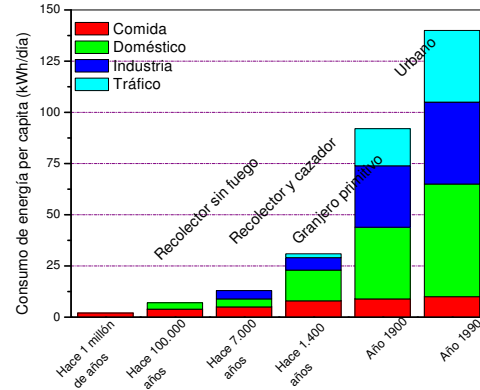


Fig. 1.2. Aumento del consumo energético como consecuencia de la actividad humana [6].

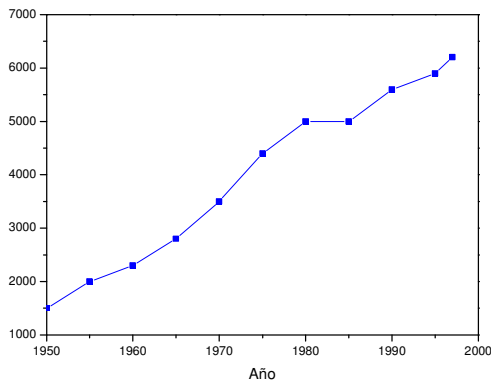


Fig. 1.3. Emisiones mundiales de CO₂ a la atmósfera [2].

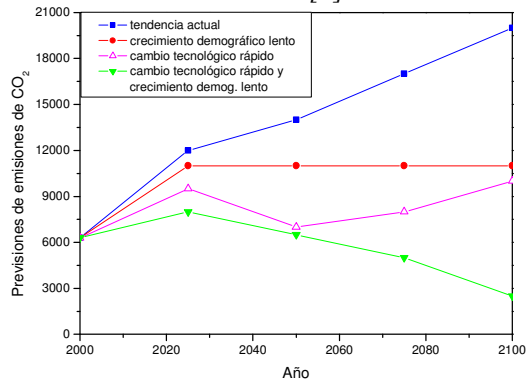


Fig. 1.4. Estimación de las emisiones mundiales futuras de CO₂ [3].

La producción de energía primaria en Europa (Fig. 1.5) está basada en el petróleo (16%), carbón (22%), gas natural (21%) y energía nuclear (29%), empezando a tener una contribución aceptable las fuentes de energía renovable (12%) [7]. El petróleo, carbón y gas natural son importantes fuentes de energía no renovables, aunque las reservas son limitadas, por lo que su utilización no resulta sostenible a medio plazo, apuntando de forma insistente a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable [8]. España, a través del “Plan de energías renovables 2005-2010”, ha fijado como objetivos para el año 2010 obtener el 12% de la energía primaria a partir de energías renovables, producir el 29% de la energía eléctrica a partir de fuentes renovables y utilizar en el sector transporte el 5,5% de biocarburantes [9].

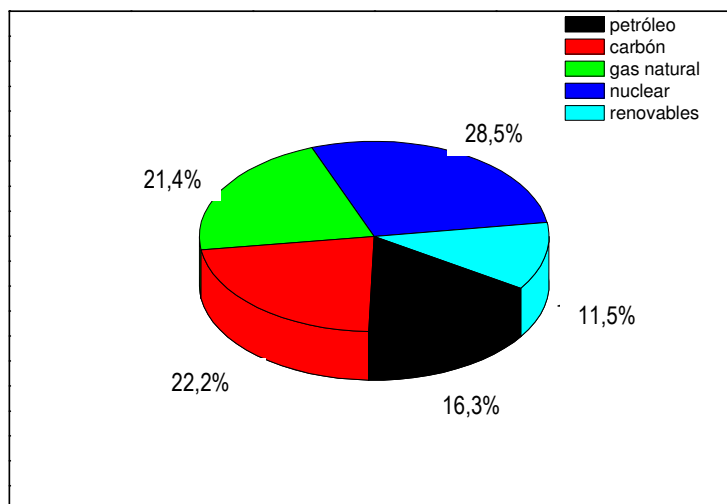


Fig. 1.5. Producción de energía primaria en Europa [7].

Las Naciones Unidas, a través de un informe titulado “Nuestro Futuro Común”, define como “desarrollo sostenible” aquél que satisface las necesidades del presente sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras a atender sus propias necesidades [10]. El desarrollo sostenible del sistema energético está enfocado a mejorar la calidad de vida de los habitantes de la Tierra, desarrollando mecanismos de producción de energía de alta eficiencia y sistemas de utilización que sean más limpios y respetuosos con el medio ambiente. Esto requiere encontrar una situación de compromiso entre la producción de energía demandada, por la elevada población, con las mínimas consecuencias causadas por el incremento en la atmósfera de gases perjudiciales para el medio ambiente. La sociedad está identificando y estableciendo formas innovadoras para satisfacer las necesidades de energía sin aumentar el consumo de recursos no renovables; para ello se requieren cambios en la estructura institucional y del comportamiento individual. El desarrollo sostenible ha pasado de ser una idea de muchas culturas a una necesidad que requiere armonía entre medio ambiente, sociedad y economía [5].

Una de las respuestas a esta necesidad es el uso del hidrógeno como vector energético y su transformación en energía por medio de sistemas eficientes, como las pilas de combustible.

Para sacar a Europa de la dependencia de los combustibles fósiles que ha mantenido durante el siglo XX, y llevarla a la nueva era de los vectores energéticos complementarios, electricidad e hidrógeno, hace falta una cuidadosa planificación estratégica. La hoja de ruta europea establece un proceso progresivo para la introducción del hidrógeno y las pilas de combustible que se ajusta a las siguientes grandes líneas [11]:

A corto y medio plazo (hasta 2010):

- Intensificar el uso de fuentes de energías renovables para generar electricidad que puede utilizarse para producir hidrógeno por electrolisis o introducirla en las redes de suministro eléctrico.
- Mejorar la eficiencia de las tecnologías basadas en combustibles fósiles y los combustibles líquidos de origen fósil.
- Incrementar el uso de combustibles líquidos sintéticos producidos a partir de gas natural o de biomasa, que pueden utilizarse tanto en sistemas de combustión convencionales, como en sistemas de pilas de combustible.
- Introducir aplicaciones basadas en el hidrógeno y las pilas de combustible en nichos de mercado importantes con el fin de estimular el mercado, la aceptación por la población y la experiencia a través de la demostración.
- Desarrollar motores de combustión interna alimentados por hidrógeno para aplicaciones estacionarias y de transporte, favoreciendo el rápido despliegue de la infraestructura de hidrógeno, siempre que no contribuya a incrementar las emisiones totales de CO₂.

Durante todo este periodo será necesaria una intensa investigación fundamental sobre condiciones tecnológicas clave, como son la producción, almacenamiento y seguridad del hidrógeno, así como prestaciones, costes y duración de las pilas de combustible.

A medio plazo (hasta 2020):

- Seguir incrementando la utilización de combustibles líquidos derivados de la biomasa.
- Seguir utilizando combustibles líquidos y gaseosos de origen fósil en pilas de combustible directamente y reformando combustibles fósiles para extraer hidrógeno.
- Desarrollar e implantar sistemas de producción de hidrógeno a partir de la electricidad renovable y la biomasa; proseguir la investigación y el desarrollo en relación con otras fuentes libres de carbono tales como la energía térmica solar y la nuclear avanzada.
- Existirá un número creciente de vehículos de emisión nula circulando por nuestras ciudades, que además de la reducción del coste del propio vehículo, el desarrollo de la tecnología del almacenamiento de hidrógeno a bordo, será un factor clave para el establecimiento de los vehículos de emisión nula en el mercado.

A largo plazo (después de 2020):

- La demanda de electricidad seguirá aumentando y el hidrógeno vendrá a complementarla, con la producción directa de hidrógeno a partir de energías renovables.
- Se espera que crezcan los sistemas de producción de hidrógeno directamente desde el agua y energía solar.

- La producción de hidrógeno con ciclos termoquímicos basados en energía solar de alta temperatura es un campo de actuación que presenta grandes expectativas.
- Estarán implantadas las pilas de combustible tanto en aplicaciones móviles como estacionarias.

1.2 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El término “economía del hidrógeno” responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad, reduciendo la dependencia actual de los combustibles fósiles, disminuyendo la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero.

La implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales.

El hidrógeno es el combustible por excelencia para las pilas de combustible; no obstante, la principal limitación del hidrógeno es que no se trata de una fuente de energía primaria al no encontrarse en estado libre en nuestro planeta, siendo necesario, por tanto, su obtención a partir del procesado de compuestos que lo contienen.

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales se basan en procesado de combustibles fósiles. Los procesos basados en energías renovables no se encuentran suficientemente desarrollados, y a nivel industrial su coste es aún elevado.

La mejor característica que ofrece el hidrógeno es su poder calorífico por unidad de peso (120 MJ/kg frente a 50 y 44,5 MJ/kg del metano y la gasolina, respectivamente); sin embargo, su baja densidad hace que el poder calorífico por unidad de volumen sea bajo (10,79 MJ/m³ frente a 35,9 y 31000 MJ/m³ del metano y la gasolina, respectivamente), lo que hace que existan dificultades técnicas y económicas en su almacenamiento [12]. Es necesario aumentar su densidad energética por unidad de volumen para ofrecer la misma autonomía que ofrece por ejemplo, un depósito de combustible líquido en aplicaciones de transporte. Por otro lado, también es necesario aumentar este valor para llegar a unos costes aceptables de transporte y distribución final de hidrógeno. No obstante, es más fácil almacenar hidrógeno que electricidad, por lo que se abren interesantes perspectivas para el almacenamiento de energía, contribuyendo a resolver el problema de los picos y los valles que padece la industria generadora de electricidad. En la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de hidrógeno en espacios reducidos. El Departamento de Energía de los Estados Unidos establece como objetivos a conseguir al menos una eficiencia en peso del 6% (relación entre hidrógeno almacenado y peso del sistema de almacenamiento), ya que un vehículo con una pila de

combustible polimérica necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de 500 km [13-14].

Con respecto a la distribución de hidrógeno para dar respuesta a la demanda actual, se requiere desarrollar un sistema de distribución similar al que existe hoy día para la gasolina.

Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad, ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello, se deben adoptar normativas de seguridad específicas, diferentes a las que hoy día se aplican a otros compuestos como la gasolina, el butano o gas natural.

Una de las aplicaciones del H₂ es su uso en las pilas de combustible para generar energía.

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico en el cual la energía química almacenada en un combustible es convertida directamente a electricidad [5]. Los productos de este proceso catalítico son principalmente, energía y agua; aunque dependiendo del tipo de pila de combustible, y el combustible que se utilice, puede que se generen otros subproductos.

La alta eficiencia de las pilas de combustible radica en que estos dispositivos no están limitados por el ciclo de Carnot, como lo están las turbinas de gas y vapor y las máquinas térmicas. La eficiencia de los combustibles como gasolina en vehículos es aproximadamente del 12% y del diesel alrededor del 15%, por lo que estas cifras indican que la mayoría de la energía se desaprovecha [5]. Por ello, los fabricantes de automóviles están investigando nuevos mecanismos de generación de energía (más eficientes y limpios), y en esta dirección, las pilas de combustible tienen un enorme potencial [15]; los automóviles propulsados por pilas de combustible se espera que sean dos a tres veces más eficientes que los actuales de gasolina y diesel [16].

Las pilas de combustible frente a otros sistemas convencionales de transformación de energía presentan las siguientes ventajas [5, 17]: 1) alta eficiencia en conversión de energía; 2) extremadamente bajas emisiones de contaminantes; 3) reducen las emisiones de CO₂; 4) silenciosas; 5) proceso simple para convertir la energía química en eléctrica. Dependiendo del tipo de pila de combustible, se pueden incluir otras ventajas como flexibilidad de combustible y la posibilidad de suministrar hidrocarburos; capacidad de cogeneración; diseño modular; arrancada relativamente rápida.

Las pilas de combustible cuentan con un amplio abanico de aplicaciones [5,18], tanto en la producción de energía estacionaria, como en propulsión de vehículos y aplicaciones portátiles.

Cabe destacar que el rendimiento de las pilas de combustible oscila entre 30% y el 65%. Sin embargo, la ventaja del uso de una pila de combustible PEMFC es la elevada densidad energética (700 mW/cm²) frente a las pilas de combustible SOFC (<500 mW/cm²), lo que las hace adecuadas por su reducido tamaño para aplicaciones en el transporte y móviles. Otra característica de las pilas de combustible tipo PEM es la baja temperatura de operación (60-80 °C), por lo que no requiere aislamiento térmico de los ocupantes del vehículo u otros

componentes, y se estima que el tiempo de arrancada y funcionamiento completo es de tres minutos. Las pilas de combustible pueden servir también como fuente de energía a bordo para unidades auxiliares de potencia (APU) que contribuyen a reducir las emisiones alimentando los equipos de acondicionamiento de aire, refrigeración o eléctricos, especialmente cuando el vehículo está parado. Son aplicables igualmente al transporte por agua, donde existen importantes problemas de emisiones y ruidos, suministran una energía silenciosa a submarinos. No obstante, la limitación del funcionamiento de las pilas de combustible tipo PEM es la pureza del H_2 a alimentar puesto que el contenido de CO no puede superar niveles de las 10-20 ppm [19].

El precio actual de las pilas de combustible [5] y su fiabilidad suponen en la actualidad una barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. Para las aplicaciones de pilas de combustible en automoción, el objetivo es mejorar la durabilidad en condiciones reales, disminuir los requerimientos de temperatura y humedad, y reducir costes manteniendo la densidad de corriente, además de conseguir mayor tolerancia al CO y a compuestos de azufre.

1.3 EL PROCESADOR DE COMBUSTIBLE

La función de un procesador de combustible consiste en la transformación de un combustible en hidrógeno y su posterior purificación hasta alcanzar los niveles requeridos en sus aplicaciones finales. La Fig. 1.6 muestra un esquema conceptual de obtención de energía eléctrica a partir de diferentes combustibles en el que se integra la obtención de hidrógeno del procesado de combustible y su aplicación en las pilas de combustible [5].

Para un sistema de combustión convencional existe una amplia gama de combustibles; en cambio, para alimentar las pilas de combustible tipo PEM, sólo es aceptado como combustible el hidrógeno con niveles de ppm de CO.

Las etapas de purificación de las corrientes ricas en H_2 obtenidas de los procesos de conversión de combustible, resultan esenciales, puesto que en el estado actual de la tecnología, los niveles de CO admitidos por pilas de combustible de baja temperatura son en torno a 10-20 ppm. Dentro de estas etapas de purificación resultan de gran interés procesos como la reacción de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift*, WGS) y oxidación selectiva de CO (COPROX).

En este apartado nos vamos a centrar en la obtención de H_2 a partir del reformado de combustibles, y en las sucesivas etapas de purificación para obtener una corriente rica en H_2 que pueda alimentar una pila de combustible tipo PEM.

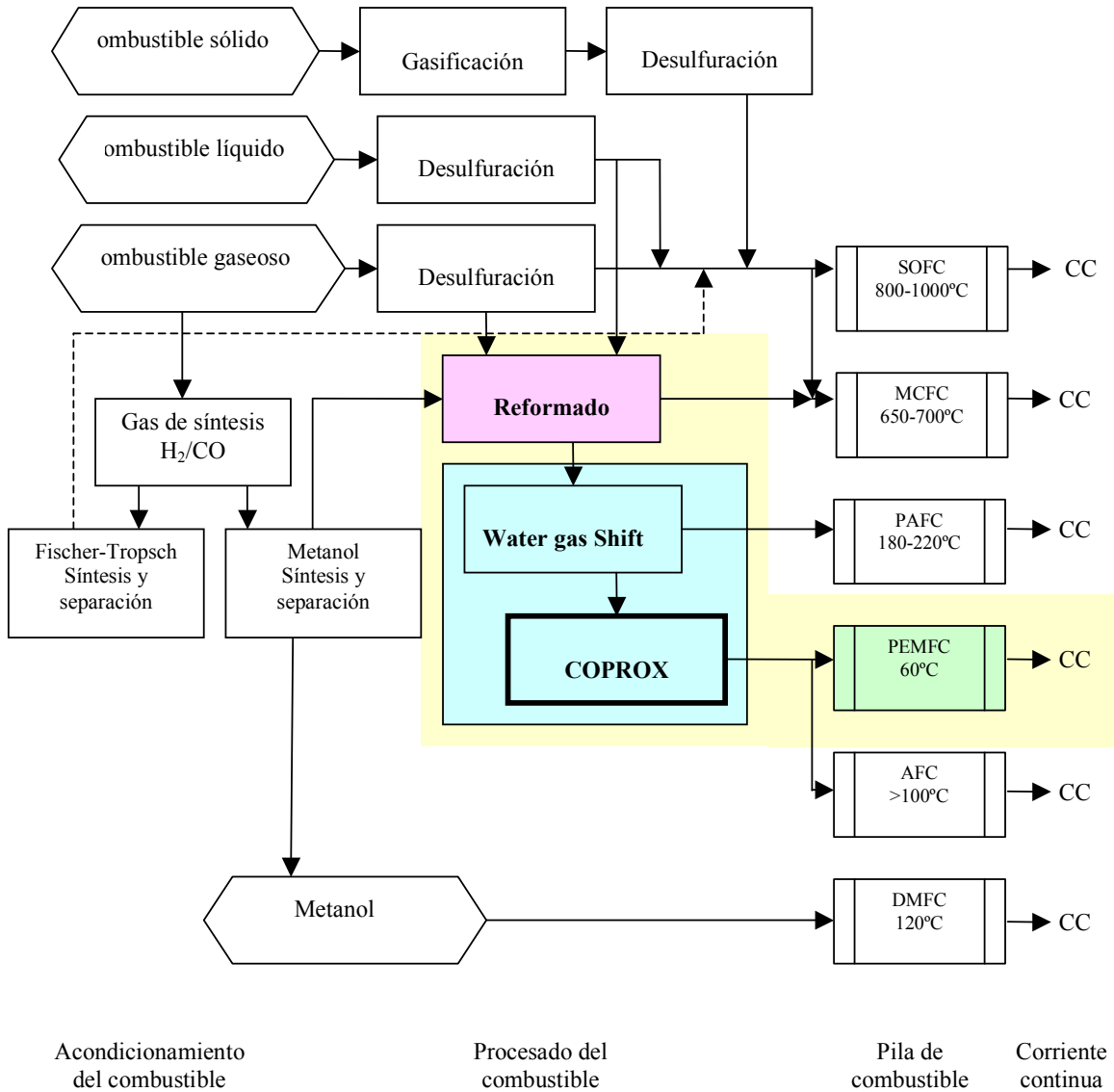
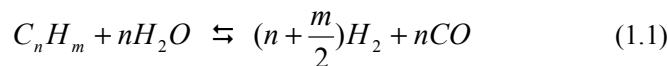


Fig. 1.6. Esquema conceptual del procesamiento de combustible para aplicaciones en pilas de combustible [5].

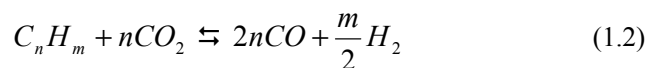
1.3.1 REFORMADO

El reformado es la técnica más habitual para la producción de gas enriquecido en hidrógeno, punto de partida en muchos procesos industriales. El reformado de hidrocarburos, dependiendo del oxidante que se utilice, puede llevarse a cabo de diferentes formas: reformado con vapor de agua, reformado seco o con CO_2 , oxidación parcial y reformado autotérmico. Otro método de reformado es el reformado con plasma.

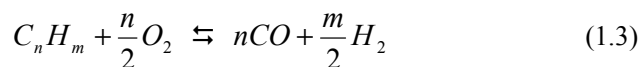
El *reformado con vapor de agua* (Ec. 1.1) es una reacción endotérmica, favorecida a una temperatura de 700-900 °C y a baja presión. Aunque cualquier hidrocarburo podría ser empleado, con el que se obtiene mayor rendimiento a H₂ es con el gas natural, cuyo principal componente es el CH₄, siendo la relación molar normalmente empleada H₂O/CH₄ de 2,5-5.



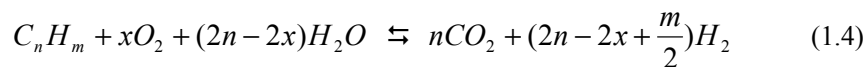
El *reformado con CO₂* (Ec. 1.2) consiste en la reacción del hidrocarburo con el CO₂ para la obtención de CO e H₂; es una reacción más endotérmica que el reformado con vapor de agua y la temperatura de operación suele estar alrededor de los 900 °C. Es una ruta alternativa para la obtención de un gas de síntesis, siendo su aplicación interesante cuando se quieren obtener corrientes con una relación H₂/CO cercanas a la unidad, como en las síntesis de Fischer-Tropsch para generar hidrocarburos de cadena larga y alcoholes.



La *oxidación parcial* (Ec. 1.3) permite obtener gas de síntesis sin aporte de energía externa; es una reacción altamente exotérmica, alcanzando temperaturas de 1300-1400 °C; se suele realizar con oxígeno puro y a una presión de 30-75 bar.



El *reformado autotérmico* (Ec. 1.4) es combinación del reformado con vapor de agua y la oxidación parcial. La energía para el reformado se obtiene de la oxidación parcial de los hidrocarburos que ocurre en la primera parte del lecho catalítico. La temperatura a la entrada es del orden de 1100-1400 °C, y a la salida, de 900-1000 °C, trabajando a una presión de 20-60 bar, una relación H₂O/C de 1-2 y una relación O₂ (introducido como aire)/C de 0,1-0,5.



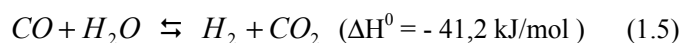
El *reformado con plasma* se basa en el aumento de reactividad de las especies químicas en el estado excitado que están presentes en el plasma; esta tecnología ofrece un tamaño más compacto con respecto a la tecnología convencional. El plasma se puede generar a partir de una variedad de métodos como el arco eléctrico, pulsos de microondas o métodos de inducción. La ventaja de este proceso es la variedad de combustibles que permite procesar, se ha investigado con alcohol, diesel, residuos de biomasa y gas natural. Pero un factor clave que afecta al reformado con plasma es su dependencia de la energía eléctrica [20].

Los procesos de reformado de hidrocarburos generan corrientes ricas en hidrógeno, con una serie de subproductos variable, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, entre otros, en función de la condiciones de reacción. Dependiendo de la utilización final a la

que se destine el hidrógeno producido, éste deberá ser sometido a procesos de purificación con el fin de eliminar los subproductos que le acompañen.

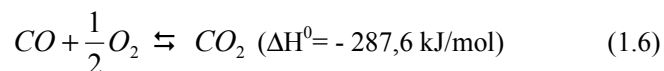
1.3.2 REACCIÓN DE *WATER GAS SHIFT*

La reacción WGS (Ec. 1.5), por la que se reduce la concentración de CO hasta niveles del 1% al paso que produce un aumento en la producción de H₂, es una reacción ligeramente exotérmica que suele llevarse a cabo en dos etapas, una a alta temperatura (300-400 °C), seguida de otra a baja temperatura (180-300 °C), para acercarse al equilibrio y obtener la máxima conversión de monóxido de carbono.



1.3.3 OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO

La reacción COPROX (Ec. 1.6), de la que hablaremos con detalle más adelante, tiene por objeto disminuir la concentración de CO a niveles de ppm mediante oxidación selectiva de monóxido de carbono con oxígeno.

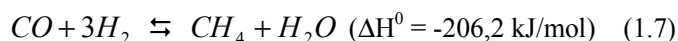


En la oxidación selectiva de CO es necesario adicionar una pequeña cantidad de oxígeno al gas procedente de la *water gas shift*, el cual pasa a través de un catalizador que adsorbe el CO de forma selectiva con respecto al hidrógeno, donde el CO reacciona con el oxígeno.

1.3.4 OTROS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE H₂

Existen diferentes posibilidades para la eliminación de CO, ya sea por procesos químicos -metanación-, como por procesos físicos -reactores de membrana o sistemas de adsorción por cambios de presión “*pressure swing adsorption*” (PSA)-.

La *metanación* es la hidrogenación de CO (Ec. 1.7), reacción inversa al reformado de metano. El metano producido no perjudica los electrodos de la pila de combustible, sino que actúa como diluyente. Sin embargo, la desventaja de este método es el consumo de hidrógeno [21]: por cada mol de CO se consumen 3 moles de H₂. Por otro lado, esta reacción tiene lugar a elevada temperatura, alrededor de 300-350 °C, ligeramente superior a la temperatura de salida del reactor de *water gas shift*.



Los *reactores de membrana* se basan en la difusión selectiva a través de una membrana metálica o cerámica. Son una alternativa interesante en cuanto que consiguen separar selectivamente el hidrógeno del resto de los gases. Diferentes metales se pueden usar como

membrana, pero es el paladio el más efectivo y, desafortunadamente, el más caro. En la práctica se usan aleaciones de Pd con Ag, Au y Ni, y se está investigando en membranas de Pd soportadas en metales porosos y sustratos cerámicos con el fin de reducir el contenido de Pd [20]. Además del elevado precio, un reactor de membrana cuenta con el inconveniente de que su comportamiento está limitado y controlado por numerosos parámetros, como la estabilidad térmica de sus componentes, la resistencia mecánica, su geometría, la permeabilidad y selectividad de la membrana. En la actualidad, su aplicación está restringida a pequeñas aplicaciones, por lo que se consideran inviables en la integración del procesador final [22]. Otros autores [23] inciden en factores que afectan a la seguridad y fiabilidad de las membranas de Pd para purificar H₂, como el difícil contacto entre el acero del reactor y la membrana y la difusión intermetálica.

El proceso “PSA” puede purificar la corriente de H₂ hasta 99,999 %. Es una separación física basada en la capacidad de ciertos materiales, como carbones activos y zeolitas, para adsorber y desorber gases por cambio de presión (3-20 bar); se trata de un proceso regenerativo cíclico, en varias etapas, por lo que su tamaño es considerable, lo que unido al sistema de tuberías y control, se traduce en un proceso de coste elevado.

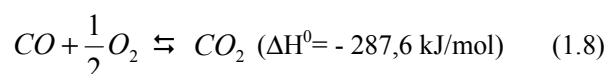
Considerando las condiciones de operación y las condiciones exigidas en la corriente final, el mínimo consumo de H₂ y el mínimo coste, todo apunta a que el proceso más prometedor de purificación de la corriente de H₂, para la eliminación de CO, es la oxidación selectiva de CO [20, 24-27].

1.4 OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO: ANTECEDENTES Y PERSPECTIVAS

1.4.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO

La oxidación selectiva de CO (Ec. 1.8), también conocida como COPROX, es posiblemente el proceso más adecuado, para integrarlo en un procesador de combustible con el fin de purificar la corriente rica en H₂ y eliminar el CO. Esto es debido a que las condiciones de operación del reactor de oxidación selectiva, en cuanto a temperatura y presión, están en un intervalo entre las de la corriente de salida del reactor de “WGS” y las de una pila de combustible tipo PEM; no consume H₂ y, en el reactor en el que se lleva a cabo la reacción, es de fácil construcción, operación y mantenimiento.

La oxidación selectiva de CO tiene por objeto disminuir la concentración de CO a niveles de ppm mediante oxidación selectiva de monóxido de carbono con oxígeno, para producir CO₂.



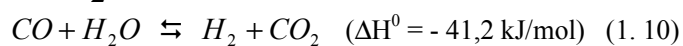
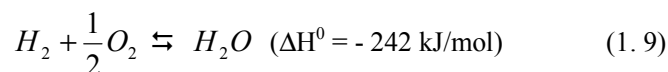
En los últimos años ha habido un interés creciente en el desarrollo de catalizadores que oxiden de forma selectiva el CO en presencia de H₂ [28].

1.4.2 CATALIZADORES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE CO

El catalizador de oxidación selectiva de CO, con objeto de integrarlo en un procesador de combustible, debe cumplir las siguientes condiciones [28-29]:

- alta actividad de oxidación de CO
- alta selectividad hacia la formación de CO₂ con respecto a la formación de H₂O
- temperatura de operación entre el anterior proceso catalítico y la temperatura de operación aguas abajo
- alta resistencia a la desactivación por CO₂ y H₂O presentes en la corriente de gases de la alimentación

Es necesario optimizar las condiciones de operación [30] como temperatura, relación O₂/CO, relación masa de catalizador/caudal alimentado, para eliminar la posibilidad de que ocurran paralelamente, o de forma consecutiva, la oxidación de H₂ (Ec. 1.9) y la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (Ec. 1.10).



La exotermicidad de las reacciones de oxidación de CO e H₂ hace que se formen determinados puntos calientes en el lecho catalítico, favoreciendo la cinética de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua [31] y disminuyendo la conversión neta de CO. Por esta razón es de suma importancia un control adecuado de la transmisión de calor.

Tradicionalmente, los catalizadores utilizados en oxidación selectiva de CO en presencia de altas cantidades de H₂ se han clasificado en tres tipos [28, 32]:

- catalizadores basados en oro
- catalizadores basados en metales de transición
- catalizadores basados en metales nobles.

1.4.2.1 Catalizadores basados en oro

En este tipo de catalizadores, el oro es soportado mayoritariamente sobre los soportes α -Fe₂O₃, TiO₂, CoO_x, NiO_x, Mg(OH)₂, CeO₂, SnO₂, MnO_x, γ -Al₂O₃ y ZnO. Normalmente se operan en el intervalo de temperaturas 50-100 °C, se alimentan con CO, O₂ e inerte (N₂ o He) con relación de concentración O₂/CO entre 1/1 y 20/1. En algunos estudios adicionan H₂ (5-75 %) y en menos ocasiones introducen CO₂ y H₂O [33-46].

La ventaja del uso de catalizadores de oro frente a los de platino es la reducción del coste y la elevada actividad en la oxidación de CO a temperatura ambiente [33]. Pero actualmente los catalizadores de oro cuentan con el inconveniente de que se requiere optimizar el método de preparación para controlar el tamaño de partícula (5 nm) y la reproducibilidad del método, además de determinar la estabilidad con respecto a la sinterización y desactivación [34, 36-45].

Otra dificultad que presentan los catalizadores de oro es el descenso de actividad catalítica en presencia de H₂O y CO₂ [34, 44-45]. La naturaleza del soporte es determinante en la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de oro soportados. Este aspecto lo investiga Schubert y col. [35] que estudia la influencia de los soportes α -Fe₂O₃, TiO₂, CoO_x, NiO_x, Mg(OH)₂, CeO₂, SnO₂, MnO_x, y γ -Al₂O₃, y concluye que los soportes fácilmente reducibles son los que presentan mejor actividad.

El mecanismo de reacción en la oxidación selectiva de CO con los catalizadores Au/ZnO, y Au/TiO₂ se lleva a cabo de dos formas. En la primera, el O₂ y el CO se adsorben a la vez en la superficie de las partículas de oro de forma rápida y directa. En la segunda, lenta e inducida por el oxígeno presente en la fase gas, se involucran los oxígenos de la superficie del soporte y de la superficie de las partículas de oro. La primera es más significativa en la actividad catalítica. En los ensayos en los que hay humedad, se observa que el agua se adsorbe de forma disociativa, en forma de protones o de grupos hidroxilo dependiendo de la acidez del soporte [46].

Catalina y col. [47] desarrollan un método de preparación de catalizadores de Au sobre Al₂O₃ y TiO₂. Ching y col. [48] patentan un proceso para la síntesis de catalizadores de nanopartículas de Au, aspecto clave en la preparación de catalizadores activos basados en oro.

1.4.2.2 Catalizadores basados en metales de transición

Los catalizadores basados en metales de transición estudiados presentan normalmente la composición CuO_x/CeO₂, CoO_x/CeO₂, CuO/ZnO y Cu/Ce/Al₂O₃. Por lo que respecta a las condiciones de operación, operan a temperaturas entre 80 y 160 °C, alimentados con CO, O₂, H₂ e inerte, con relación de concentración O₂/CO entre 1/1 y 10/1 e H₂ 40-50 % y sin adición de CO₂ y H₂O [49-57].

Con respecto a los catalizadores basados en metales de transición, Marbán y col. [49] exponen el procedimiento para preparar el catalizador CuO_x/CeO₂, altamente activo y selectivo a 160 °C. Los mejores resultados se obtienen cuando el cobre es homogéneamente distribuido sobre el CeO₂. La reacción es catalizada por los centros de la interfase de CuO_x/CeO₂, en los cuales el CeO₂ presenta un gran número de vacantes de oxígeno que permiten alta movilidad del oxígeno para reaccionar. Los elementos dopantes afectan a la celda unidad de CeO₂. En los catalizadores dopados con cobre, el aumento en el contenido de cobre hace que, durante la calcinación del catalizador, el óxido de cobre actúe de agente puente entre los cristales

adyacentes de CeO_2 y dificulte su crecimiento, lo que se traduce en la disminución del tamaño del cristal y aumente el número de cristales por partícula evitando la aglomeración.

Martínez-Arias y col. [50] emplea catalizadores de CuO/CeO_2 y $\text{CuO}/(\text{Ce,M})\text{O}_x$, siendo $\text{M}=\text{Zr}$ o Tb , para la oxidación selectiva de CO en presencia de alto contenido de H_2 . Con respecto a los resultados de actividad catalítica, el sistema más activo es CuO/CeO_2 (conversión de CO es 100%) entre 140 y 160 °C de temperatura. Liu y col. [51] estudia el efecto del contenido en cobre, en el catalizador CuO/CeO_2 , el tiempo de contacto y la presencia de CO_2 y H_2O . El contenido de cobre debe ser 10%, y la temperatura de calcinación óptima es de 650 °C durante 4h en aire para obtener una conversión de CO de 96% a 145 °C.

Kang y col. [52] investigan diferentes cargas de cobalto en un catalizador $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$. Wilkes y col. [53] analizan la actividad del catalizador, el tamaño de los cristales y la composición de la superficie, identifican la estructura “bulk” y esbozan la ecuación cinética del catalizador $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$. Cheekatamarle y col. [54], estudian diferente composición del catalizador $\text{Cu/Ce/Al}_2\text{O}_3$ y la temperatura de operación es 85-110 °C. Jung y col. [55] analizan el efecto de la temperatura de calcinación en el catalizador CuO-CeO_2 para conseguir mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva de CO a temperatura de 130 °C. La formación de Cu-Ce-O estable es la responsable de la alta actividad catalítica. Goerke y col. [56] comparan la conversión de CO en función de la temperatura con los catalizadores CuO/CeO_2 , $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ y Au/CeO_2 para la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2 . Con el catalizador CuO/CeO_2 soportado sobre un sustrato de acero inoxidable constituyendo un microreactor, en los que se puede operar a 150 °C y con un tiempo de residencia inferior a 14 ms, se pueden conseguir conversiones de CO del 99%. Taylor y col. [57] ensayan el método de preparación y obtienen la actividad del catalizador CuO/ZnO , para la oxidación de CO a temperatura ambiente.

Zhenping y col. [58] optimizan la síntesis de catalizadores de Cu o Ag sobre SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 y Klaus y col. [59] desarrollan catalizadores de Cu , Mn y Ce .

La dificultad que presentan los catalizadores basados en metales de transición es que la adición de CO_2 y H_2O disminuye de una manera importante la actividad catalítica para la oxidación de CO , por lo que sería necesario aumentar la temperatura de operación y el tiempo de contacto para obtener la misma actividad. Para que tenga lugar la reacción de COPROX a bajas temperaturas, el CO es quimisorbido sobre la superficie del catalizador. A medida que la temperatura aumenta, comienza a desorberse el CO , dejando centros activos libres para la adsorción de oxígeno y que se lleve a cabo la reacción. Por encima de cierta temperatura, la fracción de CO decrece aún más y se favorece la adsorción de H_2 , que reacciona con el oxígeno adsorbido, compitiendo con el CO , con lo que la selectividad a CO_2 del catalizador desciende. Por tanto, se debe trabajar a temperatura para la cual la adsorción de H_2 no compita por los centros activos con el CO .

1.4.2.3 Catalizadores basados en metales nobles

Los catalizadores de metales nobles se preparan utilizando Pt, Ir, Pd, Ru y Rh soportados en CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO , CeO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, TiO_2 , mordenita y carbón activo. Operan en un mayor rango de temperaturas entre 80 y 300 °C, alimentados con 1 % CO , 1-4 % O_2 , 30-70 % H_2 , 10-20 % CO_2 y 10-20 % H_2O [60-71].

Hay un amplio número de investigadores que se dedican al estudio de catalizadores de metales nobles soportados. Mariño y col. [60] preparan dos series de catalizadores, la primera, Pt, Pd e Ir sobre CeO_2 y $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$, y la segunda Pt sobre CeO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , SiO_2 , La_2O_3 y MgO . Estudian la influencia del metal en la conversión de CO y O_2 y la selectividad a CO_2 , en función de la temperatura. Con el catalizador que contiene Pd, no se observa conversión de CO , puede ser debido a su bajo calor de oxidación (60 °C). El Pt muestra mayor actividad a menores λ , definiendo λ como dos veces la concentración de O_2 alimentado dividido por el CO alimentado. Los mejores resultados se obtienen con soportes básicos, excepto con la Al_2O_3 que se considera un soporte “no activo” para la movilidad de oxígeno. El orden en función del soporte por mayor actividad es: $\text{CeO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Li y col. [61] comparan las fases activas de Pt y Pd, sobre soportes de Al_2O_3 y TiO_2 , sin promover y promovidos con diferente cantidad de CeO_2 . Lee y col. [62] preparan un catalizador Pt-Ru/ Al_2O_3 para oxidación selectiva que es evaluado en un sistema de 1 y de 10 kWe para aplicaciones en vehículos. Korotkikh y col. [63] preparan Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre un monolito y propone que el mecanismo de reacción consiste, en que el CO se adsorbe sobre el Pt y el O_2 se adsorbe de forma disociativa sobre el óxido del metal. La reacción ocurre entre el CO y el oxígeno adyacente. Ozkara y col. [64] investigan series de catalizadores Pt-Ce y Pt-Sn soportados en carbón activado. Watanabe y col. [65] estudian el catalizador Pt-Fe/mordenita.

Choi y col. [32] se dedican al estudio cinético del catalizador Pt-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Eghelhard Selectoxo, analizando la influencia de la relación O_2/CO , la adición de agua y modos de operación no isotermos. Sugieren que las mejores condiciones de operación se alcanzan con relación O_2/CO 1,0 a 1,2, en isoterma a 200-220 °C y con un contenido de agua del 20%, con el catalizador Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La selectividad del catalizador es función principalmente de la temperatura y la composición de la alimentación. Sólo la presión parcial de CO y O_2 influyen en la reacción, por lo que se puede asumir que la cinética es del tipo: $-r_{\text{CO}} = k \cdot p_{\text{CO}}^\alpha \cdot p_{\text{O}_2}^\beta$

Schubert y col. [67] comparan los catalizadores Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ haciendo uso de medidas de IR (DRIFTS-*diffuse reflectance* FTIR) sobre la adsorción del CO a las temperaturas de operación (200 y 80 °C, respectivamente) y explican la razón por la que la cinética en estos dos catalizadores para la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2 es diferente. Mientras que con el catalizador Au/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disminuye la selectividad al disminuir la presión parcial de CO , con el catalizador Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la selectividad es constante. Esto es debido a que el

catalizador Au/ α -Fe₂O₃ trabaja con poco cubrimiento de CO y, el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ trabaja a niveles de saturación de CO. Con el Pt/ γ -Al₂O₃, la superficie de Pt es cubierta completamente por el CO, con adsorción disociativa de O₂ (siendo éste el paso limitante); la oxidación del H₂ co-adsorbido es también limitada por la adsorción disociativa del O₂, por lo que la oxidación de CO y del H₂ están acopladas. Los órdenes de reacción para p_{CO} y p_{O2} son -0,4 y +0,8, respectivamente. Con el catalizador Au/ α -Fe₂O₃, los órdenes de reacción para p_{CO} y p_{O2} son +0,55 y +0,23, lo que indica que no hay desactivación del catalizador por adsorción de CO. El orden positivo de reacción con respecto al CO implica que el cubrimiento de CO es menor que el de saturación, y una disminución de la presión parcial de CO significa que disminuye la oxidación de CO.

Avgouropoulos y col. [28] hacen un estudio comparativo de los tres tipos de catalizadores: Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ y CuO-CeO₂, en el que se discute que la selectividad en función de la temperatura depende de la naturaleza de cada catalizador debido al mecanismo por el cual se lleve a cabo la reacción. A bajas temperaturas (80-120 °C), el más activo es Au/ α -Fe₂O₃, pero es el que más rápido se desactiva. En todo el rango de temperaturas, el más selectivo es CuO-CeO₂. El más resistente al efecto de disminución de actividad y selectividad cuando se adiciona 15% CO₂ es Pt/ γ -Al₂O₃. La adición de 15% CO₂ y 10% H₂O disminuye la actividad de Au/ α -Fe₂O₃ y CuO-CeO₂, pero es beneficioso en la actividad del Pt/ γ -Al₂O₃.

Otros autores, que comparan la actividad de los catalizadores de metal noble soportado sobre Al₂O₃ y oro sobre Fe₂O₃ [68], obtienen que la oxidación de CO decrece en el orden Ru/Al₂O₃>Pt/Al₂O₃>Rh/Al₂O₃>Pd/Al₂O₃>Au/Fe₂O₃, pero Ru/Al₂O₃ produce pérdida de H₂ por metanación. Comparando la pérdida de H₂, de menor a mayor se puede ordenar del siguiente modo Pt/Al₂O₃=Au/Fe₂O₃<Ru/Al₂O₃=Rh/Al₂O₃>Pd/Al₂O₃. Se estudia la influencia de la adición de promotores como Co, Ni y Mn a Pt/Al₂O₃. Pt-Co/Al₂O₃ es con el que se consigue mayor conversión de CO en un rango de temperaturas más amplio (25-175 °C); la explicación se obtiene de un TPR en que no se observa el pico de reducción del cobalto, lo que sugiere que la mayoría de los átomos de cobalto están situados alrededor de las especies de Pt, interaccionando fuertemente con Pt. Esta interacción disminuye la interacción entre el soporte y el platino.

La adición de un promotor, como Fe, sobre Pt/Al₂O₃ [69], provoca que el óxido de hierro se sitúe sobre el Pt o inmediatamente adyacente, proporcionando sitios alternativos para la adsorción de O₂ y no bloqueando toda la superficie con el CO adsorbido. Analizan la existencia de la reacción WGS inversa y concluyen que la contribución de la WGS inversa es significativa cuando se forman puntos calientes en el catalizador.

La desactivación del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ a temperaturas inferiores a 100 °C es estudiada por Son y col. [70], determinando la acumulación de agua como causa de la desactivación del

catalizador, por lo que es aconsejable trabajar a 200 °C. Adicionando H₂ durante 1h, se regenera el catalizador. El papel del agua a altas temperaturas es beneficioso porque aporta los grupos hidroxilo para la oxidación del CO.

Otros autores que investigan sobre la desactivación de los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ durante la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ [68], observan que es debida a la disminución de intermedios de CO₂ superficiales por la deposición de carbón, aunque el catalizador se regenera pasando una corriente de H₂ a 300 °C durante 1 hora.

Algunas patentes se dedican al desarrollo de catalizadores y optimización de las condiciones de operación de catalizadores de Pt, Ru, Rh sobre diferentes soportes como zeolitas [72 y 73], bohemita o hidrotalcita [74], Al₂O₃ [75- 77], CeO₂ [78], TiO₂ [79], modificado por Fe, Co, Ni, Cu o Zn sobre ZrO₂ o TiO₂ [80] o sobre Al₂O₃ [81 y 82], modificados por Fe, Ti, Zr, Sn, W, Zn, Mo, Ce o La [83, 84, 85 y 86].

En lo que se refiere a patentes basadas en el diseño del reactor, los aspectos claves a resolver se centran en el control de la temperatura debido a la gran exotermicidad que presenta la oxidación de CO. Para resolver estos aspectos algunos autores han trabajado sobre el diseño geométrico del reactor y en la alimentación de oxígeno, bien en una única entrada, o en diferentes zonas del lecho. Cabe destacar las realizadas por Sakae y col. [87-88] y Jun y col. [89] en las que se diseña un reactor de oxidación selectiva trabajando en modo isoterma. Emi y col. [90] diseñan un sistema de mezclado del aire con el CO en el reactor de oxidación selectiva. Yutaka y col. [91] y Kiyoshi y col. [92], modifican el reactor para reducir el tiempo de arrancada y estabilizar la temperatura de operación del catalizador en un sistema que produce hidrógeno para alimentar una pila de combustible. La patente desarrollada por Mitsutaka y col. [93] se centra en la reducción del tamaño del reactor.

Actualmente, la mayor parte de la bibliografía referente a oxidación de CO en presencia de grandes cantidades de H₂, recoge la formulación y caracterización de catalizadores, así como el comportamiento frente a la actividad y selectividad de la oxidación de CO, pero se encuentra poca información con respecto a las expresiones cinéticas de las reacciones que intervienen. Otra de las limitaciones encontradas en la bibliografía se debe a que la mayor parte de los catalizadores requieren trabajar a elevadas relaciones O₂/CO, lo que supone un coste elevado debido a la necesidad en la utilización de oxígeno de elevada pureza. De cara a su posterior utilización como alimentación a una pila de combustible, un exceso en la concentración de oxígeno residual procedente de la reacción de oxidación selectiva, podría producir el deterioro de la membrana polimérica de la pila de combustible PEM como consecuencia de la reacción de oxidación de H₂ sobre el electrocatalizador anódico.

1.5 OBJETIVOS

El objetivo de esta Tesis se centra en la preparación, caracterización y evaluación de nuevos catalizadores de Pt soportado que presenten una mayor actividad y selectividad para la reacción de oxidación de CO en presencia de H₂. La clave es el desarrollo de un catalizador capaz de operar a baja relación O₂/CO, a una temperatura en la que sea activo y selectivo y que sea estable para introducirlo en el reactor de COPROX en un procesador de combustible.

El plan de trabajo a realizar para la consecución de los objetivos se estructura del siguiente modo:

- Síntesis de catalizadores de Pt sobre diferentes soportes (Al₂O₃, MgO-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y La₂O₃-Al₂O₃) con el fin de evaluar la influencia del soporte (Capítulo 3).
- Estudio del efecto promotor del óxido de cerio (Capítulo 4).
- Obtención del mecanismo de reacción en la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ considerando como soporte la alúmina, alúmina con otro óxido metálico, así como la adición de óxido de cerio (Capítulos 3-4).
- Selección del catalizador que presente mayor actividad y selectividad.
- Análisis y cuantificación del efecto de las variables de operación sobre la conversión de CO, así como de su efecto combinado utilizando técnicas estadísticas con el catalizador seleccionado. Validación experimental de los resultados (Capítulo 5).
- Estudio de la influencia de las condiciones de pretratamiento del catalizador y el efecto del contenido de Pt (Capítulo 6).
- Estudio de la estabilidad catalítica y la selectividad en ensayos de larga duración (más de 500 h), así como de la adición de CO₂, H₂O y CH₄, compuestos presentes en la corriente de salida de un reactor de WGS (Capítulo 6).

1.6 BIBLIOGRAFÍA

1. “Informe sobre la salud en el mundo 2003: Forjemos el futuro”, Organización Mundial de la Salud, Francia, 2003. ISBN 9243562436.
2. B. O'Neill, L. MacKeller, W. Lutz “Population and Climate Change Policy”, Cambridge University Press, 2001, ISBN: 0521662427.
3. American association for the advancement of Science “AAAAS Atlas of population and Environment Harrison”, P. and F. Pearse, 2001.
4. J. Chow, R. J. Kopp, P.R.Portney, Science, 302 (5650) (2003) 1528-1531.
5. Ch. Song, Catal. Today, 77 (2002) 17-49.
6. K. R. G. Hein, Fuel, 84 (2005) 1189-1194.
7. “6th Report: State of Renewable Energies in Europe”, EurObserv'ER, 2006.
8. “World Energy Outlook 2006”, Internacional Energy Agency Press, 2006.
9. “Plan de energías renovables en España 2005-2010”, IDAE, Ministerio de Industria Turismo y Comercio, 2005.
10. Informe Brundtland: “Nuestro futuro común”, Comisión Mundial de Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y Desarrollo (1987).
11. “La energía del hidrógeno y las pilas de combustible”. Grupo de alto nivel, Dirección General de Investigación, Dirección General de Energía y Transportes, EUR 20719 ES. Comisión Europea, 2003.
12. A. González, “Hacia la economía del Hidrógeno”, Asociación Española del Hidrógeno. Abril, 2004.
13. S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997) 601-610.
14. H. Cheng, Q. Yaung, C. Liu, Carbon, 39 (2001) 1447-1454.
15. T. Ford, Oil Gas J. 97 (50) (1999) 130-133.
16. T.U.S. Chang, Oil Gas J. 97 (28) (1999) 37-39.
17. S. Thomas, M. Zalbowitz, “Fuel Cells: Green Power”, Publication No. LA-UR-99-3231, National Laboratory, Los Alamos, NM, 2000.
18. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel cells, (2001) 1 No 1.
19. F. Accettola, W. E. Baaske, L. Bailon, M. J. Benito, P. Berger, L. Daza, M. J. Escudero, P. Ferreira-Aparicio, J. Gadus, J. Gil, J. Gimmelsberg, M. Hedegaard, J. Hoffmann, V. Jaensch, P. Jaros, P. N. L. Lens, R. J. W. Meulepas, W. Ortner, J. Soler, K. Stahl, S. Trogisch, “Biogas powered Fuell Cells”, Trauner Verlag, Linz, 2004, ISBN 3854876262.
20. A. Siddle, K. D. pointon, R. W. Judd, S. L. Jones “Fuel Processing for Fuel Cell: A status review and assessment of prospects”, ETSU F/03/00252/REP, URN031644, Advantica Ltd. Crown, 2003.

21. J. Larminie, A.L.Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Wiley, New York, 2000.
22. P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 742-748.
23. F. Gornick, P. R. Bossard, <http://www.purehydrogen.com/papers/papers3e.pdf>.
24. P.G. Gray, M.I. Petch, *Platinum Metals Rev.*, 44 (3) (2000) 108-111.
25. S. Golunski, *Platinum Metals Rev.*, 42 (1) (1998) 2-7
26. N. Edwards, S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A. Van Keulen, N. Lindewald, *J. Power Sources*, 71 (1998) 123-131.
27. A. Van Keulen, J. Reinkingh, US patent 6403049.
28. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hoecer, H. K. Matrilis, *Catal. Today*, 75 (2005) 157-167.
29. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, Y. W. Rhee, *J. Power Sources* 132 (2004) 18-28.
30. P. Giuntal, C. Mosquera, M. Laborde,
http://www.e-petroquimica.com.ar/trabajos/integracion_energetica.pdf
31. X. Ouyang, R. S. Besser,
<http://personal.stevens.edu/rbesser/docs/heat%20Transfer%20limits%20JPS.pdf>
32. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources*, 129 2 (2004) 246-254.
33. D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, *J. Power Sources*, 118 (2003) 298-303.
34. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 429-435.
35. M. M. Schubert, V. Plazk, J. Garche, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 76, 3-4 (2001) 143-150.
36. B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 89, 1-2 (2003) 109-114.
37. G. K. Bethke, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.*, 194-195 (2000) 43-53
38. L. Fan, N. Ichikuni, Sh. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 246 (2003) 87-95.
39. J.-N. Lin, B.-Z. Wan, *Appl. Catal. B: Environ.*, 41 (2003) 83-95.
40. G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 239 (2003) 1-10.
41. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 115 (1989) 301-309.
42. W. Deng, J. D. Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.*, 291 (2005) 126-135.
43. D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi, Ch. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 200 (2003) 229-238.
44. H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.*, 216 (2003) 425-432.
45. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plazk, R. J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32-40.
46. Fl. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3625-3631.
47. G. A. Catalina, N. B. Egbert, Univ Leiden. WO2006065138.
48. W. K. CHING, L. C. TANG, *Ind Tech Res Inst.* US2006099125.
49. Gr. Marbán, A. B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 57 (2005) 43-53.

-
50. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera, J. Power Sources, 151 (2005) 32-42.
 51. Y. Liu, Q. Fu, M. F. Stephanopoulos, Catal. Today, 93-95 (2004) 241-246.
 52. M. Kang, M. W. Song, K. L. Kim, React. Kinet. Catal. Lett., 79, 1 (2003) 3-10.
 53. M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya, J. Catal., 219 (2003) 295-304.
 54. P. K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A. M. Lane, J. Power Sources, 147 (2005) 178-183.
 55. C.R. Jung, J. Han, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, Catal. Today, 93-95 (2004) 183-190.
 56. O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, Appl. Catal. A: Gen., 203, 1 (2004) 11-18.
 57. S. H. Taylor, Gr. J. Hutchings, A. A. Mirzaei, Catal. Today, 84 (2003) 113-119.
 58. Q. Zhenping, B. Xinhe, Dalian Chemical Physics Inst. CN1428293.
 59. W. Klaus, K. Jurgen, Sued Chemie AG. US2004151647.
 60. F. Mariño, Cl. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B: Env., 54 (2004) 59-66.
 61. W. Li, J. García, E. E. Wolf, Catal. Today, 81 (2003) 437-447.
 62. S. H. Lee, J. Han, K.-Y. Lee, J. Power Sources, 109 (2002) 394-402.
 63. O. Korotkikh, R. Farrauto, Catal. Today, 62 (2000) 249-254.
 64. S. Ozkara, A. Erhan Aksoylu, Appl. Catal. A: Gen., 251 (2003) 75-83.
 65. M. Watanabe, H. Uchida, K. Ohkubo, H. Igarashi, Appl. Catal. B: Environ., 46 (2003) 595-600.
 66. D. H. Kim, M. S. Lim, Appl. Catal. A: Gen., 224 (2002) 27-38.
 67. M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, J. Power Sources, 84 (1999) 175-182.
 68. D. J. Suh, Ch. Kwak, J.-H. Kim, S. Mann Kwon, T.-J. Park, J. Power, 142 (2005) 70-74
 69. G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun, J. J. Spivey, Appl. Catal. B: Environ., 46 (2003) 601-611
 70. I. H. Son, A. M. Lane, D. T. Jonson, J. Power Sources, 124 (2003) 415-419
 71. A. Sirijanruphan, J. G. Goodwin Jr., R. W. Rice, J. Catal., 221 (2004) 288-293
 72. Ch. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026105.
 73. Y. Maki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP2001205095
 74. S. Thomas, P. Carsten, Dornier GMBH. DE10027220.
 75. S. Shinji, N. Ikuo, Kawasaki Heavy Ind Ltd. JP2003340280.
 76. S. F. Abdo, C. A. DeBoy, G. F. Schroeder, UOP LLC. WO01/92156A2.
 77. S. F. Abdo, C. A. DeBoy, G. F. Schroeder, UOP LLC. US2002/0004452A1.
 78. Univ. Tufos. WO2006052866.
 79. F. Tetsuya, T. Kozo, Idemitsu Kosan Co. US2004209772.
 80. W. Shudong, L. Xiaojie, Dalian Chemical Physics Inst. CN1428198.
 81. A. Hiroshi, Nissan Motor. JP2005342689.

82. A. Hiroshi, Nissan Motor. JP2005334751.
83. H. Hong, Z. Changbin, Ecological Environment Res Ct. CN1548368.
84. E. Newson, Th. Truong, Siemens Schweiz AG. EP 1391240A1.
85. E. Yoshiyuki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP11114423.
86. E. Yoshiyuki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP11165070.
87. C. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026104.
88. C. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026105.
89. K. Jun, M. Toshiyasu, Tokio Gas Co Ltd. JP2006036634.
90. K. Emi, K. Koichi, Toho Gas KK; Mitsubishi Kakoli KK. JP2003165708.
91. T. Yutaka, I. Yukinori, Babcock Hitachi KK. JP 2005067986.
92. T. Kiyoshi, U. Kunihiro, Matsushita Electric Ind. JP2005001979.
93. A. Mitsutaka, Nissan Motor. JP2005154189.

Capítulo 2. Materiales y métodos experimentales

2.1	MATERIALES, REACTIVOS Y GASES	25
2.1.1	CATALIZADORES	25
2.1.1.1	Reactivos y precursores	26
2.1.1.2	Soportes	26
2.1.2	GASES DE REACCIÓN.....	27
2.2	MÉTODOS EXPERIMENTALES	28
2.2.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	28
2.2.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	30
2.2.2.1	Espectroscopía de emisión atómica	30
2.2.2.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	31
2.2.2.3	Difracción de rayos X.....	33
2.2.2.4	Medidas de acidez superficial.....	34
2.2.2.5	Reducción a temperatura programada	35
2.2.2.6	Medidas de quimisorción.....	35
2.2.2.7	Desorción a temperatura programada	40
2.2.2.8	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	44
2.2.2.9	Análisis térmico gravimétrico.....	46
2.2.3	ENSAYOS CATALÍTICOS	47
2.2.3.1	Sistema de reacción	47
2.2.3.2	Condiciones de operación.....	52
2.2.3.3	Definiciones y notaciones.....	55
2.2.4	ESTUDIO MULTIFACTORIAL.....	56
2.3	BIBLIOGRAFÍA.....	63

Capítulo 2.
Materiales y métodos experimentales

En este capítulo se describen los materiales, los equipos, las técnicas y procedimientos experimentales que se han utilizado en este trabajo. Se ha dividido en dos apartados: en el primero se exponen los materiales empleados en la preparación de los catalizadores y los gases utilizados en los ensayos de reacción; en el segundo se describen los equipos y procedimientos empleados en la preparación de catalizadores, en las técnicas de caracterización y en los ensayos catalíticos.

2.1 MATERIALES, REACTIVOS Y GASES

2.1.1 CATALIZADORES

Las características y propiedades de un catalizador dependen tanto de la fase activa como de la naturaleza del soporte elegido. El área específica, su estructura porosa y sus propiedades ácido/base influyen en la disposición de las partículas de metal, siendo clave para el comportamiento catalítico.

La *fase activa* es el agrupamiento químico de átomos responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa superficial puede estar constituida por una sola estructura química, por mezclas de ellas o por composiciones multicomponentes, tales como aleaciones. Se caracteriza porque ella por sí sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas sin requerir del soporte, ni del promotor; aunque, en general tendrá poca actividad específica o será menos selectiva para el producto deseado. Además, como las fases activas suelen tener un coste elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.), o pueden ocurrir procesos de reestructuración en su superficie debido al calentamiento que sufren cuando se aplican como catalizadores en reacciones fuertemente exotérmicas, se requieren soportes para dispersarlas, estabilizarlas o proporcionarles mejores propiedades mecánicas y térmicas.

El *soporte* es el material sobre el que se encuentra depositada la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. Las propiedades del soporte también dependerán de las condiciones de la reacción en que es empleado. Se requerirá que tenga alta área específica para obtener así dispersiones máximas de la fase activa. Asimismo, debe tener resistencia mecánica elevada si se usan caudales de alimentación muy altos, o tener resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas. Los soportes pueden ser amorfos, como los carbones activos, o cristalinos, con las zeolitas.

El *promotor* es aquella sustancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones y que permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.

La presente tesis doctoral está basada en el estudio de diferentes catalizadores metálicos de platino soportado, sobre uno de los materiales, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, más ampliamente usado en la industria

como soporte, y del soporte modificado por promotor. A continuación se detallan los materiales empleados.

2.1.1.1 Reactivos y precursores

En todos los catalizadores sintetizados la fase activa seleccionada ha sido el platino. La sal utilizada como precursora de la fase metálica ha sido $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, con una riqueza de Pt del 40%, de la casa comercial *Degussa*. El óxido promotor empleado para los catalizadores promovidos ha sido la sal $Ce(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$, con un pureza de 98%, suministrada por *Fluka*.

Se utilizó agua destilada producida con un equipo de la marca *Millipore*, modelo *ELIX 20*, que produce agua de calidad Tipo II, según norma ASTM.

2.1.1.2 Soportes

Los materiales elegidos como soportes de fase activa han sido la alúmina y alúmina dopada con: sílice, óxido de magnesio y óxido de lantano, todos ellos comerciales. Los soportes utilizados para la preparación de los catalizadores, así como la nomenclatura que se utiliza en este trabajo, han sido recogidos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. *Soportes comerciales utilizados en la preparación de catalizadores, composición y nomenclatura.*

Soportes	Composición	Suministrador	Nomenclatura
AluC	$\geq 99,6\% Al_2O_3$	Degussa	Ac
$SiO_2-Al_2O_3$	$20\%SiO_2-80\%Al_2O_3$	Sasol	SiA
$MgO-Al_2O_3$	$50\%MgO-50\%Al_2O_3$	Sasol	MgA
$La_2O_3-Al_2O_3$	$3\%La_2O_3-97\%Al_2O_3$	Sasol	LaA

Las alúminas presentan diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas. Entre ellas se puede citar los trihidróxidos de aluminio ($Al(OH)_3$), de los cuales la gibsitita y la bayerita son las formas cristalinas más comunes. La pérdida de una molécula de agua lleva a la formación de los “oxi-hidróxidos” de aluminio ($AlO(OH)$), como la bohemita, pseudos bohemita (Ψ -bohemita) y diáspora con diferentes agrupamientos cristalinos. La deshidratación de los “oxi-hidróxidos” origina las alúminas de transición cuya fórmula empírica es $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0 < x < 1$). La deshidratación completa de estas da lugar a la $\alpha-Al_2O_3$. La Fig. 2.1 muestra las relaciones y las temperaturas de transición entre estas especies. Estos materiales pueden llegar a presentar áreas superficiales del orden de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaños de poro de entre 2 y $170 \mu\text{m}$.

De la gran variedad de modificaciones cristalográficas de la alúmina existentes, la $\gamma-Al_2O_3$ es la de mayor interés en catálisis. Como se muestra en la Fig. 2.1, la forma más habitual de preparar la $\gamma-Al_2O_3$ es a partir del tratamiento en aire a altas temperaturas del $Al(OH)_3$ (gibsitita y bayerita). La presencia en mayor o menor medida, de grupos OH^- en la superficie puede afectar a la reactividad de la alúmina. Estos grupos hidroxilo presentan mayor o menor carácter ácido y

básico en función de su entorno químico. La calcinación a temperatura superior a 530 °C, hace que la concentración de sitios ácido tipo Brønsted sea extremadamente baja, mientras la concentración de centros tipo Lewis aumenta [1].

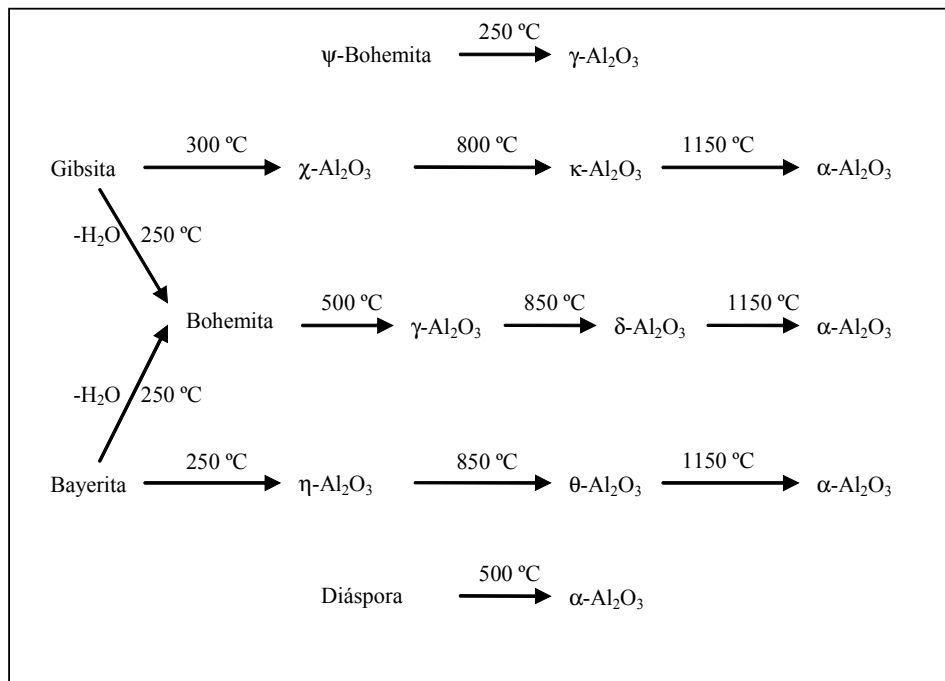


Fig. 2.1. Relaciones entre las diferentes “alúminas”[2]

El soporte **SiA** se ha seleccionado por el mayor carácter ácido que aporta el SiO_2 a la alúmina. La elección de los soportes **LaA** y **MgA** se ha realizado en base al carácter básico que aporta de La_2O_3 y en mayor medida el MgO . El La_2O_3 proporciona mejor dispersión superficial del Pt en la alúmina. Es conocida la adición metales alcalinos a la alúmina con objeto de modificar la adsorción de CO sobre el Pt soportado, motivo por el cual, se ha seleccionado el **MgA**. Todos ellos muestran elevada área específica.

Los soportes se someten a calcinación en aire, se calientan con una rampa de 5 °C/min hasta 550 °C y a esta temperatura se mantienen durante 3 horas, para asegurar que la mayor parte de la alúmina sea de tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2 GASES DE REACCIÓN

Los gases utilizados en el presente estudio como reactivos han sido suministrados por *Praxair*, con una pureza de: 99,999% para He e H_2 , 99,99% para CO_2 , 99,97% para CO, y 99,95% para N_2 , O_2 y CH_4 .

Para la calibración del equipo de análisis se utilizó una bala patrón con la siguiente composición: N₂ (1%), CO (1%), CH₄ (2%), CO₂ (1%), C₂H₆ (2%), C₂H₄ (2%), C₃H₈ (1%), C₃H₆ (2%) y He (resto). En la calibración del cromatógrafo a bajos niveles de CO, se utilizó otra bala patrón cuya composición es 1000 ppm de CO en H₂; ambas fueron suministradas por *Air Liquide*.

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se han preparado tres series de catalizadores. Una serie de catalizadores, en la que se ha estudiado la influencia del soporte y la segunda serie, de catalizadores promovidos, en la que se estudia la influencia del óxido de cerio sobre los diferentes soportes. El contenido nominal de platino en ambas series ha sido de 1% en peso y el del promotor óxido de cerio del 5% en peso. Posteriormente, con el objetivo de minimizar el contenido de fase activa, se ha elegido el soporte **LaA** y se ha preparado la tercera serie con 0,5 y 0,1% en contenido nominal de Pt.

Se han sintetizado diez gramos de cada catalizador utilizando disoluciones acuosas de las sales en la concentración adecuada para obtener finalmente el metal activo en una proporción de 1% en peso. Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación en disolución. Para ello se disuelve la sal precursora de la fase activa en exceso de agua destilada y se adiciona sobre el soporte, a temperatura, vacío y rotación controlada. El equipo utilizado es un rotavapor de la marca *Büchi*, modelo *R 114* (Fig. 2.2). El vacío del sistema se realiza a través de una bomba de doble membrana y es controlado mediante un vacuómetro (380 mmHg). La rotación del matraz que contiene la mezcla facilita la distribución uniforme de la fase activa; el calentamiento (75 °C), favorece la evaporación del disolvente de la sal precursora; y el vacío, disminuye la temperatura de ebullición necesaria, acelerando como consecuencia, todo el proceso de impregnación de la fase activa.

Una vez evaporada la disolución, el precursor se seca en una estufa (Fig. 2.3) a 110 °C durante 12 h y posteriormente se calcinan en aire en una mufla (Fig. 2.4) a 500 °C, con rampa de calentamiento de 5 °C/min, y se mantuvieron a 500 °C durante 2 h, para descomponer los precursores. A fin de estudiar la influencia de la calcinación, una muestra no se calcinó. Los catalizadores preparados en la primera serie se muestran en la Tabla 2.2, así como la nomenclatura a la que se hace referencia en este trabajo.



Fig. 2.2. Rotavapor de la marca Büchi, modelo R 114



Fig. 2.3. Estufa para realizar el secado



Fig. 2.4. Mufla para realizar la calcinación

Tabla 2.2. Catalizadores preparados para el análisis de la influencia del soporte.

Catalizador	Tcalcinación (°C)	Nomenclatura
1%Pt/Aluc	500	PtAc
1%Pt/MgO-Al ₂ O ₃	500	PtMgA
1%Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	500	PtSiA
1%Pt/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	500	PtLaA
1%Pt/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	-	SC

En la segunda serie de catalizadores, que se elabora para estudiar la influencia del óxido de cerio, se utilizó el mismo método de impregnación en disolución. En este caso, el promotor Ce(NO₃)₄ en disolución se impregna en el soporte, seguido de un proceso de secado a 110 °C durante 12 h y calcinación en aire a 500 °C, con rampa de calentamiento de 5 °C/min, y se mantuvieron a 500 °C durante 2 h. Al soporte promovido con el óxido de cerio se somete a una segunda impregnación del platino en disolución acuosa, seguida de sendos procesos de secado y calcinación en las condiciones anteriormente citadas.

La Tabla 2.3 muestra los catalizadores preparados que han sido promovidos con óxido de cerio y la nomenclatura que se utiliza posteriormente.

Tabla 2.3. Catalizadores preparados para el análisis de la influencia del óxido de cerio.

Catalizador	Nomenclatura
1%Pt-5%Ce/Aluc	PtCeAc
1%Pt-5%Ce/MgO-Al ₂ O ₃	PtCeMgA
1%Pt-5%Ce/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	PtCeSiA
1%Pt-5%Ce/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	PtCeLaA

Para el estudio de la influencia del contenido en Pt, se preparó una tercera serie, siguiendo el mismo procedimiento experimental que en la preparación de la primera serie, en este caso con inferior contenido en Pt, 0,5% y 0,1% en contenido nominal de Pt. En la Tabla 2.4 se muestra la nomenclatura utilizada.

Tabla 2.4. Catalizadores preparados para el análisis de la influencia del contenido de Pt.

Catalizador	Nomenclatura
0,1%Pt/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	01PtLaA
0,5%Pt/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	05PtLaA

2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El conocimiento de la composición, estructura, morfología y propiedades superficiales del catalizador es esencial para su posterior utilización, ya que su actividad es función de muchas de estas propiedades. Por ello es importante utilizar técnicas que permitan determinar de manera precisa y fiable las características fundamentales de un sistema catalítico. La caracterización es un requisito importante para la preparación del catalizador, la activación, la regeneración así como el desarrollo de catalizadores más resistentes a la desactivación.

Las técnicas aplicadas en este trabajo para la caracterización se han utilizado para conocer la composición química (espectrometría de emisión atómica), la textura (isotermas de adsorción-desorción de N₂), la estructura (difracción de rayos X) y propiedades superficiales (desorción de NH₃, reducción a temperatura programada, quimisorción de H₂ y CO, desorción a temperatura programada, infrarrojo por transformada de Fourier y análisis con moléculas marcadas isotópicamente).

2.2.2.1 Espectroscopía de emisión atómica

La determinación del contenido en platino de los catalizadores se llevó a cabo por espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES).

Esta técnica se basa en la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado de un compuesto previamente sometido a varios procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en su estado fundamental y excitación de éstos. La muestra a analizar se introduce en forma líquida hacia un plasma de argón creado mediante un generador de radiofrecuencia. La energía del plasma permite la excitación de los electrones de todos los elementos constituyentes de la muestra. Tras decaer a su estado fundamental, la energía adicional que poseen los electrones en estado excitado es emitida en forma de radiación electromagnética en la zona ultravioleta/visible del espectro. Las longitudes de onda de esa radiación son características del elemento cuyos electrones han sido excitados, produciéndose el denominado espectro de emisión. La intensidad de estas radiaciones es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que su medida permite la cuantificación del elemento, previa calibración del equipo. Dado que todos los elementos presentes en la muestra sufren dicho proceso de excitación electrónica, es preciso llevar a cabo la separación de las distintas radiaciones de los elementos mediante un sistema

óptico de alta resolución, basado en una red de difracción denominado monocromador. La instalación de diversos detectores en las posiciones en las que se difractan las radiaciones de los distintos elementos de interés permite la determinación simultánea de varios elementos [3].

En este trabajo, el análisis de Pt se realizó disgregando 0,1 g de muestra en una disolución de HF, HCl y HNO₃ (1:1:1) durante 1 h, utilizando para su digestión un horno microondas de alta presión, *MLS 1200 Mega Milestone* (Fig. 2.5) a 650 W; se recogió el líquido sobrenadante sobre el cual se realiza el análisis en un espectrómetro *Optima 3300 DV Perkin Elmer* (Fig. 2.6).

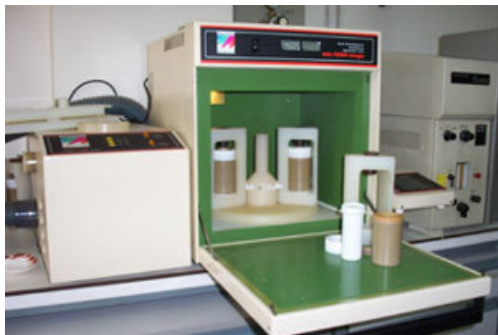


Fig. 2.5. *Microondas MLS 1200 Mega Milestone*

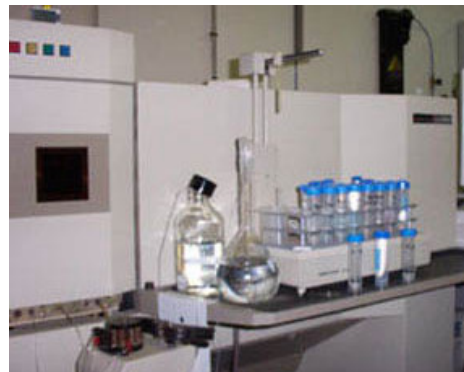


Fig. 2.6. *Espectrómetro Optima 3300 DV Perkin Elmer*

2.2.2.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La realización de isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K permite analizar la textura de los soportes y catalizadores determinando la superficie específica y el tamaño de poros.

El experimento se lleva a cabo midiendo la cantidad de N₂ adsorbido a 77 K (temperatura del N₂ líquido) sobre una muestra, en función de la presión parcial del N₂. A medida que la adsorción progresa, disminuye la presión del sistema hasta alcanzar el equilibrio. Con la cantidad adsorbida a diferentes presiones se traza la isoterma de adsorción, en la que se representa el volumen adsorbido en función de la presión de equilibrio.

La superficie específica de soportes y catalizadores se ha determinado a partir de la ecuación 2.1 de Brunauer, Emmet y Teller (BET). La teoría BET es una simplificación de la realidad y se basa en las siguientes suposiciones: a) homogeneidad en los lugares de adsorción del sólido, b) la teoría está restringida a las fuerzas entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, despreciando las interacciones entre las moléculas de adsorbato vecinas, c) todas las moléculas en las capas después de la primera se tratan como equivalentes, aunque realmente es de esperar que la interacción disminuya considerablemente con la distancia a la superficie, d) la condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato.

$$\frac{p}{V \cdot (p_o - p)} = \frac{1 + (c - 1) \frac{p}{p_o}}{V_m \cdot c} \quad (2.1)$$

donde,

V : volumen de N_2 adsorbido a la presión relativa p/p_o

V_m : volumen de la monocapa en cm^3/g

p : presión de equilibrio

p_o : presión de saturación del vapor

c : constante

V_m y c se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación p/V (p_o-p) frente a p/p_o . Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción en monocapa. Usando la pendiente y la ordenada en el origen de la curva para calcular la capacidad de la monocapa V_m y la constante c . La constante c , es un término de energía libre relacionado con la entalpía y entropía de adsorción, da una indicación del calor de adsorción del gas sobre el sólido.

La superficie específica del sólido (A) se obtiene con la ecuación 2.2, multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de la molécula de adsorbato, según la ecuación:

$$A = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N \times 10^{-18}}{22.414} \quad (2.2)$$

donde,

V_m : volumen de la monocapa en cm^3/g

a_m : área de la molécula de adsorbato, que en el caso del N_2 es $0,162 \text{ nm}^2$

N : número de Avogadro

22.414: volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en cm^3/g

A : superficie específica en m^2/g

Continuando el experimento de adsorción de N_2 hasta presiones más elevadas, se obtiene información acerca de la distribución del tamaño de los poros y del volumen total de los poros. Esto es así porque el llenado de los poros con N_2 condensado más allá del punto de la monocapa está relacionado con el radio de los poros y la presión del gas; los poros de tamaño más pequeño se llenan más fácilmente con N_2 condensado. Para un sólido microporoso, casi toda el área estará asociada a los microporos, mientras que para la mayoría de los sólidos porosos la mayor parte de área corresponde a los mesoporos. Se calcula el tamaño de los poros con los datos de las isotermas de adsorción o desorción [4].

Las isotermas de adsorción-desorción se realizan a 77 K en un equipo *Micromeritics Asap 2010* (Fig. 2.7); la desgasificación de la muestra se realiza en un equipo *Vacprep 061 Lb*

Micromeritics (Fig. 2.8), a 140 °C durante 24 horas, y a una presión residual de $5 \cdot 10^{-3}$ Torr para eliminar los gases fisisorbidos en la superficie.



Fig. 2.7. Equipo Micromeritics Asap 2010



*Fig. 2.8. Equipo Vacprep 061 Lb
Micromeritics*

2.2.2.3 Difracción de rayos X

Se ha aplicado esta técnica sobre los soportes y los catalizadores, para identificar las fases cristalinas presentes y evaluar los cambios de cristalinidad, si los hubiera.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. Para las medidas realizadas en este trabajo, los rayos X se obtienen por bombardeo sobre una lámina metálica de Cu contenida en un tubo sellado acelerando electrones a través de una diferencia de potencial del orden de los 100 kV, procedentes de un cátodo constituido por un filamento de W incandescente. La difracción de rayos X se puede observar cuando un rayo colimado de rayos X incide sobre un material cristalino.

Esta técnica se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina produce un único patrón de difracción, y es de gran utilidad en la identificación de formas alotrópicas y en el polimorfismo. La aplicación de esta técnica está condicionada por varios factores: primero, el límite de detección depende de la masa atómica de los elementos, se requiere entre 1 y 5%, teniendo en cuenta que el porcentaje de fase activa en los catalizadores estudiados es del 1%, se está trabajando en el límite de detección del equipo, segundo, el tamaño mínimo del cristal, ya que a medida que este disminuye las líneas de difracción se ensanchan y resulta difícil su discriminación para tamaños de diámetro cristalino inferior a 5 nm, y tercero, la posible interferencia o solapamiento de las líneas de difracción de la fase activa y el soporte.

La identificación de especies a partir de su difractograma se basa en la posición de las líneas (en términos 2θ) y de sus intensidades relativas. Las intensidades dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos. El análisis cuantitativo consiste en registrar la figura de difracción de la muestra y comparar esta figura con los patrones conocidos del compuesto [3].

Las medidas de difracción de rayos X, se realizaron sobre las muestras en polvo con la cantidad equivalente a 1 cm^3 , en un difractómetro de la marca *Seifert XRD 3000P* (Fig. 2.9). Se realizó registro de los difractogramas de ángulos (2θ) de 2 a 100° , empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,540598\text{ \AA}$), eliminando la radiación $\text{K}\beta$ mediante un filtro de níquel, con un barrido de $0,05\text{ }^\circ/\text{s}$ y un tiempo de acumulación de 2 s. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación con la base de datos de difracción de rayos X del “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1971*”.



Fig. 2.9. Difractómetro Seifert XRD 3000P

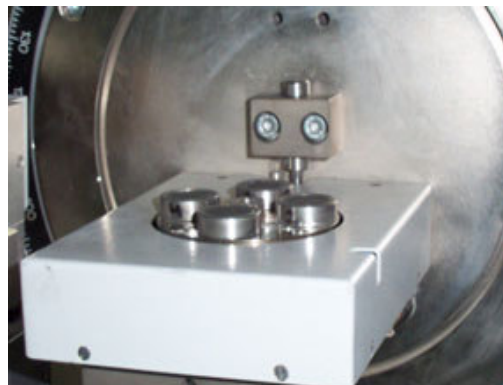


Fig. 2.10. Detalle del rotor portamuestras

2.2.2.4 Medidas de acidez superficial

La acidez total y la fortaleza de los centros ácidos en los soportes se determinó por desorción de amoníaco a temperatura programada. Para ello la muestra se satura previamente con el amoníaco y éste queda adsorbido sobre los centros ácidos.

En primer lugar, la muestra se desgasifica a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas, se enfría hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ y a esta temperatura se realiza la isoterma de adsorción NH_3 , a presiones relativas entre 0 y 0,25. A continuación, se desgasifica la muestra a $30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h y se realiza otra isoterma con NH_3 de la forma comentada anteriormente. La diferencia de las dos isotermas corresponde con la cantidad de NH_3 que se ha quimisorbido sobre los centros ácidos de la muestra. A presiones relativas altas, el NH_3 quimisorbido es constante, se extrapola a presión relativa cero para obtener el volumen NH_3 quimisorbido (cm^3/g) y la acidez (A) se calcula con las ecuaciones 2.3-2.4.

$$A(\mu\text{mol} / \text{g}) = \frac{V(\text{cm}^3 / \text{g}) \cdot 10^3}{22,4(\text{l} / \text{mol})} \quad (2.3)$$

$$A(\text{centros ácidos} / \text{g}) = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot A(\mu\text{mol} / \text{g})}{10^6} \quad (2.4)$$

Para determinar la fuerza ácida del soporte, sobre la muestra anterior, se realizan desgasificaciones a 100, 200 y 300 °C, durante 4 h, y adsorciones de NH₃ a 30 °C a la presión relativa de 0,25, y se determina el volumen de NH₃ quimisorbido. De esta forma se obtiene la cantidad de NH₃ que se desorbe a cada temperatura. El NH₃ no desorbido a cada temperatura corresponde con los centros ácidos que existen a esa temperatura. La fuerza ácida se define como la concentración de centros ácidos que permanecen en la muestra a cada temperatura.

Las medidas se realizan en un equipo *Micromeritics Asap 2010* (Fig. 2.7); la desgasificación de muestra se realiza en un equipo *Vacprep 061 Lb Micromeritics* (Fig. 2.8).

2.2.2.5 Reducción a temperatura programada

Esta técnica se emplea para conocer la reducibilidad del precursor de platino oxidado en función de la temperatura. Este método se aplica también para analizar la interacción metal-soporte así como la existencia de diferentes tipos de especies superficiales. Se aplica a todos los catalizadores preparados.

Sobre 1g de muestra de catalizador colocado en un reactor provisto de un termopar, se hace pasar un caudal de 10% H₂ - 90% N₂ (50 ml/min) que se mantiene constante en todo el intervalo de temperatura estudiado (25 - 700 °C). Como consecuencia de la reducción del catalizador, se produce un consumo de H₂ en función de la temperatura que es registrado en el cromatógrafo; los picos de consumo de H₂ corresponden a las temperaturas en las que las especies se reducen.

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en el equipo de microreactividad, marca *PID Eng&Tech* y el consumo de hidrógeno se analizó en un cromatógrafo, marca *Agilent 6890N* conectado en serie. El tiempo de análisis del método que analiza el hidrógeno residual tras atravesar la muestra de catalizador, se ha optimizado para realizar el mayor número de análisis posibles en el menor incremento de temperatura de modo que se pueda hacer un seguimiento preciso de consumo de hidrógeno frente a la temperatura.

2.2.2.6 Medidas de quimisorción

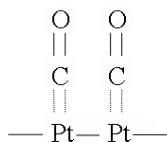
La adsorción química selectiva, permite determinar los centros activos o superficies capaces de quimisorber de forma selectiva. Esta técnica es eficaz y simple para establecer el grado de dispersión de los componentes activos. Para realizar una adecuada quimisorción se debe elegir un sistema que cumpla las siguientes condiciones: conocer la estequiometría entre adsorbente/adsorbato, la adsorción física debe ser despreciable, y el adsorbente no se debe de

difundir ni formar especies complejas con ninguno de los componentes, ni debe existir ningún otro fenómeno que consuma parte del adsorbato.

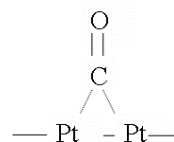
La adsorción de hidrógeno sobre platino es un tema ampliamente estudiado en bibliografía y en base a ello se puede afirmar que es disociativa. Por lo que es aceptada la estequiometría de adsorción $H_{ad}:Pt_s = 1/1$. Por tanto la superficie del platino expuesto se puede calcular a partir del hidrógeno consumido. Para este cálculo se supone que la adsorción física del H_2 sobre el metal y el soporte son despreciables.

La quimisorción de CO puede utilizarse para la determinación de la superficie metálica pero cuenta con la problemática que radica en dos puntos:

1) La quimisorción de CO en forma lineal (a) o puenteada (b) sobre el Pt. El problema es importante pues el dominio de una u otra especie puede originar un cambio en la estequiometría de adsorción de 1 a 2. La proporción relativa de las formas lineal y puenteada cambia con el tamaño de partícula, dominando la forma lineal para dispersiones de Pt altas y siendo relevante la forma puenteada para tamaños de partícula superiores a 50 Å. Otros autores atribuyen las distintas relaciones CO:Pt a impedimentos estéricos. Actualmente y admitiendo la coexistencia de ambas especies [5], se considera que un 15% del CO quimisorbido lo hace de forma puenteada por lo que se utiliza estequiometría $CO_{ad}:Pt_s 1:1,15$.



a) Adsorción lineal



b) Adsorción puente

2) Posibilidad de formación de carbonilos, del tipo carbonatos bidentados sobre un óxido presente en el soporte o de formiatos debidos a la interacción de CO con los grupos OH.

La adsorción de moléculas marcadas isotópicamente, en nuestro caso $^{18}O_2$, se realiza para estudiar la movilidad de las especies químicas involucradas en la reacción. Se quimisorbe $^{18}O_2$ con el fin de estudiar la participación del oxígeno del soporte en la reacción catalítica y poder tener una idea del mecanismo de la reacción.

Método de pulsos

En esta memoria uno de los métodos usados es la quimisorción dinámica o por pulsos con hidrógeno sobre todos los catalizadores con objeto de determinar la dispersión metálica. Muestras de 400 mg de catalizador se colocan en un reactor tubular en forma de “U” de vidrio (Fig. 2.11). Previo a la adsorción se realizó un pretratamiento de reducción. El pretratamiento consiste en un calentamiento de la muestra en argón durante 15 min hasta 150 °C, posterior calentamiento de la muestra en argón durante 15 min hasta 300 °C, seguido de un calentamiento

y reducción en flujo de hidrógeno puro durante 2 horas a 400 °C y desgasificación en argón de la muestra a la misma temperatura durante 1 hora.

Se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente en flujo de gas inerte y se procede a inyectar sucesivamente pulsos de hidrógeno con un volumen conocido correspondiente al volumen del *loop* (50 μ l), conectado a una válvula de seis vías que permite el llenado de hidrógeno y su paso a través de la muestra de catalizador. El hidrógeno que no es quimisorbido sale del reactor llegando al detector de conductividad térmica que genera un pico “gausiano”, cuya integral, es un valor proporcional a la cantidad no quimisorbida. Se fueron inyectando pulsos sucesivamente hasta que el valor de la integral era constante, indicando que se ha alcanzado la monocapa. Esto permite cuantificar la cantidad de hidrógeno quimisorbido y con ello el número de átomos de metal en la superficie, la superficie catalítica por unidad de peso del catalizador y expresarlo como porcentaje de dispersión del catalizador. Con esta metodología se puede calcular la relación actividad/centro (TOF).

El cálculo del volumen de hidrógeno quimisorbido se realiza con la ecuación 2.5,

$$V = \sum_i^n K \cdot (A_s - A_i) \quad (2.5)$$

donde, A_s ; es el área correspondiente a la saturación, A_i ; es la correspondiente a cada pulso y K ; es una constante que depende del volumen del *loop*, de la presión y de la temperatura. El volumen adsorbido es el correspondiente a condiciones estándar de presión y temperatura.

Se ha realizado en un equipo *Pulse Chemisorb 2700 Micromeritics* dotado de un detector de conductividad térmica (Fig. 2.12), en flujo continuo de argón. El equipo dispone de una zona de pretratamiento y una de reacción, que puede trabajar de modo alterno. La corriente de gas se divide en dos, una que va directamente al detector y sirve de referencia y otra que pasa a través de la muestra.



Fig. 2.11. Detalle del tubo portamuestras



Fig. 2.12. Equipo de quimisorción *Pulse Chemisorb 2700 Micromeritics*

Método volumétrico

Sobre las muestras **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA** se realiza quimisorción de CO por adsorción volumétrica, con el fin de obtener información acerca de la distribución de los centros superficiales de adsorción.

Mediante este método se realiza la adsorción de CO sobre las muestras **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA** a diferentes cubrimientos ascendentes hasta superar el valor de la monocapa a fin de observar las especies que se forman en función del cubrimiento.

Otro tipo de ensayos que se han llevado a cabo con los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA** ha sido la quimisorción y desorción de diferentes especies como CO, H₂ y CO, así como ¹⁸O₂ y CO, sobre la muestra de catalizador de forma sucesiva y alternando TPD. En primer lugar se realiza una isoterma CO, con la muestra de catalizador previamente reducida y desgasificada y a continuación se registra el TPD. Sobre la misma muestra, se realiza una quimisorción de H₂ para analizar la competencia del H₂ por los centros en los que se quimisorbe el CO. Seguidamente se quimisorbe CO y se realiza un TPD. Con ésta misma muestra desgasificada, se realiza una quimisorción de ¹⁸O₂ como especie marcada isotópicamente, y a continuación se quimisorbe CO realizándose un TPD. El ¹⁸O₂, se quimisorbe con el objetivo de estudiar la participación del oxígeno del soporte en la reacción catalítica y poder avanzar en el conocimiento del mecanismo de la reacción.

En todos los casos se ha pesado 0,15 mg de muestra en polvo, se ha colocado en el bulbo de adsorción y se ha sometido al mismo pretratamiento de reducción. Éste ha consistido en una reducción con H₂, para ello se ha calentado la muestra a alto vacío hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min; una vez que la muestra está a 500 °C se le introduce un pulso de H₂ de aproximadamente 60 Torr, se deja equilibrando 30 minutos, y se adiciona otro pulso de H₂ igual al anterior, se deja equilibrando 30 minutos, se evacua el H₂ y se hace alto vacío a 500 °C durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente con alto vacío para desgasificar la superficie de la muestra antes de proceder a la quimisorción.

A temperatura ambiente se realiza la isoterma de adsorción de la molécula sonda seleccionada, hasta alcanzar una presión de equilibrio aproximada de 180 Torr. Mediante la medida de las variaciones de presión que tienen lugar durante la admisión sucesiva de presiones de gas conocidas, contenidas en un volumen calibrado (V_c), delimitado por tres llaves, y directamente conectado al medidor de presión. Estas dosis son expandidas al bulbo de adsorción y puestas en contacto con la muestra, siendo posible calcular la cantidad adsorbida por ésta. En los cálculos se ha considerado que la expansión de los gases cumple la ley de los gases perfectos. El volumen libre en el bulbo de adsorción (B_a), teniendo en cuenta el desalojado por la muestra, fue determinado a partir del cambio de presión experimentado al expandir en dicho bulbo una presión de argón conocida y contenida en V_c. Finalmente, la cantidad de molécula

sonda quimisorbida se ha estimado por extrapolación a presión cero de la tangente a los puntos de la isoterma en los que no se detecta un incremento en la cantidad de moles adsorbidos.

Las medidas de adsorción volumétrica se realizan en el equipo de vacío fabricado en vidrio pyrex (Fig. 2.13). Una bomba rotatoria *Edwards, modelo ED 100* y una turbomolecular *Varian*, aisladas de la zona de adsorción por una trampa de nitrógeno líquido, permiten mantener en el sistema niveles de vacío dinámico de 10^{-6} mbar. El nivel de vacío alcanzado es medido con un equipo *PR4000S* de la marca *MKS* con un rango de medidas de 10^{-2} a 10^{-9} mbar y la presión es medida con un equipo *Baratron Type 627B* de la marca *MKS* equipado con una cabeza sensora de alta precisión con un rango de 1 a 1000 Torr y controlado por una unidad electrónica de medida, que permite medir la presión con una precisión de 0,1 Torr. La zona del equipo destinada a la adsorción volumétrica consta de un volumen calibrado V_c (19,36 ml) delimitado por tres llaves y directamente conectado a un medidor de presión.



Fig. 2.13. Equipo de vacío: a) balones que contienen los gases, b) medidor de vacío, c) medidor de presión, d) volumen calibrado (V_c), e) horno eléctrico, f) bulbo de vidrio pyrex (B_a), g) trampa de N_2 líquido, h) bomba rotatoria, i) bomba turbomolecular.

Tanto en el caso de quimisorción por pulsos como en el de medidas volumétricas, el volumen total adsorbido ha sido referido a condiciones estándar de presión y temperatura. La dispersión viene dada por la ecuación 2.6.

$$D(\%) = \frac{V(\text{cm}^3) \cdot \text{Factor estequiométrico} \cdot PM_{\text{metal}} \cdot 100}{Masa_{\text{muestra}}(\text{g}) \cdot 22414(\text{cm}^3 / \text{mol}) \cdot \%_{\text{metal}}} \quad (2.6)$$

donde, el *factor estequiométrico* representa la estequiometría de adsorción de la molécula sonda sobre el metal y *PM* es el peso molecular del metal.

A partir de los valores de dispersión, se puede calcular el tamaño medio de partícula, considerando que todas las partículas son esféricas, se puede relacionar la superficie (*Si*) y el volumen (*Vi*) de cada partícula (*i*), con su diámetro (*di*), por medio de las ecuaciones 2.7-2.9.

$$Vi = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot ri^3 = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot di^3 \quad (2.7)$$

$$Si = 4 \cdot \pi \cdot ri^2 = \pi \cdot di^2 \quad (2.8)$$

$$\frac{Si}{Vi} = \frac{6}{di} \quad (2.9)$$

La relación entre superficie y volumen de cada partícula permite correlacionar la dispersión de un metal, ecuación 2.9, con el tamaño medio de la partícula *d* según la ecuación 2.10.

$$D = \frac{Ms}{Mt} = \frac{\sum Si \cdot Ns}{\sum Vi \cdot Nv} = \frac{Ns}{Nv} \cdot \frac{\sum Si}{\sum Vi} = \frac{Ns}{Nv} \cdot \frac{6}{\sum di} \quad (2.10)$$

donde, *Ns* es el número de átomos superficiales por unidad de área específica de metal, es decir, la densidad superficial de centros, y *Nv* es el número de átomos del metal por unidad de volumen o concentración atómica. En el caso del Pt, la densidad superficial de centros es 12,5 átomos/nm² y la densidad volumétrica es 66,22 átomos/nm³.

A partir de estos valores y de las medidas de dispersión, se han calculado los tamaños medios de partícula para cada catalizador.

2.2.2.7 Desorción a temperatura programada

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) de una molécula sonda es uno de los mejores y mas sencillos métodos para caracterizar la superficie de un metal. En este tipo de estudio, un sólido previamente equilibrado con un gas en determinadas condiciones, es sometido a un calentamiento a velocidad constante mientras se registra la concentración de gases desorbidos de la muestra en función de la temperatura que se aplica. Permite detectar los gases desprendidos de una muestra después de un proceso de adsorción al calentar la muestra saturada de adsorbato y da idea de la capacidad de adsorción y de la fuerza de la interacción

entre el adsorbato y el adsorbente. Factores como la dispersión, el modo de preparación, los precursores, la interacción metal-soporte, la velocidad de calentamiento o la cantidad de muestra, contribuyen a un perfil característico de TPD para un catalizador dado.

Se ha utilizado la técnica TPD usando dos tipos de procedimientos; procedimiento *A* y procedimiento *B*.

En el procedimiento *A* se pesa 0,15 g de muestra en polvo, se introduce en el bulbo de vidrio pyrex y se trata siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado para las medidas de quimisorción volumétricas (Apartado 2.2.2.6). Una vez reducida, desgasificada y equilibrada la muestra con la molécula correspondiente, se retiró la fase gas y se dejó la muestra en vacío dinámico durante 5 minutos, mientras se manipulan las llaves del equipo de vacío para abrir paso hacia el espectrómetro de masas y purgar las líneas de éste. Transcurrido ese tiempo, se elevó la temperatura de la muestra a razón de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 500 °C y se mantuvo en isoterma a 500 °C durante 10 min, registrándose los perfiles TPD.

En el procedimiento *B* se pesa 0,15 g de muestra de catalizador para preparar una pastilla, obtenida a partir de la muestra finamente pulverizada y distribuida entre dos láminas de mica; la muestra se somete a una presión de $5 \cdot 10^3$ kg/cm² durante un minuto. La pastilla obtenida se sitúa en una celda apropiada para hacer espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). La muestra se trata siguiendo el mismo procedimiento experimental utilizado para las medidas de quimisorción volumétricas (Apartado 2.2.2.6). Una vez reducida, desgasificada y equilibrada la muestra con la molécula correspondiente, se retiró la fase gas y se dejó la muestra en vacío dinámico durante 5 minutos, mientras se manipulan las llaves del equipo de vacío para abrir paso hacia el espectrómetro de masas y se purgar las líneas de éste. Transcurrido ese tiempo, se eleva la temperatura de la muestra a razón de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 125, 175, 250, 350 y 450 °C, y se mantiene en isoterma a la temperatura dada durante 10 min, registrándose los perfiles TPD.

En ambos procedimientos se registran las relaciones carga/masa 2, 12, 16, 18, 28, 30, 32, 34, 36, 44, 46, 48, correspondientes a las especies H₂, C, ¹⁶O, H₂O o ¹⁸O, C¹⁶O o N₂, C¹⁸O, ¹⁶O₂, ¹⁸O¹⁶O, ¹⁸O₂, C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O, C¹⁸O₂ y la señal de un termopar situado junto al bulbo o la celda de IR que contiene la muestra, en un ordenador desde que se comienza la operación del espectrómetro de masas.

Con el procedimiento *A* se realizan dos tipos de ensayos diferentes:

1) Sobre los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA**, **PtLaA** y **SC** tras la adsorción de CO, con objeto de analizar la influencia del soporte utilizado en la preparación del catalizador y sobre los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** para comparar la influencia del óxido de cerio en un catalizador en el que el soporte está basado en alúmina y otro en el que además de alúmina está presente el La₂O₃. Se pretende observar en el intervalo de temperatura en el que está adsorbido el CO puesto que es un reactivo e interesa que permanezca adsorbido hasta temperaturas

elevadas para que se mantenga la actividad catalítica en mayor rango de temperaturas, y determinar el tipo de centros sobre los que se quimisorbe el CO.

2) Con los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA**, después de la adsorción de CO, posterior a la adsorción sucesiva de H₂ y CO y con la adsorción encadenada de ¹⁸O₂ y CO, sobre la misma muestra de catalizador. A continuación de cada adsorción y desorción, previo a la posterior quimisorción, se mantiene la muestra a 500 °C durante 30 min y con la bomba turbomolecular accionada para desgasificar la muestra. El TPD tras la adsorción de H₂ y CO se ha realizado con objeto de analizar la naturaleza del tipo de centros sobre los que se absorbe el H₂ y el CO, para explicar la competencia en la oxidación de CO, que en este caso es el reactivo y el H₂ que está presente en la mezcla alimentación en alta concentración. El TPD a continuación de la adsorción de ¹⁸O₂ y CO se lleva a cabo para determinar el posible intercambio de ¹⁸O₂ con el ¹⁶O₂ presente en el soporte y que éste participe en la reacción, en ausencia de ¹⁶O₂ en la fase gas.

La técnica TPD se ha utilizado con el procedimiento *B* como técnica complementaria a ensayos de FTIR realizados. El método se basa en la realización de TPD a los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA** tras la adsorción de CO, desde temperatura ambiente hasta cinco temperaturas características del perfil de desorción de CO de la muestra **PtAc** (obtenido previamente): 125 °C; temperatura a la cual no ha comenzado a desorberse ninguna especie, 175 °C; temperatura intermedia entre el inicio de la desorción de CO y el primer máximo de desorción de CO, 250 °C; temperatura que coincide con el máximo (del primer máximo que tiene lugar a inferior temperatura) de desorción de CO, 350 °C; temperatura intermedia entre el primer y segundo máximo de desorción de CO y 450 °C; temperatura a la cual se produce el segundo máximo de desorción de CO. Los calentamientos comienzan desde temperatura ambiente hasta la temperatura dada (125, 175, 250, 350 y 450 °C, respectivamente), con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y manteniendo en isoterma a la temperatura dada durante 10 minutos. Estas medidas de TPD se realizan con objeto de analizar las especies que se desorben en cada calentamiento y relacionarlas con la especies que quedan presentes en el catalizador por medidas de FTIR.

Los experimentos de TPD se llevaron a cabo en un espectrómetro de masas cuadrupolar *D 35614 Asslar*, de la marca *Pfeiffer Vacuum GMBH* directamente conectado al equipo de vacío (Fig. 2.14). En la Fig. 2.15 se muestra un detalle del bulbo utilizado en los ensayos realizados con el procedimiento *A* y la celda utilizada para los ensayos elaborados mediante el procedimiento *B* (Fig. 2.16).



Fig. 2.14. Equipo de vacío: e) horno eléctrico, f) bulbo de vidrio pyrex (B_a), g) trampa de N_2 líquido, h) bomba rotatoria, i) bomba turbomolecular, j) espectrómetro de masas, k) controlador de temperatura y l) controlador de presión.



Fig. 2.15. Detalle del bulbo de adsorción donde se aloja la muestra.

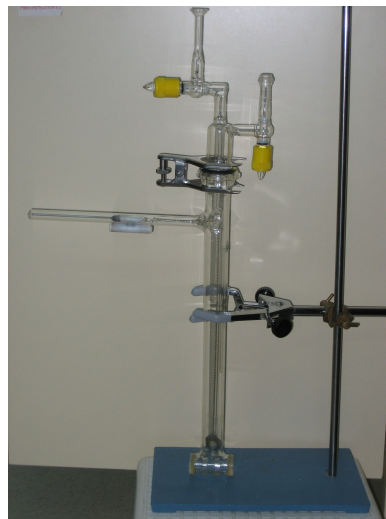


Fig. 2.16. Detalle de la celda de IR donde se aloja la pastilla de muestra.

2.2.2.8 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Se ha utilizado la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **SC**, **PtCeAc** y **PtCeLaA** tras la adsorción de CO empleada como molécula sonda con objeto de determinar la estructura superficial de los catalizadores. La frecuencia de vibración del enlace de la molécula de CO adsorbido sobre el Pt, puesto que es sensible a modificaciones electrónicas del mismo, suministra, valiosa información acerca de la naturaleza de las interacciones metal-soporte así como de los centros activos presentes. El fuerte dipolo asociado al enlace C-O hace que esta molécula sea una de las más fáciles de estudiar y adecuada para la aplicación de esta técnica. La frecuencia de vibración del enlace C-O es un indicador del modo en el que el CO está unido al sustrato. Existen distintas formas posibles de quimisorción de la molécula de CO sobre el Pt, siendo las más comunes la adsorción lineal (Pt-CO) o la puenteada (Pt-CO-Pt). La fracción de moléculas adsorbidas de forma lineal y puente depende fundamentalmente del tamaño de la partícula metálica. La adsorción de CO sobre el metal reducido produce un espectro en el que aparecen bandas de absorción entre 2180 y 1700 cm^{-1} . Las moléculas de CO ligadas en forma lineal absorben en el rango 2180 a 1925 cm^{-1} , mientras que las adsorbidas en forma puente lo hacen en el rango de 1925 a 1700 cm^{-1} . La frecuencia de absorción depende del sustrato metálico sobre el que se adsorbe el CO, de su estructura superficial y del grado de cubrimiento alcanzado, ya que la interacción mutua entre los dipolos del monóxido de carbono da lugar a un incremento en su frecuencia de vibración.

Se ha analizado la tensión de vibración de los grupos OH^- presentes en el catalizador provenientes del soporte, cuyas bandas de absorción se sitúan entre 3500 y 3800 cm^{-1} .

Para la realización de los experimentos de espectroscopia de infrarrojo de la adsorción de CO, sobre los catalizadores, se utilizó la celda que se presenta en la Fig. 2.17. La celda de tratamiento consta de dos cámaras cilíndricas de vidrio pyrex de 3 cm de diámetro, soldadas perpendicularmente. En la parte superior (35 cm de longitud) se realiza el tratamiento térmico de la muestra en atmósfera controlada y en la inferior, aislada del exterior por dos ventanas de KBr (Fig. 2.17.a), zona destinada a la entrada y salida del haz de radiación infrarroja. En la zona de medida, el porta muestras se orienta perpendicularmente a la radiación entre dos aros de vidrio (Fig. 2.17.b) dispuestos paralelamente separados entre sí unos milímetros y fijados sobre la base. El porta muestras (Fig. 2.17.c), de acero inoxidable, puede desplazarse de la zona de pretratamiento a la zona de medida mediante una cadena de oro y un imán (Fig. 2.17.d). El cabezal superior de la celda consta de una ramificación para su conexión al equipo de vacío (Fig. 2.17.e) descrito en el Apartado 2.2.2.6, y permite su aislamiento mediante una llave de vacío y juntas de vitón. Una vez introducida la pastilla de muestra, la parte inferior y superior, se fijan y cierran al exterior por medio de una junta tórica de vitón y una abrazadera. La temperatura se controla con un termopar por un terminal de entrada que se sitúa a la altura de la muestra donde

se va a realizar el tratamiento térmico (Fig. 2.17.f). Para los tratamientos térmicos, la celda se coloca dentro de un horno eléctrico cilíndrico de apertura longitudinal que cubre la zona del pretratamiento.

Para la realización de la medida se preparan pastillas autosoportadas de aproximadamente 0,15 g de catalizador finamente pulverizado distribuidas uniformemente entre dos láminas de mica y sometidas a una presión de $5 \cdot 10^3$ kg/cm² durante un minuto en la pastilladora que se muestra en la Fig. 2.18. Mediante la conexión de la celda de IR al equipo de vacío se realizó sobre las muestras el pretratamiento de reducción. Éste ha consistido en una reducción con H₂, para ello se ha calentado la muestra a alto vacío hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min; una vez que la muestra está a 500 °C se le introduce un pulso de H₂ de aproximadamente 60 Torr, se deja equilibrando 30 minutos, y se adiciona otro pulso de H₂ igual al anterior, se deja equilibrando 30 minutos, se evacua el H₂ y se hace alto vacío a 500 °C durante 30 minutos. Trascurrido este tiempo se deja enfriar hasta temperatura ambiente con alto vacío para desgasificar la superficie de la muestra antes de proceder a la quimisorción. Tras reducir la muestra se tomó a temperatura ambiente el espectro de FTIR de la muestra reducida y limpia.

A continuación se introdujeron pulsos de CO equivalentes a diferentes cubrimientos de CO inferiores a la monocapa, se dejó la muestra equilibrar durante 30 min y se evacuó el gas de la celda dejándola en vacío dinámico durante 5 min. Seguidamente se tomó el espectro correspondiente a la muestra tras la adsorción de CO para cada cubrimiento. Una vez que el cubrimiento de CO ha superado el valor de la monocapa, se procede a la desorción de CO a diferentes temperaturas. Tras calentar a cada temperatura dada y mantener en isoterma a esa temperatura durante 10 min, se enfría la muestra y se registra el espectro de infrarrojo de las especies que quedan adsorbidas.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier *Nicolet 5ZDX* (Fig. 2.19), que trabaja en un rango espectral de 4000-400 cm⁻¹. El equipo posee un detector MCT con ventana de KBr. Los espectros se registraron en absorbancia con una resolución de 4 cm⁻¹ y 1024 barridos para la obtención de cada espectro. Finalmente los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron por substracción de los obtenidos antes y después de la adsorción de CO.

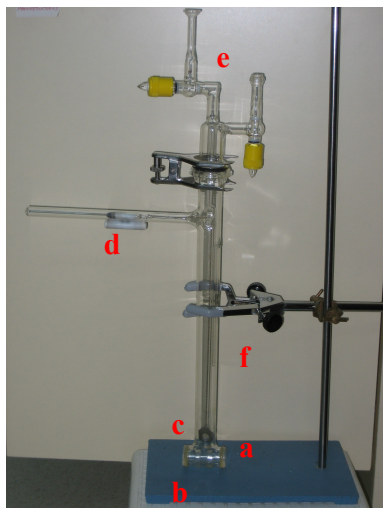


Fig. 2.17. *Detalle de la celda de IR*



Fig. 2.18. *Prensa para pastillar Spelac y matriz Termo Die Model 129*



Fig. 2.19. *Espectrómetro de infrarrojo Nicolet 5ZDX*

2.2.2.9 Análisis térmico gravimétrico

Es una de las técnicas de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. En este trabajo se usa el análisis térmico gravimétrico dinámico (TG), en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada (con una velocidad de calentamiento lineal). Es un proceso sencillo en el que un sólido A se descompone en un sólido B y en el gas C, que se desprende, originando una pérdida de peso. La temperatura inicial es la temperatura a la cual se comienza a registrar la pérdida de peso, mientras la temperatura final viene definida como el punto en el que se alcanza la máxima pérdida de peso, o lo que es lo mismo, la temperatura a la que finaliza el proceso.

Es una herramienta para estudiar la estabilidad térmica de los materiales bajo distintas condiciones experimentales.

El instrumento utilizado es la termobalanza que permite la medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura.

Derivando la curva que se obtiene del análisis termogravimétrico se puede obtener información adicional a la que se obtiene del termograma. La derivada del termograma (DTG) se puede presentar frente al tiempo o a la temperatura, junto a la curva de peso. La curva que se obtiene presenta picos en lugar de escalones, correspondiendo los máximos del DTG con los puntos de inflexión de las curvas del TG [3].

En este trabajo se ha aplicado esta técnica sobre las muestras **PtLaA** calcinada a 500 °C y sin calcinar (**SC**) con objeto de analizar la pérdida de masa asociada a la reducción de las especies presentes y estudiar las diferencias que presenta una muestra calcinada frente a otra sin calcinar. Se ha pesado aproximadamente 50 mg de muestra que se deposita en un portamuestras el cual se sitúa sobre un platillo acoplado en la balanza. Se introducen 50 ml/min de H₂ y se eleva la temperatura de 25 a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La termobalanza empleada es *TGA/DSTA 851e* marca *Mettler Toledo*.

2.2.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

En este apartado se describe el sistema de reacción, las condiciones de operación y las definiciones para expresar los resultados, de los diferentes ensayos catalíticos realizados para evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores preparados.

2.2.3.1 Sistema de reacción

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un equipo *Microactivity Reference PID Eng&Tech* (Fig. 2.20.I), conectado en línea con un cromatógrafo *Agilent 6890N* (Fig. 2.20.II), con el que realiza el seguimiento de la reacción. El sistema de reacción está constituido por un reactor tubular (Fig. 2.21.a), sistema de distribución de gases (Fig. 2.21.b) y sistema de control (Fig. 2.21.c).

- **Reactor tubular**

El reactor tubular de flujo es de cuarzo con una longitud de 300 mm, de 3/8" de diámetro nominal (Fig. 2.21.a), de lecho fijo en cuyo interior se coloca el catalizador que se soporta mediante el empleo de lana de cuarzo. El flujo en el interior del reactor es descendente, introduciéndose la mezcla reactiva por la parte superior del reactor y los productos de reacción se obtienen por la parte inferior.

En el reactor se introduce un termopar (Tipo K), cuya función es medir y registrar la temperatura dentro del lecho catalítico (Fig. 2.21.d).

El reactor se aloja en el interior de un horno consistente en una carcasa en cuyo interior se sitúa una resistencia embebida en un material refractario, cuya temperatura máxima de trabajo

es de 800 °C, de baja inercia térmica y con mecanismo automático de apertura con sistema abisagrado (Fig. 2.21.e).



Fig. 2.20. Sistema de reacción y análisis



Fig. 2.21. Detalle del sistema de reacción

- **Sistema de distribución de gases**

Las corrientes de reactivos, se alimentan al reactor mediante un sistema de 6 controladores de flujo másico para los gases que proporcionan un caudal conocido y controlado de O₂, CO, N₂, CO₂, CH₄ e H₂, respectivamente. Para evitar que los productos retornen por las líneas, los controladores se encuentran protegidos con válvulas antirretorno. Existen válvulas de corte manuales a la entrada las líneas de gases.

Los líquidos se dosifican mediante una bomba de desplazamiento positivo alternativo de HPLC, de la firma Gilson, con un regulador de presión que genera una sobrepresión para mejorar el funcionamiento (Fig. 2.20.a). Los líquidos se introducen en el sistema a través de una válvula antirretorno de bajo volumen muerto.

La corriente gaseosa y líquida se introduce en un sistema de caja caliente que incluye un calefactor eléctrico por convección forzada que permite mantener el trazado del proceso hasta 180 °C si fuera necesario, con objeto de evitar posibles condensaciones en las líneas y elementos del sistema (Fig. 2.21.f). Bajo el flujo forzado del calefactor, se encuentra situado el

precalentador- evaporador de los líquidos, y bajo este se encuentra localizado el precalentador de los gases.

Una vez precalentados los gases y evaporados los líquidos, estas corrientes se unen y se dirigen hacia la válvula de seis vías, que permite, mediante actuación neumática, seleccionar el camino de la corriente entre dos posibles alternativas: hacia el reactor o desviarla hacia la salida de gases del sistema (*bypass*).

Existe un filtro de acero inoxidable AISI-316 sinterizado a 10 μm , tanto a la entrada como a la salida del reactor, que protegen al sistema de válvulas de posibles partículas (Fig. 2.21.g).

A la salida del reactor los productos de la reacción pasan por la válvula de seis vías antes de salir de la caja caliente y se dirigen al sistema de análisis conectado en serie. Desde la salida de la caja caliente hasta el equipo de análisis la corriente gaseosa está calefactada para evitar condensaciones (Fig. 2.20.b).

Después de pasar por el sistema de análisis, los productos retornan a equipo de reacción en cuyo exterior cuenta con un separador de líquido-gas, que permite la condensación de líquidos a baja temperatura. Por la parte superior del separador, se encuentra la salida de gases.

- **Sistema de control**

Consta de los 6 controladores de flujo másico para los gases O_2 , CO , H_2 , CO_2 , CH_4 y N_2 . Para controlar las temperaturas del equipo existen 3 controladores; uno que mantiene la temperatura de la caja caliente, otro para el evaporador-precalentador y el tercero para el horno donde se sitúa el reactor catalítico (Fig. 2.21.c).

El equipo dispone de un controlador de presión a la salida del reactor, que actúa sobre una válvula micrométrica de regulación servoposicionada que se encuentra a la temperatura de la caja caliente y que proporciona un caudal de gas a la salida constante y continuo.

Todos los controladores disponen de acción proporcional, integral y diferencial, salvo los de flujo másico que poseen acción proporcional e integral.

Existe la posibilidad de control local accionando manualmente sobre los controladores o sobre una pantalla táctil en la que se representa el diagrama de flujo del proceso y control basado en comunicaciones via “*Ethernet*” mediante la aplicación del programa informático de control *Process@* desarrollado por el Grupo de Control de Procesos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). En la Fig. 2.22, se muestra el diagrama de flujo que existe en la pantalla táctil del sistema de reacción y la hoja en la que se programa desde el ordenador la secuencia de sesiones con todas las condiciones de operación, variables del proceso, parámetros de control de cada variable, tiempo de duración de cada sesión y orden en el que se suceden las sesiones.

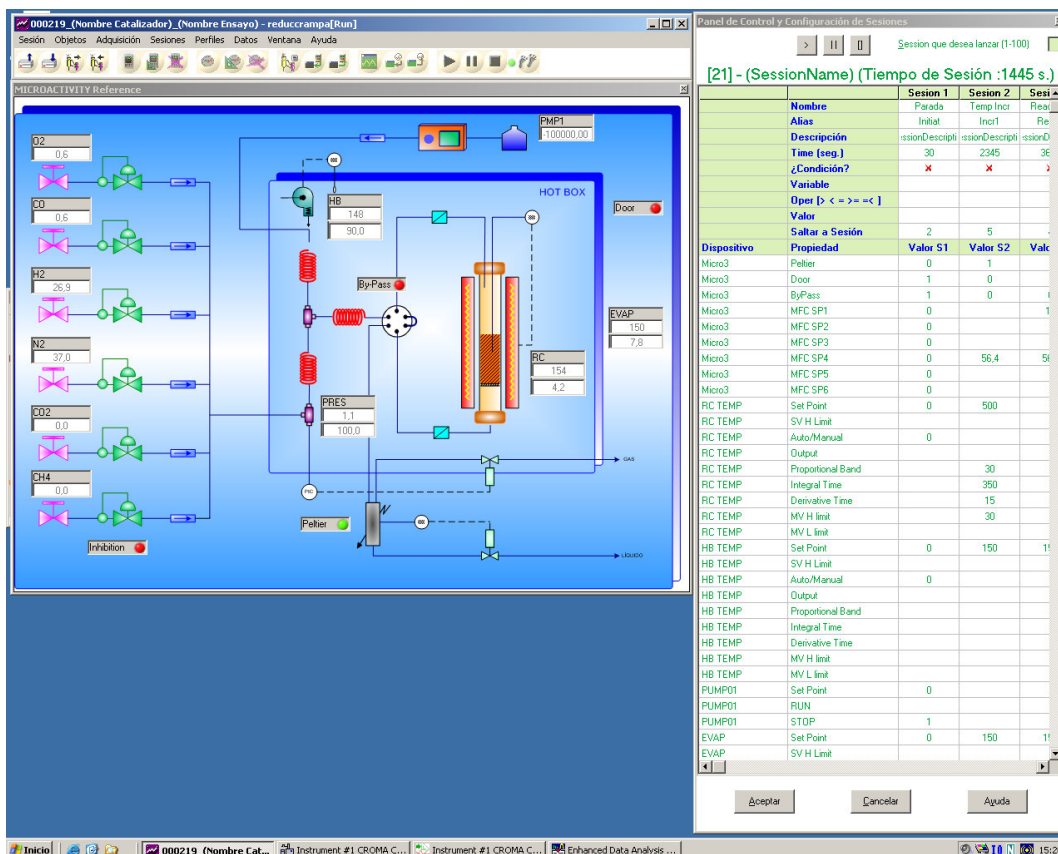


Fig. 2.22. Diagrama de flujo del equipo de reacción y hoja de programación de las sesiones.

- **Equipo de análisis**

El seguimiento de la reacción se ha llevado a cabo por la técnica de analítica de cromatografía de gases. Se ha contado con un cromatógrafo *Agilent* modelo 6890N, dotado de un detector de conductividad térmica, y un detector de ionización de llama mucho más sensible en el análisis de hidrocarburos. El equipo emplea dos columnas capilares conectadas mediante una válvula de conmutación de 6 vías a fin de aislarlas, para evitar el paso de ciertos compuestos que podrían saturarlas. Para tener una mayor sensibilidad en la detección de CO y CO₂, el equipo está dotado de un sistema catalítico metanizador, que produce la hidrogenación de estos gases dando lugar a CH₄, compuesto que puede detectarse con mayor sensibilidad en el detector de ionización de llama. Dispone de un inyector manual y otro automático adaptado para conectar el cromatógrafo directamente a la salida de gases del sistema de reacción y poder realizar los análisis en línea de forma automática.

La configuración de columnas cromatográficas usadas es una columna tamiz molecular 13 X de 0,9 m y columna *Porapak Q*, de 6 m de longitud, conectadas en serie, para separar de manera adecuada los reactivos y productos.

Se ha diseñado el método de análisis y se ha calibrado el equipo. En la puesta a punto del método analítico se perseguían dos objetivos, por un lado, identificar y cuantificar cada uno de los productos de reacción obtenidos; para ello es necesario realizar una combinación de las dos columnas para separar todos los picos con suficiente resolución, y por otro, reducir al máximo el tiempo de análisis, para así realizar el mayor número de medidas posibles en el tiempo de reacción.

Se ha conseguido programar un método de análisis con una duración de 13 minutos y otros 5 minutos de estabilización, por lo tanto, se realiza un análisis cada 18 minutos.

Antes de comenzar los ensayos catalíticos es necesario realizar análisis de la composición de la alimentación en la posición de *bypass*, evitando que los reactivos pasen por el lecho catalítico, con el fin de conocer la composición exacta de la alimentación a partir de la cual se calcularán los parámetros de actividad y selectividad. En cada ensayo de reacción se realizan 5 análisis en posición de *bypass*.

Para realizar la cuantificación de los distintos compuestos de reacción se han obtenido las rectas de calibrado, con objeto de poder considerar posibles desviaciones de la linealidad de las respuestas de los detectores en los distintos rangos de concentración.

La Fig. 2.23, muestra el cromatograma obtenido en un ensayo. En él se aprecian los picos correspondientes al CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , H_2O y CO . Introduciendo el área de los picos en el calibrado realizado previamente, se obtiene la concentración de cada compuesto.

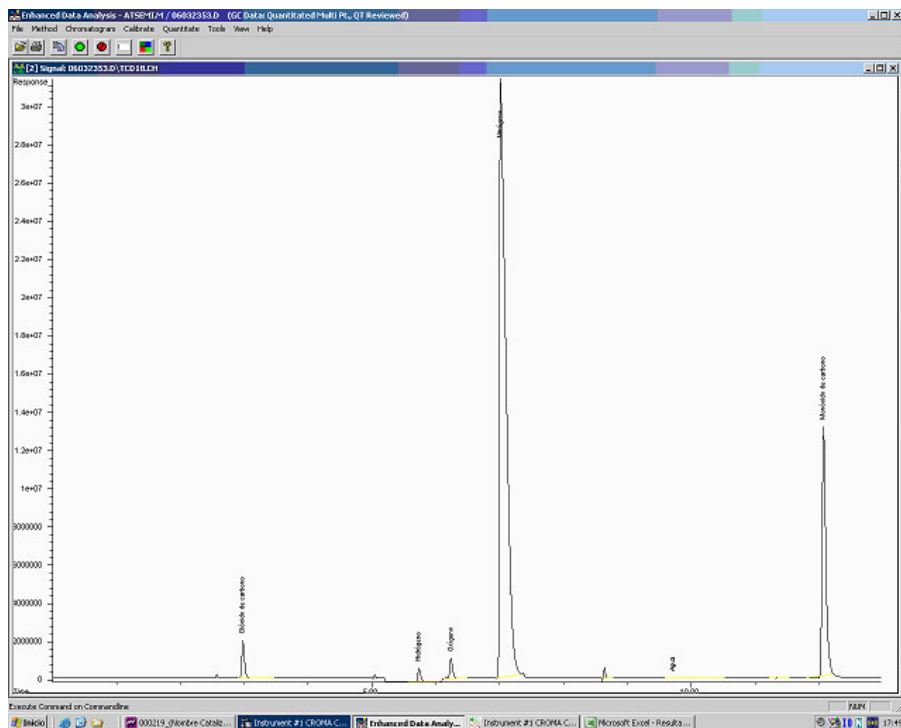


Fig. 2.23. Cromatograma obtenido por el equipo de análisis.

2.2.3.2 Condiciones de operación

Se han llevado a cabo experimentos previos para determinar la cantidad de catalizador a emplear, así como el tamaño de partícula y flujos óptimos necesarios para poder estimar la actividad catalítica del modo más exacto posible y evitar problemas de difusión inter- e intraparticular. También se han realizado ensayos en blanco con los soportes y no se ha observado reactividad de los mismos.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura en la conversión de CO y conversión de O₂, desde temperatura ambiente hasta los 255 °C, con incrementos de 10 °C. A cada temperatura de reacción se realizaron al menos 5 análisis para asegurar un valor estable. La duración de cada ensayo ha sido aproximadamente de 33 h.

En la Fig. 2.24. se muestra la evolución de la conversión de CO en función del tiempo para cada temperatura de reacción en un catalizador determinado. Se ha seleccionado el intervalo de tiempo desde las 20 a las 30 h para verlo en detalle. Se ha calculado el porcentaje de desviación estándar para los dos periodos marcados, obteniéndose 1,9% y 0,9%, respectivamente, por lo que se puede afirmar que existe estabilidad en los resultados para una temperatura dada.

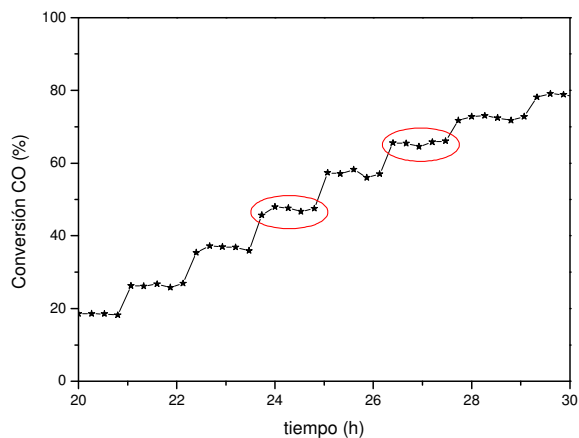


Fig. 2.24. Evolución de la conversión de CO en el tiempo para las diferentes temperaturas de reacción.

En todos los ensayos, el lecho catalítico está constituido de un catalizador e inerte (SiC) en relación en peso (1:4), para diluir el catalizador, mejorar la transferencia de calor desde el lecho catalítico al reactor, evitando la formación de puntos calientes en el catalizador que producirían temperaturas locales elevadas y que falsearían los resultados experimentales, ya que la reacción es fuertemente exotérmica.

Una vez pesada la muestra de catalizador, mezclada con el inerte y cargada en el reactor soportada mediante lana de cuarzo, se cierra el reactor y se realiza la prueba de fugas. Para ello se presuriza el sistema a 5 bar con N₂ y se comprueba la estanqueidad del sistema. Se evacua el N₂ y se deja el sistema a presión atmosférica. A continuación se reduce el catalizador.

Los catalizadores fueron reducidos “*in situ*” a 500 °C, durante 1 h, y con un caudal de hidrógeno de 100 ml/min. Posteriormente, se purga el sistema con nitrógeno y se enfría hasta temperatura ambiente. En este momento se comienza el barrido de temperaturas de 25 a 255 °C, con incremento de temperatura de 10 °C, tal como se ha indicado.

La concentración de O₂ en la alimentación de la reacción de oxidación selectiva de CO es crucial para determinar la cantidad de O₂ óptima que hay que adicionar al sistema. El parámetro λ se define por la ecuación 2.11 y representa la relación de oxígeno alimentado con respecto al CO que se alimenta.

$$\lambda = \frac{2 \cdot [O_2]_e}{[CO]_e} \quad (2.11)$$

La velocidad espacial es un parámetro útil para el diseño de un reactor, a partir del cual se pueden estimar las dimensiones del reactor. Normalmente, la velocidad espacial -*gas hourly space velocity (GHSV)*- definida como caudal alimentado por volumen de lecho, se expresa en unidades de tiempo inverso (h⁻¹). La oxidación selectiva de CO es una reacción exotérmica y para favorecer la transmisión de calor, usualmente el lecho catalítico está compuesto de una mezcla de catalizador e inerte, por tanto el volumen de lecho depende de la relación catalizador/inerte. El valor de GHSV se estima para unas condiciones determinadas de presión y temperatura. En la revisión bibliográfica realizada, habitualmente no se especifican estas condiciones. Es por ello por lo que en este trabajo se utiliza otro parámetro, la relación W/F, ecuación 2.12, definida como masa de catalizador (W_{cat}) en relación al caudal alimentado (F_T), con el que se puede comparar de manera directa la cantidad de catalizador que es necesario cargar en el reactor en función del caudal de alimentación.

$$W / F (g_{cat} \cdot s / ml) = \frac{W_{cat}}{F_T} \quad (2.12)$$

- **Condiciones de reacción de referencia**

La corriente de gases de alimentación está formada por 41% H₂ (27 ml/min), 1% CO (0,7 ml/min), 1% O₂ (0,7 ml/min) y el resto de N₂. El caudal total alimentado es de 65,4 ml/min. Se ha seleccionado esta composición en la alimentación de H₂ y CO, porque es la concentración típica de salida de un reactor WGS integrado en un procesador para la producción de H₂. El caudal de O₂ alimentado es el doble del estequiométrico, representando un valor de $\lambda=2$. La relación W/F es 0,09 g_{cat}·s/ml, que en condiciones de reacción equivale a la velocidad espacial a la que trabaja un reactor de reformado.

- **Condiciones para el estudio de la influencia del parámetro λ**

El parámetro λ se ha variado entre 1 y 2, para ello se muestra en las Tablas 2.5-2.7 la composición y el caudal de la alimentación. La relación W/F utilizada es 0,09 g_{cat}·s/ml.

Tabla 2.5. *Composición de la alimentación para $\lambda=1$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	1,4
O ₂	0,5	0,7
H ₂	41,5	54
N ₂	57	74

Tabla 2.6. *Composición de la alimentación para $\lambda=1,5$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,9
O ₂	0,8	0,7
H ₂	41,2	35,5
N ₂	57	49

Tabla 2.7. *Composición de la alimentación para $\lambda=2$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,7
O ₂	1,0	0,7
H ₂	41,3	27
N ₂	56,7	37

- **Condiciones para el estudio de la influencia de la temperatura**

Los ensayos se han realizado a una temperatura dada. Se ha seleccionado 100 °C y 120 °C en representación de la zona de bajas temperaturas, donde existe control cinético de la reacción. Se ha elegido 180 °C como temperatura superior al encendido del catalizador o punto de inflexión entre la región de control cinético y control difusional. Por último se han realizado ensayos a 200 °C puesto que es la temperatura límite a partir de la cual está dificultada la adsorción de CO, en la mayor parte de los catalizadores de Pt soportado. La corriente de gases de alimentación está formada por 41% H₂ (27 ml/min), 1% CO (0,7 ml/min), 1% O₂ (0,7 ml/min) y el resto de N₂. El caudal total alimentado es de 65,4 ml/min. La relación W/F utilizada es 0,09 g_{cat}·s/ml.

El primer análisis se ha realizado a los 5 min de alcanzar la temperatura establecida con el fin de dar tiempo suficiente para homogeneizar o estabilizar los productos en la corriente de entrada y salida del reactor.

- **Condiciones para el estudio de la influencia de la relación W/F**

En los ensayos realizados por lo general se ha utilizado W/F =0,09 g_{cat}·s/ml. Se ha disminuido la relación W/F hasta 0,045 con objeto de analizar la influencia en la actividad y

selectividad, para ello se ha mantenido constante la composición de la alimentación y se ha aumentado el caudal, como se muestra en las Tablas 2.8-2.9.

Tabla 2.8. *Composición de la alimentación para $W/F=0,045 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	1,3
O ₂	1,0	1,3
H ₂	41,6	52
N ₂	56,4	70

Tabla 2.9. *Composición de la alimentación para $W/F=0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,7
O ₂	1,0	0,7
H ₂	41,3	27
N ₂	56,7	37

La relación W/F toma el valor de $0,066 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ en el ensayo de durabilidad realizado con objeto de analizar la estabilidad un catalizador durante 100 h, a 200 °C. La composición de la alimentación en este caso es la que muestra la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. *Composición de la alimentación para $W/F=0,066 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.*

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,9
O ₂	1,0	0,9
H ₂	41,2	37
N ₂	56,8	51

- **Condiciones para el estudio de la influencia de H₂O, CO₂ y CH₄**

En este caso se adiciona a la alimentación H₂O, CO₂ y CH₄ con el fin de analizar los resultados de actividad en condiciones que simulan una corriente de salida real de un reactor de WGS. La alimentación está constituida por 1%CO, 1%O₂, 41%H₂, 20%H₂O, 15%CO₂, 7%CH₄ y resto de N₂, la relación W/F se mantiene en $0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ y la temperatura en 200 °C.

2.2.3.3 Definiciones y notaciones

Los resultados de cada ensayo de actividad se expresan utilizando las siguientes definiciones.

La conversión de CO (X_{CO}) en el lecho catalítico (Ec. 2.13), se define como el número de moles de CO transformados con respecto a número de moles de CO alimentados. La conversión de O₂ se calcula de forma análoga.

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{[\text{CO}]_e - [\text{CO}]_s}{[\text{CO}]_e} \cdot 100 \quad (2.13)$$

donde, $[CO]_e$ es el número de moles de CO a la entrada del reactor y $[CO]_s$ es el número de moles de CO a la salida.

La concentración del producto CO_2 (y_{CO_2}) en la corriente a la salida del reactor (Ec. 2.14), se define como el número de moles de CO_2 obtenidos a la salida del reactor con respecto a los moles totales (k) a la salida del reactor de las i especies que se obtienen. La concentración de CO, O_2 , H_2 , H_2O y N_2 , se calcula de forma análoga.

$$y_{CO_2} (\%) = \frac{[CO_2]_s}{\sum_{i=1}^n [k_i]_s} \cdot 100 \quad (2.14)$$

La selectividad a la reacción de oxidación de CO se obtiene sobre la base de un balance de átomo-gramo de oxígeno en el sistema para cada análisis, calculándose en función de la ecuación 2.15. Se define como el oxígeno convertido que se ha empleado para producir CO_2 frente al convertido para dar lugar a la formación de H_2O .

$$S_{CO_2} (\%) = \frac{2 \cdot [CO_2]}{2 \cdot [CO_2] + [H_2O]} \cdot 100 \quad (2.15)$$

La actividad catalítica se define como los moles de CO convertidos por unidad de tiempo y masa de catalizador (Ec. 2.16). Con el fin de comparar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores se calcula ésta a una temperatura determinada. Esta temperatura se obtiene de la representación gráfica de la conversión de CO frente a la temperatura con los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**, trazando una línea a X_{CO} del 10%. La menor temperatura para la cual un catalizador presenta X_{CO} de 10% (**PtLaA**) es 114 °C. Por tanto la actividad catalítica se estima con todos los catalizadores a 114 °C.

$$A_{CO} (\mu mol_{COconv} / g_{cat} \cdot s) = \frac{F_{CO_e} \cdot X_{CO}}{W_{cat}} \quad (2.16)$$

donde, F_{CO_e} es el caudal total de CO alimentado y W_{cat} es la masa de catalizador presente en el lecho.

2.2.4 ESTUDIO MULTIFACTORIAL

El diseño de experimentos tiene como objetivo reducir el número de experimentos mediante la aplicación de un criterio lógico de selección de experimentos. El grado de éxito depende del acierto en la selección de los experimentos [6].

El diseño de experimentos se utiliza para:

1. Identificar los factores que pueden influir en el resultado de un experimento.
2. Minimizar los efectos de los factores incontrolados.

3. Utilizar el análisis estadístico para separar y evaluar los efectos de los diversos factores empleados.

Las etapas para la implantación de un diseño experimental son las siguientes:

1. Fijar los objetivos.
2. Seleccionar las variables que influyen sobre la propiedad que se quiere medir.
3. Seleccionar los rangos o niveles de estudio de cada variable.
4. Elegir el tipo de diseño experimental dependiendo del tipo de problema.
5. Determinación de la significancia de cada variable.
6. Orden a seguir en la experimentación.
7. Respuesta del experimento.
8. Modelización de los resultados.
9. Traslación del modelo estadístico a la realidad tecnológica.

Existen diferentes tipos de diseños de experimentos, en este trabajo se elige el diseño factorial. Es un método de diseño de experimentos que consiste en realizar un estudio para establecer los factores y las interacciones que afectan de manera importante al resultado de un experimento, y que factores tienen escaso o ningún efecto para no desperdiciar tiempo ni otros recursos en experimentos innecesarios.

El diseño factorial, puede ser puro o fraccionado, en el fraccionado se reduce el número de experimentos a realizar pero da menos información de la interacción de factores combinados. El diseño de experimentos una vez seleccionadas las variables y establecido su nivel superior e inferior, genera una matriz de experimentación o tabla de diseño, la cual recoge el mínimo número de experimentos a realizar y los valores que tienen que tener las variables en cada experimento.

Una vez concluida la experimentación, comienza la etapa de análisis de resultados, haciendo uso del análisis de la varianza [7]. Para ello, se completa la matriz de experimentación con los resultados obtenidos y se realiza la modelización según el diseño elegido y automáticamente se determina la influencia de cada variable por independiente en el proceso y la influencia de la combinación de las variables. Si el modelo obtenido se considera suficientemente exacto para esta fase de experimentación, se interpretarían los resultados y se debe efectuar el cambio del modelo estadístico por el modelo tecnológico. Si el modelo por el contrario no cumple las condiciones de exactitud requeridas se debe pasar a otro diseño más sofisticado.

El diseño de experimentos y el análisis de la varianza frente a un método convencional de experimentación, cuentan con la ventaja de determinar la interacción de dos o más variables sobre la respuesta del proceso, es decir, el efecto combinado de varias variables.

El objetivo de aplicar el diseño de experimentos en esta memoria es para identificar los factores que influyen significativamente en la actividad de un catalizador en el proceso

oxidación selectiva de CO en presencia de H₂. Para ello se ha realizado un estudio bibliográfico y se ha analizado la experimentación previa en este proceso con el fin de seleccionar el nivel superior e inferior de cada variable.

En primer lugar se han considerado 5 variables: temperatura de reacción, presión, relación O₂/CO, relación W/F y diámetro de partícula. El nivel máximo y mínimo de cada variable se muestra en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. *Valores extremos del intervalo en el que se estudia cada variable*

Variable	Nivel mínimo	Nivel máximo
Temperatura (°C)	90	250
Presión (bar)	1	2
λ	1	4
W/F (gcat·s/ml)	0,022	0,09
dp (mm)	0,074 > dp > 0,25	0,59 > dp > 0,71

El nivel máximo y mínimo de cada variable se ha elegido en base a:

El nivel inferior de la temperatura de reacción es de 90 °C, que es la temperatura a la cual la conversión de CO con catalizadores de Pt soportado en γ -Al₂O₃ es inferior al 10% y el nivel superior es de 250 °C que es la temperatura a la cual la conversión de CO alcanza los valores más elevados.

La presión varía de 1 bar a 2 bar, puesto que la reacción de oxidación selectiva de CO está desfavorecida a presión.

Se ha seleccionado el nivel inferior de W/F=0,022 g_{cat.} s/ml, siendo inferior al usado en bibliografía y el nivel superior es 0,090 g_{cat.} s/ml, que en condiciones de reacción equivale a la velocidad espacial a la que trabaja un reactor de reformado.

Para el parámetro λ se ha elegido en el nivel inferior, 1; que corresponde con la relación estequiométrica de la reacción de oxidación de CO y el nivel superior es 4; que es un valor intermedio de los usados en bibliografía.

El diámetro de partícula (dp), se considera para determinar la existencia de fenómenos de difusión interna. El nivel inferior es (0,074 > dp > 0,25) mm, para evitar problemas de pérdida de carga y taponamiento en el sistema, y el nivel superior es (0,59 > dp > 0,71) mm que es el mínimo obtenido calculado con el criterio “6 < D/dp < 10”, para evitar fenómenos de difusión externa, donde, D es el diámetro del reactor.

La composición y caudal de alimentación en función de los niveles mínimo, central y máximo de λ y W/F, se muestran en las Tablas 2.12-2.16.

Tabla 2.12. Composición de la alimentación para $\lambda=1$, $W/F=0,022 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{ml}$.

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,1	1,2
O ₂	0,5	0,6
H ₂	41,5	46
N ₂	56,9	63

Tabla 2.13. Composición de la alimentación para $\lambda=4$, $W/F=0,022 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{ml}$.

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	2,0	2,2
O ₂	0,5	0,6
H ₂	40,8	45
N ₂	56,7	62

Tabla 2.14. Composición de la alimentación para $\lambda=1$, $W/F=0,090 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{ml}$.

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,9
O ₂	0,5	0,45
H ₂	41	35,5
N ₂	57,5	50,4

Tabla 2.15. Composición de la alimentación para $\lambda=4$, $W/F=0,090 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{ml}$.

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1	0,9
O ₂	2	1,8
H ₂	40,7	35,5
N ₂	56,3	49

Tabla 2.16. Composición de la alimentación para $\lambda=2,44$, $W/F=0,056 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{ml}$.

Gas	Composición (%vol)	Caudal (ml/min)
CO	1,0	0,9
O ₂	1,2	1,1
H ₂	41	35,5
N ₂	56,8	49

El procedimiento para seleccionar el tipo de diseño que se debería emplear es el siguiente:

En primer lugar, se elige un diseño multifactorial de dos niveles fraccionado “ 2^{N-1} ”, debido a que el número de experimentos a realizar se reduce a la mitad con respecto al diseño factorial completo sin perder información valiosa. Normalmente, se adiciona la condición de que se replique el punto central, para estimar la desviación típica de los datos.

Se analizan los resultados y si no se diferencian los efectos o interacciones que son realmente significativas, se aplica un nuevo tipo de diseño más completo, en este caso un diseño factorial “ 2^N ”, en el que aparecen las interacciones de los variables desglosadas dos a dos.

Una vez que se detectan los efectos de las variables o conjunto de variables que son realmente significativas en la respuesta, se puede obtener un modelo matemático que represente

una superficie de la respuesta en función de las variables que influyen significativamente. La obtención de la superficie de respuesta cuenta con la ventaja de proporcionar una base para la extrapolación. La superficie de respuesta puede ser un plano o una superficie con cierta curvatura, por lo que será necesario estimar si los efectos indican la presencia de curvatura sobre la respuesta. En caso afirmativo será necesario aplicar un nuevo diseño en el que además de los puntos centrales se obtengan puntos estrella que definan la curvatura. El objetivo de este nuevo diseño es obtener la superficie de respuesta que describe el comportamiento de la respuesta promedio en cada punto de la región experimental. La superficie de respuesta se ajusta a un modelo obtenido a partir de los datos experimentales que por el efecto de curvatura se ajusta a un polinomio de segundo orden.

Los ensayos se llevan a cabo en el sistema de reacción y análisis utilizado en los ensayos de actividad catalítica presentado en el Apartado 2.2.3.1-Fig. 2.20. El diseño de experimentos multifactorial y el estudio estadístico de resultados mediante el análisis de la varianza se realiza con el programa *Statgraphics-Plus 5.1*. El análisis de la varianza se basa en las ecuaciones que se definen a continuación.

Efecto estimado

$$EfectoA = \sum_{i=1}^{e1} \frac{Y_i}{e1} - \sum_{i=a}^{ea} \frac{Y_i}{ea} \quad (2.17)$$

donde,

Y_i: resultado de cada experimento con la variable A

i: contador del número de niveles para la variable A, que toma valor de 1 en el nivel mínimo y a en el nivel máximo

e1: número de experimentos realizados en el nivel mínimo

ea: número de experimentos realizados en el nivel máximo

Error estimado

$$ErrorA = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (2.18)$$

donde,

t: valor de *t-student* obtenido de la tabla entrando con los grados de libertad y la probabilidad determinada

s: la desviación estandar de los resultados de los experimentos que se replican

n: número de experimentos que se replican

Suma de cuadrados

$$SC_A = \sum_{i=1}^a \frac{Y_i^2}{b \cdot c \cdot d \cdot n} - \frac{Y^2}{N} \quad (2.19)$$

$$SC_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{Y_{ij}^2}{c \cdot d \cdot n} - \frac{Y^2}{N} - SC_A - SC_B \quad (2.20)$$

$$SC_{ABC} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{Y_{ijk}^2}{d \cdot n} - \frac{Y^2}{N} - SC_{AB} - SC_{AC} - SC_{BC} - SC_{AC} - SC_{BC} - SC_{AD} - SC_{BD} \quad (2.21)$$

$$SC_{ABCD} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^d \frac{Y_{ijkl}^2}{n} - \frac{Y^2}{N} - (SC_{AB} + SC_{AC} + SC_{BC} + SC_{AC} + SC_{BC} + SC_{AD} + SC_{BD} + SC_{ABC} + SC_{ABD} + SC_{ACD} + SC_{BCD}) \quad (2.22)$$

$$SC_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^d \sum_{m=1}^n \frac{Y_{ijklm}^2}{n} - \frac{Y^2}{N} \quad (2.23)$$

$$SC_E = SC_T - (SC_A + SC_B + SC_C + SC_D + SC_{AB} + SC_{AC} + SC_{BC} + SC_{AC} + SC_{BC} + SC_{AD} + SC_{BD} + SC_{ABC} + SC_{ABD} + SC_{ACD} + SC_{BCD}) \quad (2.24)$$

donde,

SC_A: suma de cuadrados para el efecto de variable A

SC_{AB}: suma de cuadrados para el efecto combinado de las variables AB

SC_{ABC}: suma de cuadrados para el efecto combinado de las variables ABC

SC_{ABCD}: suma de cuadrados para el efecto combinado de las variables ABCD

SC_T: suma de cuadrados total

SC_E : suma de cuadrados del error

i: contador del número de niveles para la variable A

j: contador del número de niveles para la variable B

k: contador del número de niveles para la variable C

l: contador del número de niveles para la variable D

a: número de niveles de la variable A

b: número de niveles de la variable B

c: número de niveles de la variable C

d: número de niveles de la variable D

Y_i: resultado de cada experimento con la variable A

Y_{ij}: es el resultado de cada experimento con la variable AB

Y_{ijk}: es el resultado de cada experimento con la variable ABC

Y_{ijkl}: es el resultado de cada experimento con la variable ABCD

Y: suma global de todos los experimentos

N: es el total de experimentos

n: es el número de experimentos que se replican

Grados de libertad

$$GL_A = a - 1 \quad (2.25)$$

donde,

GL_A: número de grados de libertad de la variable A

a: número de niveles de la variable A

Cuadrados medios

$$CM_A = \frac{SC_A}{GL_A} \quad (2.26)$$

Parámetro F

$$F = \frac{CM_A}{CM_E} \quad (2.27)$$

Parámetro Valor-p

$$\text{Valor-p} = P(T > -t_0) + P(T > +t_0) \quad (2.28)$$

donde,

P: probabilidad

T: variable que tiene una distribución *t-student* con *n-1* grados de libertad

[-t₀, +t₀]: intervalo en el que se acepta una probabilidad como significativa

Modelo de segundo orden

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.29)$$

donde,

β₀: término independiente de la ecuación

$\sum_{i=1}^k \beta_i x_i$: representa el efecto individual de cada variable

$\sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2$: representa los efectos de curvatura de cada variable

$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j$: representa las interacciones de cada par de variables

2.3 BIBLIOGRAFÍA

1. Z.C.Zhang, B. C. Beard, *Appl. Catal. A: Gen.*, 188 (1999) 229-240.
2. Kirh-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a Ed., Wiley-Interscience, vol. 11 (1980).
3. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
4. K. S. W. Sing, D. H. Evertt, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J.Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (4) (1985) 603-619.
5. T.A. Dorling, R.L. Moss, *J. Catal.*, 7 (1967) 378-385.
6. H. Gutierrez, R. Vara, "Análisis y diseño de experimentos", Mc Graw Hill, Guadalajara, 2004, ISBN 9701040171.
7. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. Stuart, "Estadística para investigadores", Reverté, Barcelona, 1989, ISBN 8429150412.

Capítulo 3. Influencia del soporte

3.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	67
3.2	CARACTERIZACIÓN	67
3.2.1	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	67
3.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	68
3.2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	70
3.2.4	MEDIDAS DE ACIDEZ SUPERFICIAL.....	74
3.2.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	75
3.2.6	MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN	76
3.2.7	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	77
3.2.8	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	82
3.2.9	ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE.....	95
3.3	ENSAYOS CATALÍTICOS	101
3.3.1	INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN.....	101
3.3.2	INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD.....	105
3.3.3	ESTUDIO COMPARATIVO.....	106
3.4	RESUMEN Y VALORACIÓN.....	109
3.5	BIBLIOGRAFÍA.....	115

Capítulo 3. Influencia del soporte

En este apartado se va a llevar a cabo un estudio comparativo de los catalizadores preparados de platino impregnado en diferentes soportes comerciales en los que predomina la alúmina. Los soportes utilizados son una alúmina (**Ac**) y diferentes compuestos de alúmina y magnesia (**MgA**), alúmina y sílice (**SiA**), y finalmente, alúmina y óxido de lantano (**LaA**). A continuación, se muestran los resultados de caracterización y ensayos de actividad catalítica de esta serie de catalizadores (**PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**) en la que se estudia la influencia del soporte.

3.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La síntesis de los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**, se llevó a cabo mediante el método de impregnación en disolución (Apartado 2.2.1) y dió lugar a unos polvos blanquecinos que se secaron a 110 °C durante 12 h y se calcinaron a 500 °C durante 2 h.

3.2 CARACTERIZACIÓN

Los resultados de caracterización obtenidos para los soportes, precursores y catalizadores mediante: análisis químico, análisis textural, análisis estructural, propiedades redox y propiedades superficiales se presentan en este apartado. El análisis de las características estructurales y superficiales de las muestras ensayadas, nos permitirá explicar su comportamiento en reacción.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

El análisis químico de los precursores, para determinar el contenido en platino, se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en Apartado 2.2.2.1. Todos los catalizadores fueron preparados con un 1% de contenido nominal en peso de platino. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. *Contenido en Pt de los catalizadores medido por ICP-AES.*

Muestra	Contenido Pt (%)
PtAc	0,92
PtMgA	1,02
PtSiA	0,87
PtLaA	0,88

3.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

El estudio textural de soportes y catalizadores se ha llevado a cabo por medio del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ (Apartado 2.2.2.2). La forma de las curvas de los soportes corresponde a la de las isotermas tipo IV (Fig. 3.1) de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller [1]. Esta clasificación relaciona la forma de las isotermas con el tamaño medio de los poros presentes en el sólido. Las isotermas tipo IV indican la presencia de estructura mesoporosa en la que los poros están distribuidos de forma dispersa en toda la masa del sólido. Las formas de los bucles de histéresis son diferentes para los soportes empleados: los soportes **Ac** (Fig. 3.1.a) y **LaA** (Fig. 3.1.d) muestran un bucle de histéresis tipo H1 (asociado a materiales porosos que consisten en aglomerados de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha), el soporte **MgA** (Fig. 3.1.b) muestran tipo H3 y el soporte **SiA** (Fig. 3.1.c) muestra mezcla tipo H3 y H4 (ambos correspondientes con agregados de partículas laminares dando lugar a poros laminares) [2].

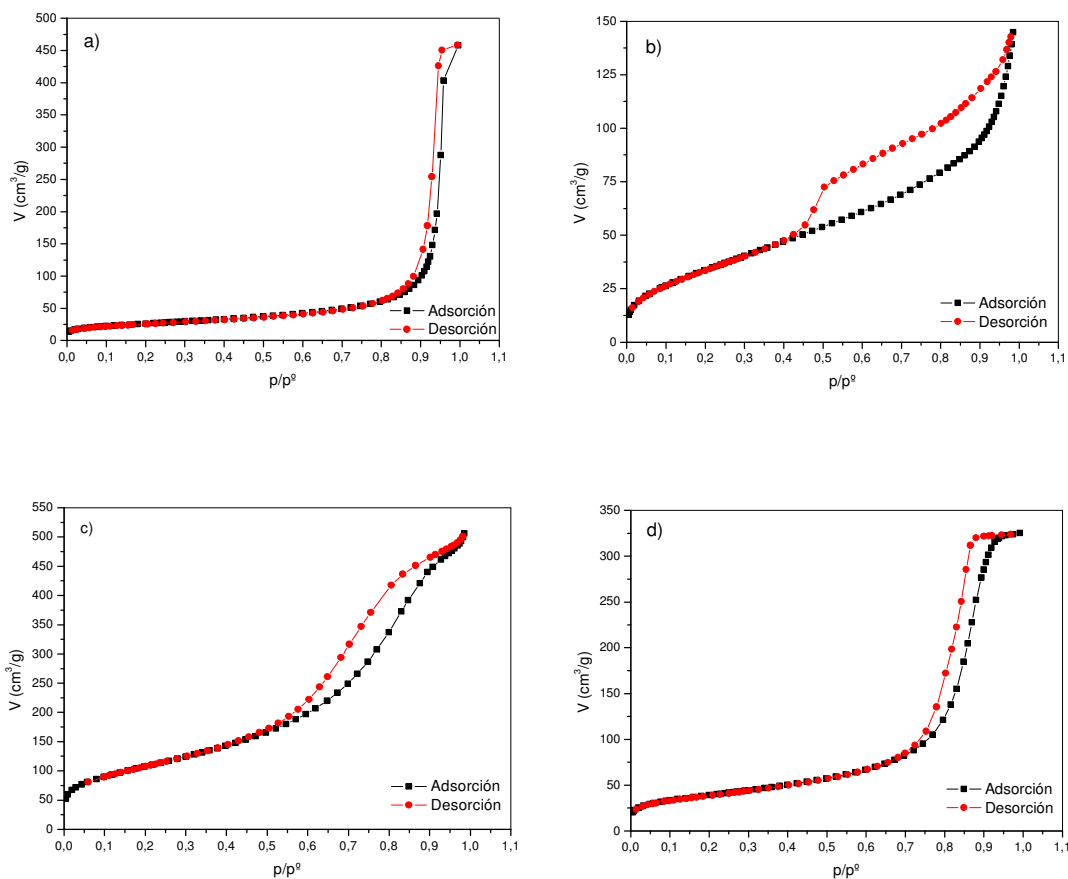


Fig. 3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂. Soportes: a) **Ac**, b) **MgA**, c) **SiA** y d) **LaA**.

En la Tabla 3.2 se recogen los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas para cada uno de soportes. El soporte **SiA** es el que presenta mayor superficie ($390 \text{ m}^2/\text{g}$), seguido de los soportes **LaA** y **MgA**, con valores en torno a los $140 \text{ m}^2/\text{g}$, y el soporte **Ac** con $93 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabla 3.2. Parámetros texturales de los soportes.

Muestra	Área BET (m^2/g)	d_{poro} (nm)	V_{poro} (cm^3/g)
Ac	93,2	48,6	0,285
MgA	140,6	10,4	0,505
SiA	390,3	6,79	0,772
LaA	148,2	10,4	0,505

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de todos los catalizadores preparados (**PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**) son también de tipo IV (Fig. 3.2). Las formas de los bucles de histéresis de los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**, coinciden con los de los soportes empleados.

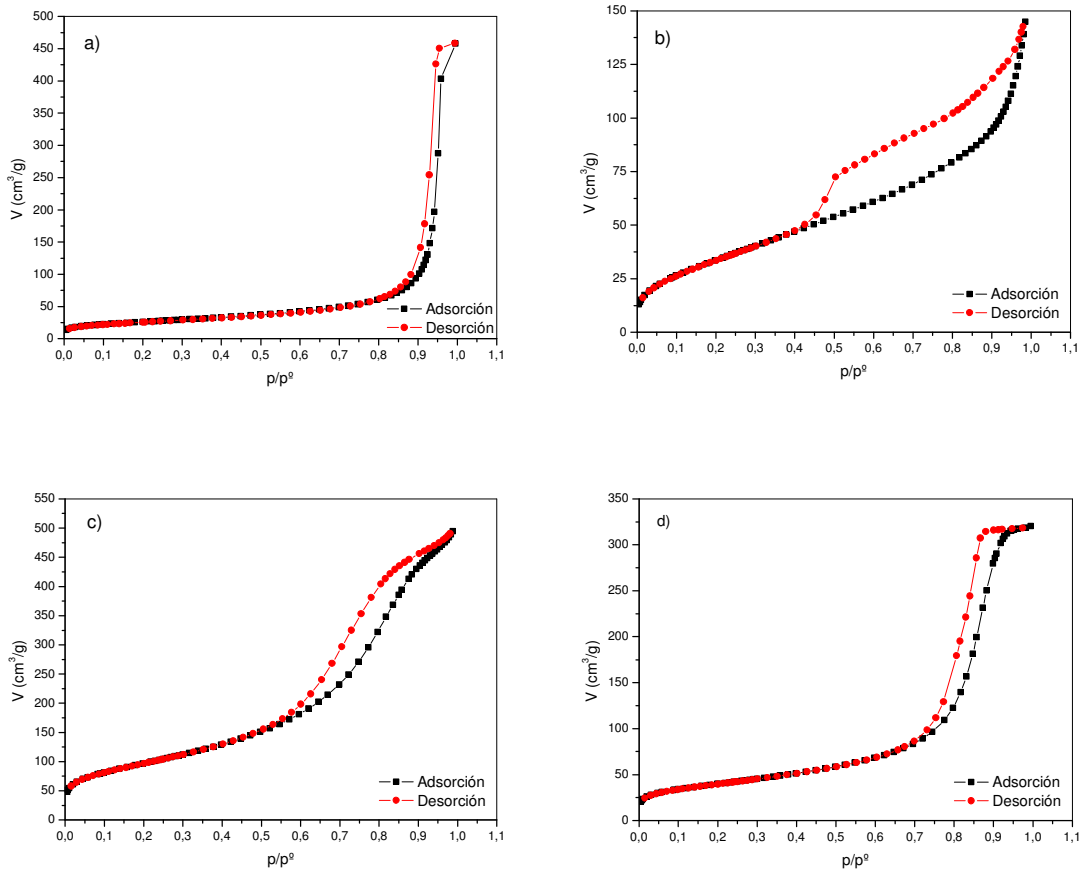


Fig. 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Catalizadores: a) **PtAc**, b) **PtMgA**, c) **PtSiA** y d) **PtLaA**.

Los parámetros texturales calculados se muestran en la Tabla 3.3. La superficie específica experimenta un pequeño descenso respecto a los soportes, más significativo en el caso del catalizador **PtSiA**. Respecto al diámetro medio de poro, se observa una reducción en el catalizador **PtAc** en comparación con el soporte de partida. El volumen de poro experimenta un aumento en el caso del catalizador **PtAc** y una reducción en el **PtMgA**.

Habitualmente, la superficie específica de la Al_2O_3 es superior a la de la Al_2O_3 modificada por La_2O_3 y MgO , pero en este trabajo no se observa este aspecto puesto que la alúmina dopada con La_2O_3 , SiO_2 y MgO , no se ha obtenido a partir de la **Ac**, sino que todos los soportes elegidos son comerciales y el soporte **Ac** se ha adquirido en diferente casa comercial a los soportes **SiA**, **MgA** y **LaA**, como se muestra en Tabla 2.1, y no se dispone de los métodos de preparación de dichos soportes.

Tabla 3.3. Parámetros texturales de los catalizadores preparados.

Muestra	Área BET (m^2/g)	d_{poro} (nm)	V_{poro} (cm^3/g)
PtAc	92,3	22,3	0,710
PtMgA	130,8	8,84	0,231
PtSiA	351,6	6,12	0,756
PtLaA	141,2	10,3	0,496

3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante difracción de rayos X se ha llevado a cabo la caracterización estructural de soportes y catalizadores (Apartado 2.2.2.3).

En la Fig. 3.3 se representan los difractogramas de rayos X del soporte **Ac** calcinado (a) y del catalizador **PtAc** (b). Tanto en el soporte **Ac**, como en el catalizador **PtAc**, se detecta la presencia de dos fases cristalinas de la alúmina, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El difractograma del catalizador **PtAc** (b) no revela la presencia de líneas de difracción asignables a especies de platino (líneas punteadas-Ficha 75-1059- PtO_2), lo que podría indicar una gran dispersión del platino sobre dicho soporte. Es necesario considerar que se está trabajando en el límite de detección del equipo (1%) y que resulta difícil la discriminación para tamaños de diámetro cristalino inferior a 5 nm.

En la Tabla 3.4 y Tabla 3.5, se muestran las fichas identificativas según la base de datos JCPDS de las principales líneas de difracción teóricas para los soportes y catalizadores, recogidas por el ángulo de difracción (2θ) y sus correspondientes intensidades relativas (I/I_0), - representado como $2\theta_{I/I_0}$ -, junto con las principales líneas de los difractogramas experimentales obtenidas y el desplazamiento que manifiesta cada banda experimental con respecto a la correspondiente banda teórica que se le asigna. Se observa, que tanto para el soporte **Ac**, como para el catalizador **PtAc**, el desplazamiento de cada banda experimental para una fase

determinada es inferior al 1%, lo cual indica que las fases asignadas a los resultados experimentales se ajustan aceptablemente. Se observa, además, que el platino no se detecta y no modifica la estructura que presenta inicialmente el soporte.

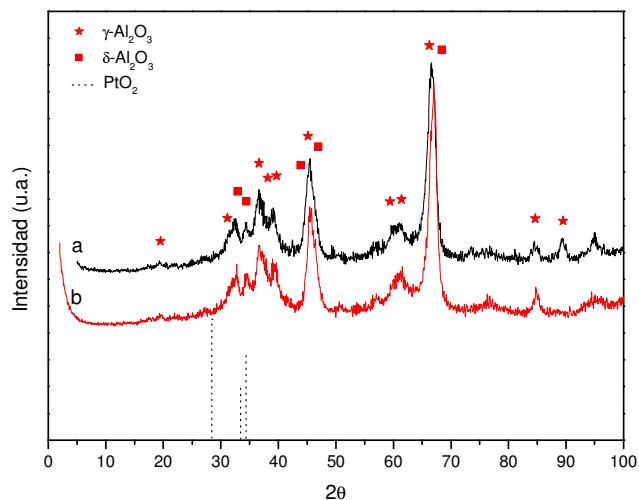


Fig. 3.3. Diffractograma de DRX del soporte **Ac** (a) y el catalizador **PtAc** (b).

Los difractogramas de rayos X del soporte **MgA** y el catalizador correspondiente se muestran en la Fig. 3.4. El soporte **MgA** (a) y el catalizador **PtMgA** (b), presentan cierta cristalinidad, pero las líneas de mayor intensidad no coinciden con ninguna especie de aluminio ni con su óxido, según la base de datos JCPDS. Las líneas experimentales están relacionadas con las de la γ -alúmina, pero desplazadas a ángulos de difracción menores, y las del MgO. Este fenómeno podría explicarse por la introducción del MgO en la estructura de la Al₂O₃, produciendo un desplazamiento a menores 2θ (Tabla 3.4), y formando especies Al₂Mg_{1-x}O_{3-x}, aunque no se detectan por DRX. Como ocurre en el caso anterior, no se detectan las bandas características del platino.

Comparando los difractogramas experimentales con los de la base de datos (Tabla 3.4), se observa que, con el soporte **MgA**, las bandas de mayor intensidad, que corresponden con la γ -Al₂O₃, se encuentran desplazadas a ángulos de difracción 2θ inferiores, con valor de desplazamiento de 3,3/3,2/2,2 puntos inferiores, para las tres bandas principales. Este efecto de desplazamiento también se observa en el catalizador **PtMgA**, para el cual el valor del desplazamiento de 2θ es 3,2/3,0/2,2 puntos inferiores, similar al del soporte **MgA**.

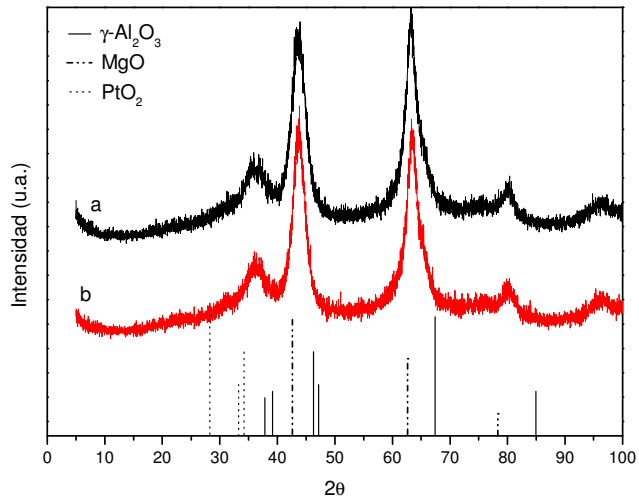


Fig. 3.4. Difractograma de DRX del soporte **MgA** (a) y el catalizador **PtMgA** (b).

En la Fig. 3.5 se muestran los difractogramas del soporte **SiA** (a) y el catalizador **PtSiA** (b), con perfiles de DRX similares. Se aprecian líneas de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y de un aluminato de silicio ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,06}\text{O}_{2,95}$), sin detectarse las líneas características del platino. Las bandas de mayor intensidad de las especies detectadas, tanto en el soporte como en el catalizador, se ajustan a las teóricas con las que se han identificado, con una diferencia de desplazamiento inferior a 1% (Tablas 3.4-3.5).

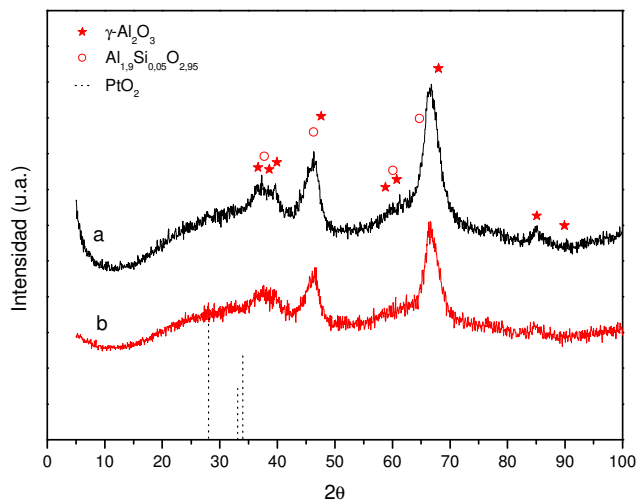


Fig. 3.5. Difractograma de DRX del soporte **SiA** (a) y el catalizador **PtSiA** (b).

Los difractogramas de rayos X del soporte **LaA** (a) y el catalizador **PtLaA** (b), se muestran en la Fig. 3.6. Las bandas de mayor intensidad se corresponden con la γ - Al_2O_3 . La ausencia de las líneas de compuestos de lantano no debe atribuirse al bajo contenido del óxido (3% La_2O_3), sino más bien a que éste alcanza un alto grado de dispersión sobre la superficie de la alúmina, ya sea en forma amorfa o microcristalina. El óxido de lantano en concentraciones superficiales inferiores a $8,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, está en forma de capa bidimensional, invisible a los rayos X [3]. En nuestro caso, la concentración superficial de La_2O_3 en las muestras es $0,26 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, la cual es inferior al valor señalado anteriormente. En este catalizador tampoco se observan las líneas características de platino. En el soporte **LaA** y en el catalizador **PtLaA**, el desplazamiento de cada banda experimental para una fase determinada es inferior a 1%, por lo que se ajusta aceptablemente a las fases identificadas (Tabla 3.4.-3.5.).

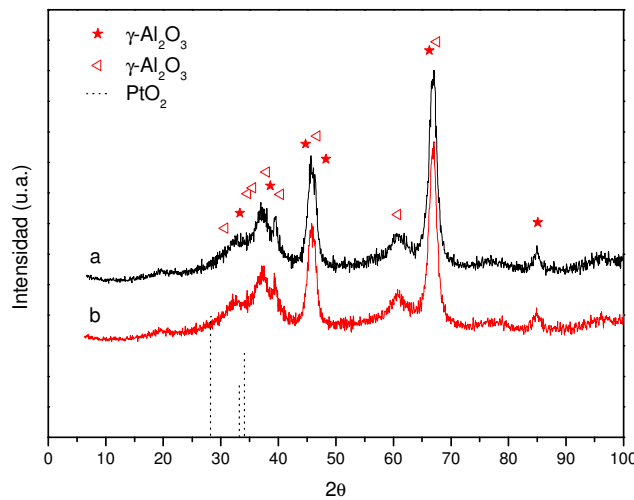


Fig. 3.6. Diffractograma de DRX del soporte **LaA** (a) y el catalizador **PtLaA** (b).

Tabla 3.4. Líneas de difracción de rayos X de los soportes.

Muestra	Fases	Líneas de difracción teóricas	Líneas de difracción experimentales	Desplazamiento $2\theta_{(t-e)}$	Ficha JCPDS
Ac	γ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	67,8 ₁₀₀ /45,7 ₆₈ /45,9 ₆₃	-0,42/0,08/0,56	47-1308
	δ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /45,1 ₂₁ /36,9 ₁₇	67,0 ₁₀₀ /45,5 ₇₆ /37,0 ₆₂	0,34/-0,42/-0,03	47-1770
MgA	γ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	64,1 ₉₂ /42,6 ₉₀ /44,3 ₁₀₀	3,30/3,22/2,20	47-1308
	MgO	42,9 ₁₀₀ /62,3 ₆₄ /78,6 ₁₉	42,9 ₁₀₀ /62,3 ₇₉ /78,6 ₄₈	-0,04/-0,08/-0,02	78-430
SiA	γ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	66,7 ₁₀₀ /45,5 ₇₅ /46,1 ₇₇	0,70/0,22/0,44	47-1308
	$\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$	66,2 ₁₀₀ /46,1 ₄₃ /37,4 ₃₅	66,4 ₁₀₀ /45,4 ₇₁ /37,3 ₆₈	-0,16/0,72/0,10	37-1483
LaA	γ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	67,1 ₁₀₀ /45,1 ₆₃ /46,7 ₆₂	0,26/0,72/-0,24	47-1308
	γ - Al_2O_3	67,3 ₁₀₀ /46,1 ₅₅ /37,9 ₃₆	67,1 ₁₀₀ /45,4 ₇₄ /36,9 ₆₄	0,20/0,76/0,99	48-367

Tabla 3.5. Líneas de difracción de rayos X de los catalizadores.

Muestra	Fases	Líneas de difracción teóricas	Líneas de difracción experimentales	Desplazamiento $2\theta_{(t-e)}$	Ficha JCPDS
PtAc	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	67,0 ₁₀₀ /45,7 ₅₉ /46,0 ₅₁	0,32/0,08/0,48	47-1308
	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /45,1 ₂₁ /36,9 ₁₇	67,0 ₁₀₀ /45,5 ₅₉ /36,9 ₄₅	0,34/-0,36/0,03	47-1770
PtMgA	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	64,1 ₈₆ /42,8 ₈₀ /44,3 ₁₀₀	3,22/3,03/2,20	47-1308
	MgO	42,9 ₁₀₀ /62,3 ₆₄ /78,6 ₁₉	42,9 ₁₀₀ /62,3 ₇₀ /78,6 ₂₈	-0,08/-0,08/-0,04	78-430
PtSiA	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	66,5 ₁₀₀ /45,5 ₇₀ /46,1 ₆₆	0,86/0,34/0,42	47-1308
	$\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$	66,2 ₁₀₀ /46,1 ₄₃ /37,4 ₃₅	66,1 ₁₀₀ /45,3 ₆₄ /37,3 ₅₉	0,06/0,80/0,12	37-1483
PtLaA	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /45,8 ₇₀ /46,5 ₄₃	67,1 ₁₀₀ /45,1 ₅₉ /46,7 ₅₈	0,30/0,74/-0,16	47-1308
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	67,3 ₁₀₀ /46,1 ₅₅ /37,9 ₃₆	67,1 ₁₀₀ /45,3 ₆₅ /36,9 ₅₆	0,24/0,89/1,05	48-367

3.2.4 MEDIDAS DE ACIDEZ SUPERFICIAL

Se han realizado medidas de quimisorción de NH_3 para obtener los valores de acidez y fuerza ácida de los soportes según el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.2.4.

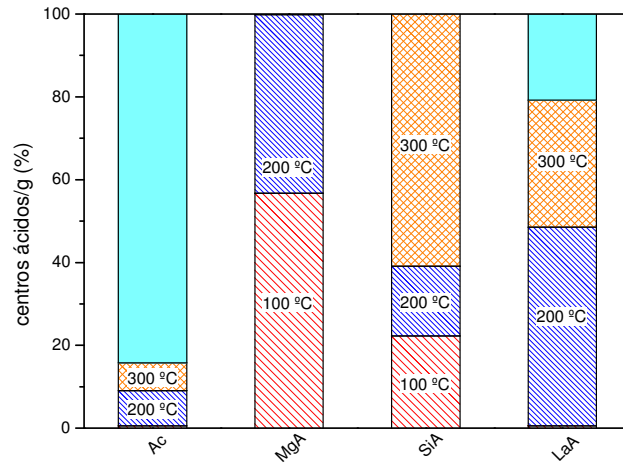
La cantidad de NH_3 quimisorbido en el soporte **LaA** (Tabla 3.6) es ligeramente inferior a la del soporte **Ac**, por tanto es levemente más básico. Este fenómeno es más acusado en el soporte **MgA**, el cual contiene $1,73 \cdot 10^{20}$ centros ácidos/g, frente a los $2,51 \cdot 10^{20}$ centros ácidos/g del soporte **Ac**. El SiO_2 , en cambio, intensifica la acidez de la alúmina, pasando de $2,51 \cdot 10^{20}$ centros ácidos/g a $4,79 \cdot 10^{20}$ centros ácidos/g para el soporte **SiA**.

La acidez y fuerza ácida a 100 °C, 200 °C y 300 °C se recogen en la Tabla 3.6. La acidez global de los catalizadores depende del número de centros ácidos, pero también de la fortaleza de los mismos. La fuerza ácida (F.A.) está relacionada con la temperatura de desorción de los centros ácidos, definida como la concentración de centros de NH_3 no desorbidos tras la desgasificación a 100, 200 y 300 °C. A 100 °C, el soporte **Ac**, no desorbe NH_3 , por tanto retiene el 100%, siendo éste el que tiene mayor F.A. a 100 °C. A 200 °C desorbe 8,5% del NH_3 adsorbido, siendo la F.A. a esta temperatura 91,5%; y a 300 °C desorbe 6,8% del NH_3 adsorbido, quedando 84,7% de los centros de NH_3 sin desorberse.

La distribución de centros de NH_3 desorbidos en función de la temperatura de desgasificación (100, 200 y 300 °C) y no desorbidos a 300 °C para todos los soportes estudiados se muestran en la Fig. 3.7. Se observa que a 100 °C, el contenido de NH_3 que permanece adsorbido en el soporte **Ac**, es del 100%, mientras que en soporte **LaA** es 99,8%; en el soporte **SiA** desciende a 77,9% y el soporte **MgA** sólo retiene el 43,2%. Tras realizar la desgasificación a 200 °C, se desorbe completamente el NH_3 en el soporte **MgA**, por lo que los centros ácidos en este soporte son muy débiles, siendo éste el que presenta menor fuerza ácida, seguido de **LaA**, **SiA** y en último lugar **Ac**. La desgasificación a 300 °C muestra que en el soporte **Ac** queda retenido el 84,7% del NH_3 adsorbido, por lo tanto la presencia de centros ácidos a esta temperatura indica que el soporte **Ac** es el que contiene mayor fuerza ácida puesto que, aunque contiene menos centros ácidos que el soporte **SiA**, la fortaleza de ellos es superior.

Tabla 3.6. Acidez y fuerza ácida mediante quimisorción de NH_3 a 30 °C en los soportes.

Muestra	NH_3 quimisorbido ($\mu\text{mol/g}$)	Acidez (10^{20} centros ácidos/g)	F.A. (%)		
			100 (°C)	200 (°C)	300 (°C)
Ac	4170	2,51	100	91,5	84,7
MgA	2880	1,73	43,2	0	0
SiA	7950	4,79	77,9	60,9	0
LaA	3560	2,14	99,8	60,2	29,5

**Fig. 3.7.** Concentración de centros de NH_3 desorbidos a 100, 200 y 300 °C y centros de NH_3 sin desorber a 300 °C, soportes **Ac**, **MgA**, **SiA** y **LaA**.

3.2.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Para determinar la temperatura a la cual se produce la reducción del catalizador y analizar el tipo de centros superficiales, se ha registrado el consumo de hidrógeno como se indica en el Apartado 2.2.2.5.

En la Fig. 3.8 se recogen los resultados de los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno, realizados sobre todos los catalizadores preparados.

Se observa el mismo efecto en los catalizadores soportados en **LaA**, **SiA** y **MgA** con respecto al soportado en **Ac** en cuanto a la disminución en la temperatura de reducción, lo que indica que se facilita la reducibilidad de las especies PtO_x . Los catalizadores presentan dos picos a diferente temperatura en los que se produce la reducción del platino. Los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** muestran uno entre 150 °C y 220 °C, y otro entre 390 °C y 460 °C. La reducción de la mayor parte de las especies PtO_x ocurre en torno a los 250 °C, que se corresponde con el primer pico; el segundo pico, a 430 °C, es debido a la reducción de las especies de PtO_x que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte [4]-[6]. El catalizador **PtMgA**, muestra igualmente dos picos de reducción, pero a temperaturas ligeramente inferiores a los otros catalizadores, a 140 °C y a 260 °C, respectivamente.

La presencia de La_2O_3 en la alúmina, provoca que las temperaturas del primer y segundo pico, 230 y 465 °C, respectivamente, desciendan hasta 179 y 388 °C; cuando la alúmina contiene SiO_2 , descienden hasta 161 y 397 °C, respectivamente; el descenso es aún más acusado en presencia de MgO , reduciéndose las especies de Pt a 135 y 270 °C, respectivamente. El orden de reducibilidad para los dos tipos de especies de platino, representados por los dos picos de reducción, coincide con el orden de fuerza ácida de los soportes (Tabla 3.6). Por tanto, la interacción Pt-soporte es función de la concentración de centros ácidos a una temperatura determinada.

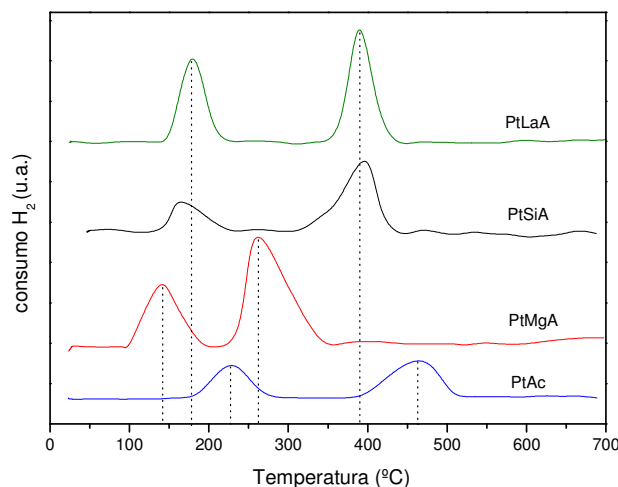


Fig. 3.8. Ensayo de reducción a temperatura programada para los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA**, **PtLaA**.

3.2.6 MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN

Mediante quimisorción de hidrógeno por pulsos se ha determinado la superficie metálica expuesta y su dispersión. Para el cálculo del número de centros superficiales expuestos se ha considerado una estequiometría H_2 :Pt de 2:1.

Los cálculos se han llevado a cabo según se indicó en el Apartado 2.2.2.6. Los valores de adsorción de hidrógeno dados corresponden a la cantidad quimisorbida a 25 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.7.

Todos los catalizadores presentan una alta dispersión, salvo el catalizador **PtMgA**, en el que una buena parte del platino incorporado se ha quedado retenido en el interior de los poros, sin que sea accesible al hidrógeno. El catalizador **PtLaA** presenta una dispersión ligeramente superior (85,9%), lo que estaría indicando el efecto dispersante del La_2O_3 .

Tabla 3.7. Datos obtenidos en la quimisorción de H₂ por pulsos a 25 °C de los catalizadores.

Catalizador	H ₂ quimisorbido (μmol/g)	Centros activos superficiales (μmol _{Pt} /g _{cat})	D (%)	d _{Quim} (nm)
PtAc	19,2	38,4	81,4	1,4
PtMgA	10,5	21,1	40,3	2,4
PtSiA	18,1	36,2	81,0	1,4
PtLaA	19,4	38,7	85,9	1,3

3.2.7 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Se han realizado los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) de CO con el fin de obtener información acerca de la distribución de los centros superficiales de adsorción en las muestras **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**. El procedimiento seguido se expone en el Apartado 2.2.2.7. Se han registrado los fragmentos $m/z=2$, 18, 28 y 44, correspondientes a H₂, H₂O, CO y CO₂, respectivamente, desorbidos en función de la temperatura.

En la Fig. 3.9 se muestra el perfil de las especies desorbidas formadas a partir del CO adsorbido en función de la temperatura de 25 °C a 500 °C (a), y en función del tiempo en el periodo isoterma a 500 °C (b), con el catalizador **PtAc**. Se observa que la desorción de CO tiene lugar en dos etapas, a baja temperatura entre 135 °C y 375 °C, presentando un máximo a 225 °C y de intensidad considerable comparada con la desorción a alta temperatura, que ocurre a partir de 375 °C pasando por un máximo a 430 °C. El perfil de desorción de CO a baja temperatura presenta asimetría, lo que indica que el CO se adsorbe en dos tipos de centros: en forma puente y de modo lineal. Se detecta desorción de CO₂ a partir de los 220 °C, que asciende de manera escalonada en tres intervalos: de 220 °C a 315 °C, de 315 °C a 395 °C y a partir de 390 °C hasta 500 °C, y que continua desorbiendo durante aproximadamente 5 min en el periodo isoterma. Hasta 350 °C no se aprecia la presencia de H₂, que aumenta hasta los 500 °C, e incluso sigue aumentando durante los 5 primeros minutos del periodo isoterma. Cabe destacar que el máximo de desorción de H₂ coincide con el tercer máximo de desorción de CO₂, por lo que parecen estar relacionados. La desorción de H₂O se detecta ligeramente transcurridos 5 min del periodo isoterma. El H₂O probablemente se produce por la combinación de los grupos OH⁻ superficiales presentes en el soporte y el H₂ liberado en la formación de CO₂ por reacción del CO adsorbido con los OH⁻.

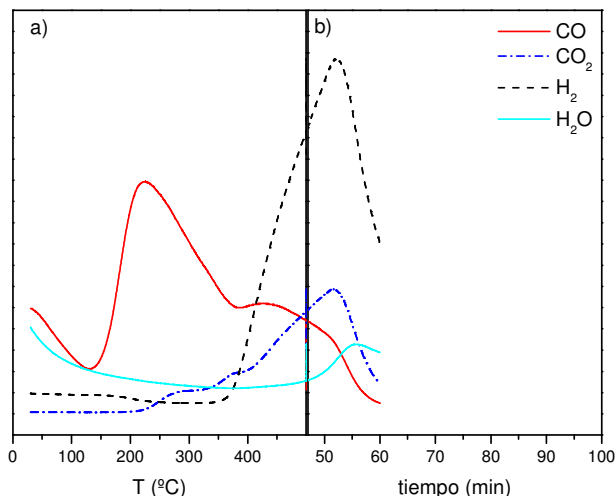


Fig. 3.9. Perfiles de TPD obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C, catalizador **PtAc**

La desorción de CO en el catalizador **PtMgA** se observa a partir de los 125 °C, ascendiendo hasta los 205 °C, temperatura a partir de la cual se estabiliza la desorción hasta 265 °C y comienza a descender hasta los 390 °C, en donde se observa un valle (Fig. 3.10). Existe otro máximo de desorción de CO a 500 °C. El ensanchamiento de desorción de CO en el intervalo de temperatura es debido a la presencia de diferentes centros de Pt. La desorción a baja temperatura se realiza en un intervalo de temperaturas superior al observado en el catalizador **PtAc**, como muestra el ensanchamiento que presenta el pico. El perfil de desorción de CO₂ para el catalizador **PtMgA** presenta un pequeño hombro a partir de 250 °C, tomando mayor relevancia la desorción que comienza a 350 °C y se mantiene hasta los 500 °C. La desorción de H₂ se detecta a partir de los 350 °C, manteniendo un perfil similar a la desorción de CO₂, lo que indica que el oxígeno que participa es fundamentalmente el que procede de los grupos OH⁻ superficiales del soporte. La desorción de H₂O se detecta ligeramente transcurridos 5 min del periodo isoterma.

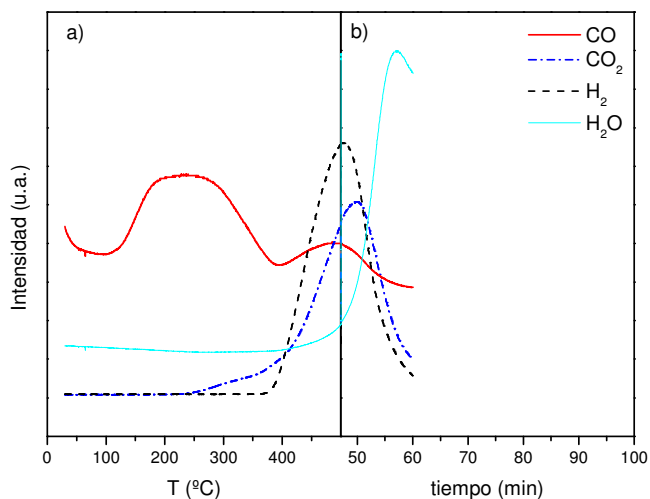


Fig. 3.10. Perfiles de TPD obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C, catalizador **PtMgA**.

En el catalizador **PtSiA** la desorción de CO (Fig. 3.11) se registra a partir de 175 °C, presenta un máximo a 265 °C y desciende hasta 410 °C. El segundo máximo de desorción de CO se observa a los 480 °C, que se mantiene estable hasta los 500 °C. La desorción de CO₂ muestra tres máximos, lo que indica la participación de oxígeno de diferente naturaleza; comienza a 200 °C, coincidiendo el primer máximo (265 °C) con el máximo de desorción de CO; se detecta un segundo máximo a 395 °C, y el tercer máximo se localiza en el periodo isoterma pasados 5 min, a la vez que el máximo de desorción de H₂. Los dos primeros máximos de desorción de CO₂ se pueden englobar en el primer máximo de desorción de CO, lo cual es debido a que proceden del mismo tipo de especies de CO adsorbidas que reaccionan con especies oxigenadas diferentes, y justifica la asimetría en el perfil de desorción de CO a baja temperatura. La desorción de H₂O se detecta ligeramente transcurridos 5 min del periodo isoterma.

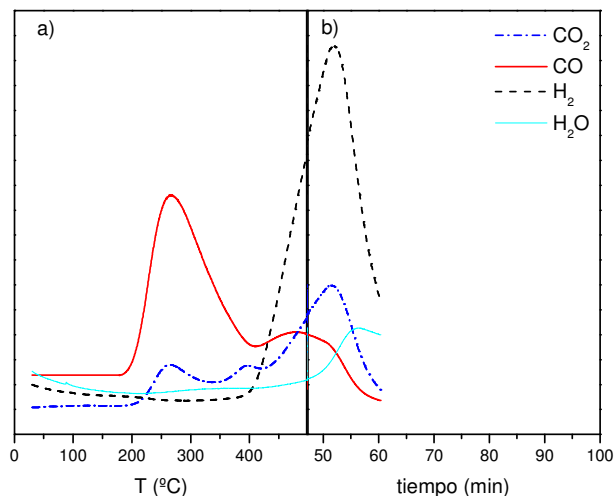


Fig. 3.11. Perfiles de TPD obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C, catalizador **PtSiA**.

En el catalizador **PtLaA** la desorción de CO (Fig. 3.12), comienza a 125 °C y presenta un máximo ensanchado desde 235 °C a 265 °C. No se puede hablar de un segundo máximo a temperatura superior, pero sí que la pendiente de desorción se suaviza a partir de 370 °C, lo cual indica que existe participación de otro máximo menos relevante hasta los 500 °C. El CO₂ comienza a registrarse a 140 °C, y muestra nuevamente tres máximos (235, 365, 500 °C, respectivamente). Se observa que la relación de CO₂ desorbido con respecto al CO toma relevancia. El tercer máximo de desorción de CO₂ coincide con el máximo de desorción de H₂. La desorción de H₂O comienza a registrarse ligeramente a partir de 350 °C, que corresponde con el comienzo de la desorción de H₂; el máximo se detecta transcurridos 5 min del periodo isoterma con intensidad significativa.

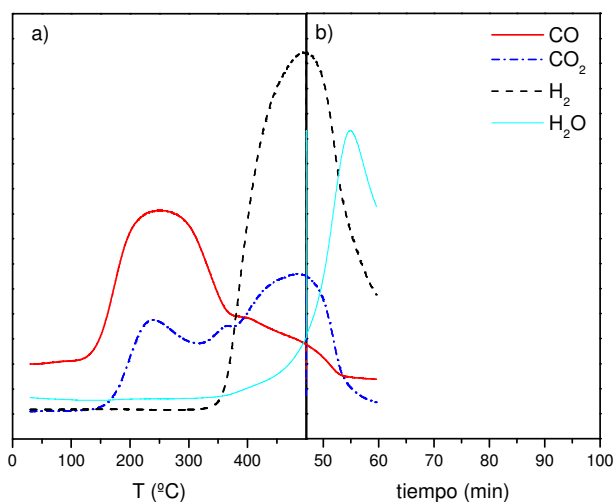


Fig. 3.12. Perfiles de TPD obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C, catalizador **PtLaA**.

Los catalizadores estudiados presentan perfiles de desorción ensanchados lo que indica cierta heterogeneidad en los sitios de adsorción, puesto que la temperatura para activar la desorción varía en función de la superficie y de la distribución del tamaño de partículas de Pt cubierta de CO [7].

Se diferencian dos zonas de desorción de CO, a baja (200-260 °C) y a alta temperatura (400-500 °C), teniendo lugar la desorción de mayor intensidad a menor temperatura [8] y [9]. La desorción de CO a baja temperatura, está asociada con la adsorción-desorción de CO sobre pequeñas partículas de Pt, y la de alta temperatura puede estar relacionada con la adsorción sobre partículas de Pt de mayor tamaño [9].

En los catalizadores **PtAc** y **PtSiA**, la desorción de CO (Fig. 3.9-3.11) comienza a temperatura superior a la que tiene lugar en los catalizadores **PtMgA** y **PtLaA** (Fig. 3.10-3.12), lo cual puede estar relacionado con la mayor acidez de los soportes **Ac** y **SiA** [10].

La intensidad de desorción de CO₂ es dos órdenes de magnitud inferior a la del CO, debido a que el O₂ no se introduce en el sistema, sino que se extrae de las especies oxigenadas o de los grupos OH⁻ presentes en el soporte. No obstante, cabe destacar que la desorción de CO₂ ocurre de forma diferente en cada catalizador. En los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** se presentan tres zonas de desorción: 250, 380 y 500 °C, respectivamente, lo que indica que el oxígeno proviene de tres tipos de especies diferentes.

La desorción de CO₂ en los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtMgA** se detecta a partir de los 200 °C, a diferencia del catalizador **PtLaA**, en el que se registra a partir de 140 °C. En el catalizador **PtLaA** la intensidad del perfil de TPD de CO₂ es muy superior, lo cual indica la mayor participación del oxígeno del soporte en este catalizador, para la reacción con el CO adsorbido *a priori* de forma diferente a los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtMgA**.

La desorción de H₂ coincide con el mínimo de desorción de CO entre la zona de baja y alta temperatura. En el catalizador **PtLaA** se produce a partir de los 350 °C, siendo necesario aumentar la temperatura hasta 380 °C en el catalizador **PtMgA** y **PtAc**, y a 400 °C en el catalizador **PtSiA**.

En los catalizadores **PtAc** y **PtSiA**, se detecta una ligera desorción de H₂O transcurridos 5 min del periodo isoterma; sin embargo, en los catalizadores **PtMgA** y **PtLaA**, la desorción de H₂O en el periodo isoterma presenta una intensidad significativa; con el catalizador **PtLaA** la desorción de H₂O se registra a partir de los 350 °C. La desorción de H₂O, en mayor cantidad y a temperatura inferior, es debida a la mayor reactividad de los grupos OH⁻ que presentan los soportes de menor acidez (**MgA** y **LaA**).

En el periodo isoterma (500 °C), en todos los casos, el perfil de desorción de CO es similar, con un descenso gradual hasta su total desorción. El perfil de desorción de H₂ es diferente con los catalizadores **PtAc** y **PtSiA**, en los que se prolonga el aumento de desorción de H₂ en el

periodo isoterma. Este comportamiento no ocurre con los catalizadores **PtMgA** y **PtLaA**, en los que la desorción de H₂ se ha completado cuando finaliza la rampa de calentamiento debido a la presencia de menos centros ácidos (OH⁻) en los catalizadores **PtMgA** y **PtLaA** y a su mayor reactividad, que se justifica por la inferior temperatura a la que comienza a desorberse H₂. A 500 °C, en isoterma, la desorción de CO₂ pasa por un máximo en los primeros minutos para luego descender.

De este estudio se puede extraer que, en ausencia de oxígeno en fase gas, el CO quimisorbido en los catalizadores estudiados en este trabajo, a determinada temperatura, puede reaccionar con el oxígeno de las especies oxigenadas o con los grupos hidroxilos del soporte para producir CO₂. A temperatura inferior a 400 °C, los dos picos de desorción de CO₂, probablemente proceden de la reacción del CO con el oxígeno del soporte, motivo por el cual la intensidad es más débil que la del pico de desorción de CO₂ en torno a 500 °C. A esta temperatura está favorecida la reacción de CO con los grupos OH⁻ para producir CO₂ e H₂ de forma simultánea, puesto que coincide el máximo de desorción de CO₂ con el máximo de desorción de H₂. Además, a baja temperatura, se detectan dos tipos de centros de Pt que corresponden con los dos picos de desorción de CO₂, que muestran los catalizadores **PtAc**, **PtSiA**, y con mayor relevancia el catalizador **PtLaA**.

3.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Utilizando esta técnica se han llevado a cabo tres tipos de experimentos (Apartado 2.2.2.8) cuyos resultados se muestran a continuación.

a) Adsorción de CO a cubrimiento total

Se presentan los espectros de FTIR con los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, reducidos y tras la adsorción de CO a cubrimiento total para analizar la adsorción de CO en la superficie activa, obteniendo información de la estructura superficial del catalizador.

En todos los casos, las medidas se han realizado a 25 °C y se presentan los espectros obtenidos en la región 1500-4000 cm⁻¹, con objeto de analizar la adsorción de CO y la presencia de los grupos OH⁻ en el soporte.

El catalizador **PtAc** (Fig. 3.13), en el que se ha quimisorbido CO, muestra la aparición de una banda de absorción a 2080 cm⁻¹, correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO), y la banda de absorción 1850 cm⁻¹, debida al CO adsorbido de forma puente sobre el Pt. La intensidad de esta banda de absorción es muy débil comparada con la del enlace lineal, lo que justifica que la mayor parte de los enlaces son de tipo lineal.

Las bandas de absorción a 2330 y 2370 cm⁻¹ (prácticamente despreciables) corresponden a CO₂ en fase gas [11]; aparecen tanto en la muestra reducida sin adsorción de CO como en las

muestras en las que se ha adsorbido CO, sin cambio aparente en la intensidad de la banda de absorbancia; este CO₂ puede proceder del ambiente.

Los grupos hidroxilo de la alúmina presentan las bandas de absorción entre 3500 y 3800 cm⁻¹, y se observa que la adsorción de CO, no provoca variación en la tensión del enlace del grupo OH.

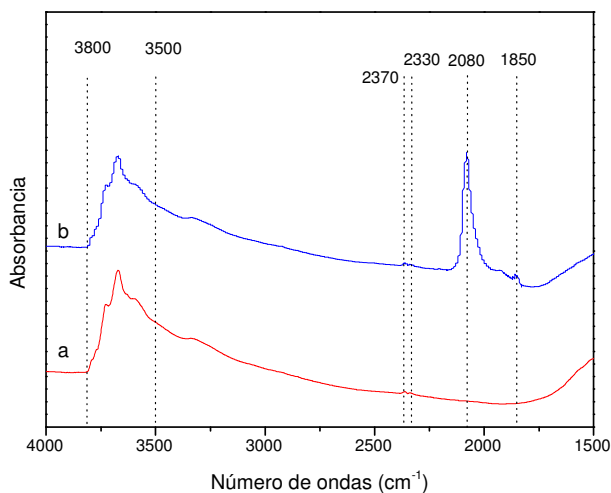


Fig. 3.13. Espectros FTIR obtenidos sobre el catalizador **PtAc**, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a 25 °C (b).

En el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.14b), se observa la aparición de la banda de absorción 2060 cm⁻¹, correspondiente al CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt, y la banda de absorción 1830 cm⁻¹, debida al CO adsorbido de forma puente sobre el Pt.

Tras la adsorción de CO, además de la banda de tensión de 1580 cm⁻¹, presente en la muestra sin CO adsorbido, aparece otra banda de frecuencia a 1630 cm⁻¹ correspondiente a especies de carbonatos bidentados [12-13] que se produce al adsorberse el CO sobre el La₂O₃ [10]. La banda de absorción que se asigna a los carbonatos bidentados es de intensidad similar a la de los carbonilos lineales, por lo que la adsorción de CO de este modo es significativa.

La presencia de los grupos hidroxilos del soporte se hace patente en las bandas de absorción en el intervalo 3500-3800 cm⁻¹.

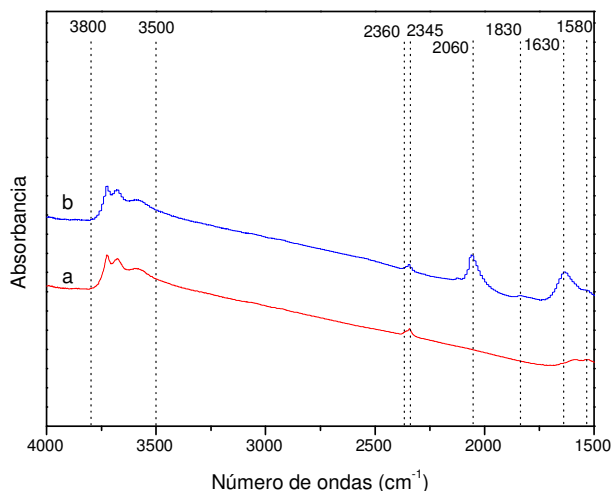


Fig. 3.14. Espectros FTIR obtenidos sobre el catalizador **PtLaA**, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a 25 °C (b).

En el catalizador **PtLaA**, las bandas de absorción del enlace CO en forma lineal y puenteadada se han desplazado a números de onda inferiores con respecto a las del catalizador **PtAc**, lo que indica que ha disminuido la frecuencia de vibración del enlace C-O y, por tanto, se ha debilitado este enlace. El enlace C-O se debilita a costa de fortalecerse el enlace Pt-CO. Este fenómeno se explica porque el enlace de CO en las superficies metálicas de los metales de transición está formado por la transferencia electrónica desde el orbital molecular lleno más alto del CO (5σ esencialmente antienlazante con respecto al enlace C-O) hasta los orbitales no ocupados del metal (con los estados d_{zz} y s del Pt), en la que existe un proceso de retrodonación electrónica desde los niveles $d_{xz,yz}$ del metal, al orbital $2\pi^*$ de la especie adsorbida (orbital molecular no lleno más bajo del CO) [14-15]. Como consecuencia de estas interacciones, se desestabiliza el enlace C-O, lo que ocasiona un desplazamiento de frecuencia hacia números de onda menores, al mismo tiempo que se refuerza la unión Pt-CO. La adsorción de CO en la cara (111) del Pt, que posee una disposición atómica en terrazas, con un número de coordinación de los átomos superficiales de 9, da lugar a la aparición de bandas entre 2100-2080 cm^{-1} debidas a la presencia de monocarbonilos lineales (Fig. 3.13.b). Cuando el CO se sitúa en superficies que presentan irregularidades (escalones, esquinas...), tales como las caras Pt (533) y Pt (432), que contienen átomos cuyo número de vecinos más próximos es menor de 9, se producen absorciones en el intervalo 2075-2060 cm^{-1} (Fig. 3.14.b) [16-17].

La banda de absorción a 1630 cm^{-1} , que aparece en el catalizador **PtLaA** a diferencia del catalizador **PtAc**, podría estar relacionada con la diferencia que se observa en el perfil de TPD

de estos catalizadores (Fig. 3.9 y Fig. 3.12), en los se aprecian, por un lado, diferente amplitud de picos de desorción de CO y, por otro, considerable desorción de CO₂ a baja temperatura.

b) Adsorción de CO en cubrimientos sucesivos

Se presentan los espectros de FTIR para los diferentes cubrimientos de CO que se han realizado en los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**.

Los espectros obtenidos en la región 1500-2500 cm⁻¹ sobre el catalizador **PtAc** a 25 °C se muestran en la Fig. 3.15, después de varios tratamientos de cubrimiento, como se expone en la Tabla 3.8.

En los diferentes cubrimientos, se observa la aparición de la banda de absorción a 2080 cm⁻¹, correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO) y la banda de absorción a 1850 cm⁻¹, debida al CO adsorbido de forma puente sobre el Pt. La banda de absorción del enlace puente presenta pequeña intensidad con respecto a la del enlace lineal, lo que justifica que la mayor parte de los enlaces son de tipo lineal, debido a la elevada dispersión del Pt. La sucesiva adsorción de CO para diferentes cubrimientos crecientes de CO sobre la muestra de catalizador, no provoca desplazamiento en las bandas de absorción a 2080 y 1850 cm⁻¹, como cabría esperar hacia valores de número de onda mayores [18-19]. Esto es debido a que el comportamiento de la molécula de CO adsorbida en la superficie del metal, no cambia mientras crece el cubrimiento, hasta completar la monocapa, por lo que la frecuencia de vibración no cambia aunque el cubrimiento total crece [20-21]. Además, no se detectan interacciones dipolo-dipolo de CO-CO.

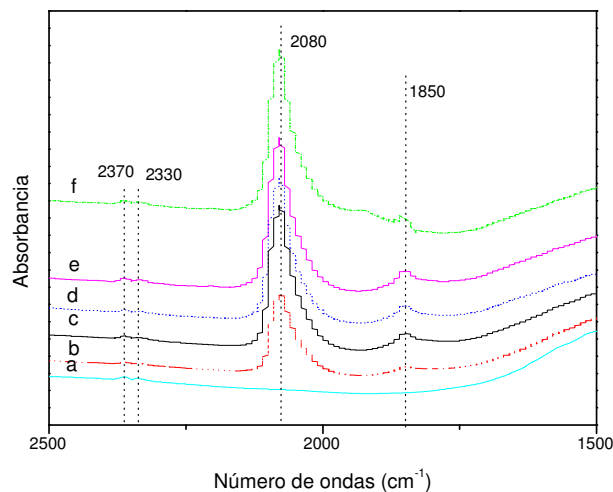


Fig. 3.15. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtAc** a 25 °C después de cubrimientos sucesivos de CO; a) s.r.; b) $\theta=0,25$; c) $\theta=0,3$; d) $\theta=0,5$; e) $\theta=0,7$; f) $\theta=1,1$.

La intensidad de la absorbancia para el enlace lineal se ve ligeramente aumentada al incrementar los cubrimientos de CO, pasando de 0,57 u.a., para $\theta=0,25$, a 1,17 para $\theta = 1,1$ (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. *Absorbancia de PtAc para cubrimientos sucesivos de CO.*

Ensayo	θ	Intensidad (u.a.)
b	0,25	0,566
c	0,3	1,034
d	0,5	1,046
e	0,7	1,110
f	1,1	1,175

Los espectros obtenidos en la región 1500-2500 cm^{-1} con el catalizador **PtLaA** a 25 °C se muestran en la Fig. 3.16, después de varios tratamientos de recubrimiento como muestra la Tabla 3.9.

La banda de absorción correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO) a cubrimiento de 0,1, aparece a 2070 cm^{-1} , y se desplaza a 2060 cm^{-1} para cubrimientos superiores. La banda de absorción a 1830 cm^{-1} , corresponde a la molécula de CO adsorbida en forma puente sobre dos átomos de Pt.

A partir de θ superior a 0,3 aparece la banda de absorción a 1630 cm^{-1} , correspondiente a especies de carbonatos bidentados que se forman sobre el La_2O_3 [12, 13].

La adsorción de CO sobre la superficie metálica del catalizador parece ser que se realiza, fundamentalmente, en modo lineal y en forma de carbonato bidentado, como se observa por la semejanza en la intensidad de ambas bandas de absorción.

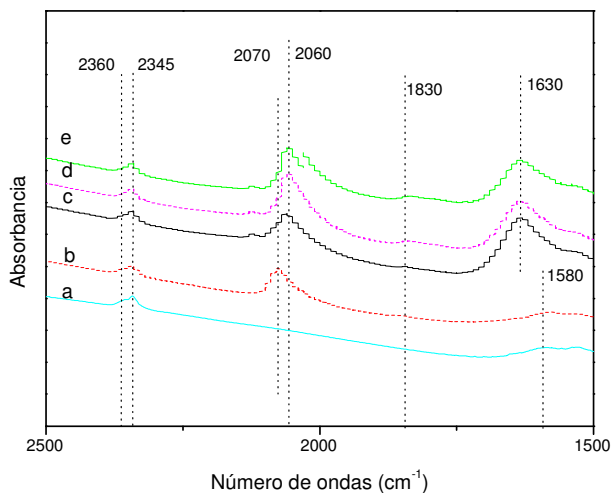


Fig. 3.16. *Espectros FTIR obtenidos sobre PtLaA a 25 °C después de cubrimientos sucesivos de CO; a) s.r.; b) $\theta=0,1$; c) $\theta=0,3$; d) $\theta=2,1$; e) $\theta=5,1$.*

Tabla 3.9. Absorbancia de **PtLaA** para cubrimientos sucesivos de CO.

Ensayo	θ	Intensidad (u.a.)
b	0,1	0,244
c	0,3	0,281
d	2,1	0,349
e	5,1	0,420

La banda de absorción correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt en el catalizador **PtLaA** aparece a menor número de onda que en el catalizador **PtAc**. La banda de absorción a 1830 cm^{-1} , correspondiente a la molécula de CO adsorbida en forma puente sobre dos átomos de Pt en el catalizador **PtLaA**, también se ha desplazado a números de onda inferiores con respecto al catalizador **PtAc**. El desplazamiento a números de onda menores indica que ha disminuido la frecuencia de vibración del enlace C-O y, por tanto, se ha debilitado este enlace. El enlace C-O se debilita a costa de fortalecerse el enlace Pt-CO.

Cabe destacar que la intensidad de la banda de absorción de CO de forma lineal sobre el Pt en el catalizador **PtLaA** (Tabla 3.9) es inferior a la del catalizador **PtAc** (Tabla 3.8). Esta disminución de intensidad parece estar relacionada con la formación de carbonatos bidentados, de intensidad considerable e incluso superior a la de la banda de absorción de CO de forma lineal en el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.16). La formación de carbonatos bidentados en el catalizador **PtLaA** es un hecho diferenciador con respecto a la adsorción de CO en el catalizador **PtAc**, y podría ser la clave de la estabilidad de la elevada conversión de CO y selectividad en un amplio intervalo de temperaturas.

c) Desorción a diferente temperatura programada

Se han realizado desorciones programadas sucesivas a diferentes temperaturas con las muestras en las que se ha adsorbido CO, y tras cada desorción se ha realizado la medida de FTIR con objeto de analizar la fortaleza de enlace de la especie carbonilo adsorbido de diferente modo sobre los catalizadores. En este tipo de ensayos las medidas de FTIR se realizan de forma complementaria a las sucesivas TPD. En el TPD se registran las especies que se desorben, y en los espectros de FTIR se observa qué especies han quedado retenidas a cada temperatura. El procedimiento seguido para el desarrollo de los ensayos se detalla en el Apartado 2.2.2.7.

En la Fig. 3.17 se muestran los perfiles de TPD en el catalizador **PtAc** durante el calentamiento desde 25 °C hasta la temperatura predefinida, para calentamientos sucesivos, manteniendo en isoterma a la temperatura marcada durante 10 min.

En el calentamiento hasta 125 °C (Fig 3.17.I), se aprecia que comienza la desorción de CO a partir de los 115 °C , alcanzándose un máximo de desorción transcurridos 5 min del periodo isoterma. Se detecta también la presencia de CO_2 , en el periodo isoterma, cuyo máximo se encuentra ligeramente desplazado hacia tiempo superior (7,5 min), por lo que puede estar

relacionado el descenso de desorción de CO con la formación de CO₂ y desorción de éste. Los máximos de desorción de CO y CO₂ en el periodo isoterma indican que, sometiendo las muestras a 125 °C durante un periodo determinado, se activa la desorción del carbonilo adsorbido sobre el Pt y del CO₂ formado por reacción del CO adsorbido con las especies oxigenadas del soporte, puesto que no se ha quimisorbido O₂. No se observa la desorción de H₂.

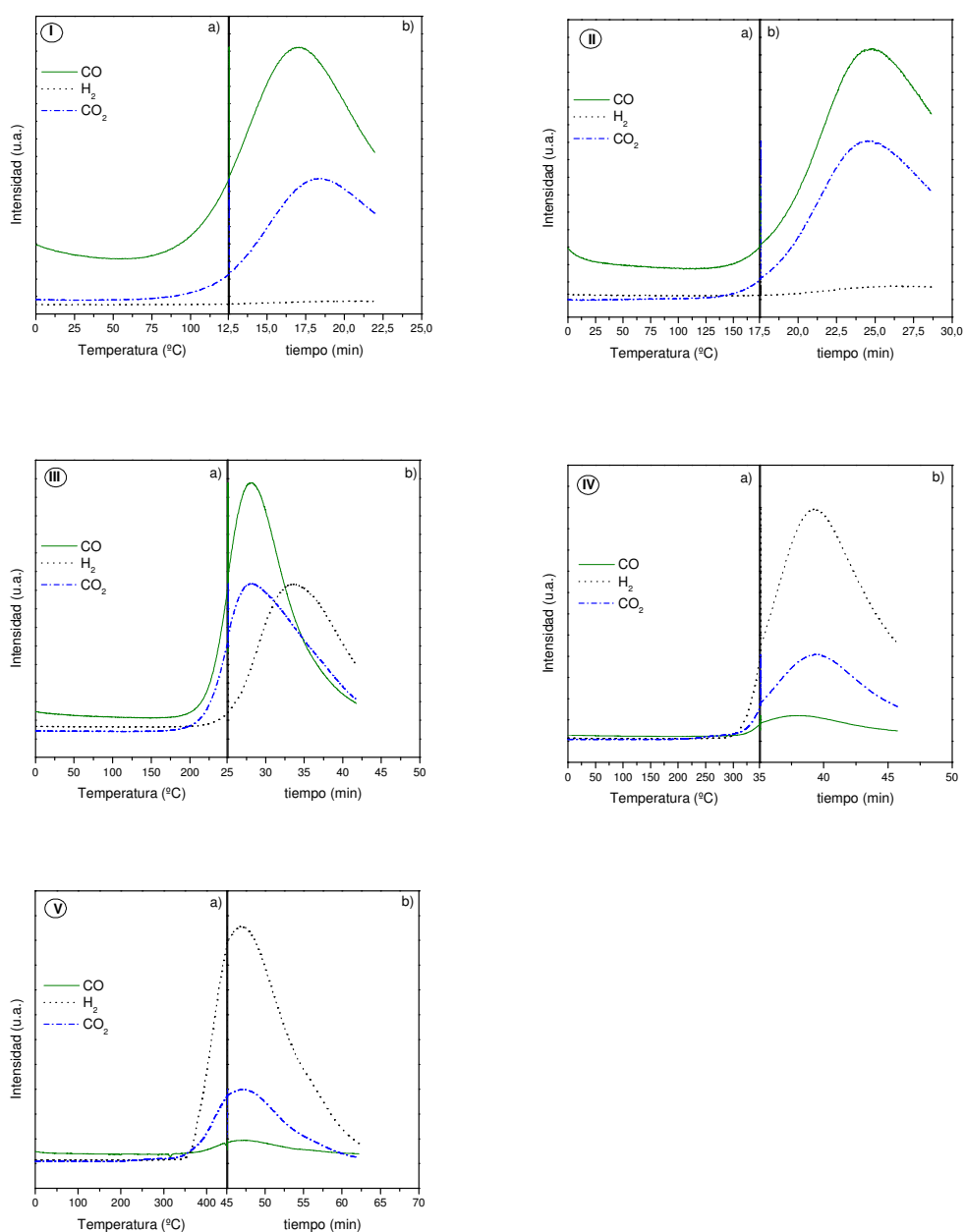


Fig. 3.17. Perfil de TPD para el catalizador PtAc: a) calentamiento, b) isoterma. A diferentes temperaturas: I) 125 °C, II) 175 °C, III) 250 °C, IV) 350 °C y V) 450 °C.

Analizando el espectro de infrarrojo a 25 °C, de la muestra recubierta (Fig. 3.18. I.b) y de la muestra tras la desorción a 125 °C (Fig. 3.18.I.c), no se aprecia variación en las bandas de absorción de los grupos hidroxilos, lo que justifica que 125 °C de temperatura no provocan la reacción de los grupos OH, como se observa en el TPD por la ausencia en el registro de especies que contienen hidrógeno. Por tanto, el oxígeno que interviene para oxidar el CO procede del soporte pero no de los grupos hidroxilos.

En el espectro de infrarrojo de la muestra recubierta (Fig. 3.18.II.b) y de la muestra tras la desorción a 125 °C (Fig. 3.18.II.c), se observa un desplazamiento de 2080 a 2060 cm^{-1} de la banda de absorción correspondiente al carbonilo lineal (2060 cm^{-1}) y disminución de la intensidad de absorbancia en un 9,7%. Con respecto al carbonilo enlazado en forma puente (1850 cm^{-1}), la disminución de intensidad de la banda de absorbancia representa el 66,2%. Por tanto, la desorción de CO a 125 °C es debida en mayor parte a la desorción de los carbonilos puenteados, puesto que los carbonilos lineales muestran una ligera contribución. La banda de absorción de la molécula de CO correspondiente al enlace puente desaparece, lo que significa que el CO quimisorbido en forma puente sobre el Pt es muy inestable, y que 125 °C de temperatura es suficiente para activar la ruptura de ese enlace y desorberlo o convertirlo en CO quimisorbido en forma lineal [22]. A medida que aumenta la temperatura permanecen retenidas las especies de CO más fuertemente adsorbidas.

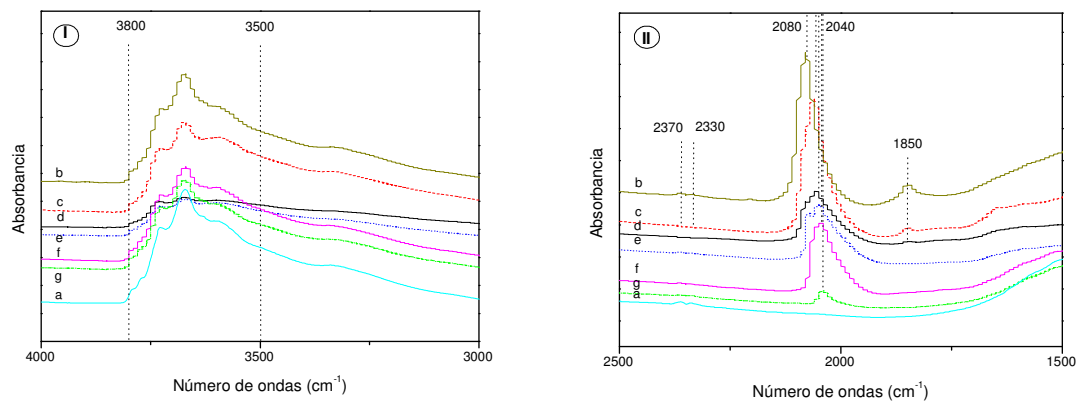


Fig. 3.18. Espectros FTIR obtenidos sobre PtAc a 25 °C después de desorciones a temperatura determinada: a) sin recubrimiento, b) totalmente recubierta, c) 125 °C, d) 175 °C, e) 250 °C, f) 350 °C, g) 450 °C. Región espectral: I) 4000 a 3000 cm^{-1} y II) 2500 a 1500 cm^{-1} .

En el perfil de TPD hasta 175 °C, no se detecta desorción de CO (Fig. 17.II), siendo necesario mantener las muestras a 175 °C durante al menos 7,5 min para que se detecte la desorción de CO y de CO₂, que tiene lugar de forma simultánea. No se observa desorción de H₂,

aunque en el espectro de infrarrojo se observa un descenso en la intensidad de las bandas de absorción de los grupos OH⁻ (Fig. 3.18.I.d), tras la desorción a 175 °C. En el espectro de infrarrojo registrado entre 1500 y 2500 cm⁻¹, se observa que el carbonilo adsorbido en forma puente se ha desorbido completamente, y que existe disminución significativa de la intensidad de la banda de absorción del carbonilo lineal (Tabla 3.10). A partir de 175 °C, el CO que se desorbe proviene del carbonilo lineal.

Tabla 3.10. Absorbancia de **PtAc** para desorciones a calentamientos sucesivos

Ensayo	T (°C)	Intensidad (u.a.)
c	125	1,060
d	175	0,538
e	250	0,451
f	350	0,400
g	450	0,116

La desorción registrada hasta 250 °C con el catalizador **PtAc** (Fig. 3.17.III) muestra que a 200 °C se comienza a detectar CO y CO₂. Se observa desorción de H₂ transcurridos 8 min del periodo isoterma a 250 °C. En este caso la formación de H₂ no está acompañada con la de CO₂. En la desorción de CO₂ participan dos tipos de especies oxigenadas; a inferior temperatura proviene de especies oxigenadas del soporte, y al aumentar el tiempo en el periodo isoterma, se forman por reacción con los grupos OH⁻, coincidiendo con la desorción de H₂. En el espectro de infrarrojo (Fig. 3.18.I.e), se observa que desciende la intensidad de la banda de absorción de los grupos hidroxilos, lo que se pone de manifiesto en la desorción de H₂ que se registra en el TPD.

A 350 °C en isoterma (Fig. 3.17.IV), se observa una suave desorción de CO con respecto a la de CO₂ e H₂: se está desorbiendo el CO₂ procedente de la reacción del CO con los grupos OH⁻. Los perfiles de desorción de H₂ y CO coinciden, lo que significa que el H₂ y el oxígeno para formar CO₂ proceden de las mismas especies oxigenadas presentes en el soporte. Se observa el aumento de intensidad de la banda de absorbancia de los grupos OH⁻ con respecto a los que se detectan tras la desorción a 250 °C; este incremento puede ser debido a la regeneración de los grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina (Fig. 3.18.I.f). La banda de absorción del carbonilo lineal se desplaza a inferiores números de ondas, hasta 2040 cm⁻¹. Esta disminución de la frecuencia de vibración es debida al debilitamiento del enlace de la molécula de CO y, por tanto, se fortalece el enlace Pt-CO [22], como consecuencia del calentamiento de la muestra y de la disminución del cubrimiento a causa de la desorción.

La desorción de las especies CO, CO₂ e H₂ detectadas hasta 450 °C y a 450 °C en isoterma (Fig. 3.17.V) se registran a partir de 375 °C, y muestran que el CO presente en la muestra reacciona con el oxígeno del grupo OH⁻ para formar CO₂, desorbiéndose simultáneamente con H₂. Tras la desorción a 450 °C, aún permanece CO adsorbido en forma lineal sobre el Pt, como muestra el espectro de infrarrojo (Fig. 3.18.II.g).

A medida que aumenta la temperatura de desorción, disminuye la intensidad de la absorbancia de la molécula de CO (Tabla 3.10), debido a la disminución del contenido de CO quimisorbido que queda sin desorberse. La banda de absorción de CO no llega a desaparecer tras la desorción a 450 °C, aunque disminuye significativamente, pasando de 1,1 a 0,1 u.a., respectivamente, desde la muestra con cubrimiento en monocapa a la muestra sucesivamente calentada hasta las temperaturas de desorción anteriormente establecidas.

Cabe destacar la relevante desorción de H₂ a alta temperatura, lo cual indica que los grupos hidroxilos del soporte **Ac** en el catalizador **PtAc**, se activan transcurridos al menos 10 min a 250 °C.

Las desorciones de CO, CO₂ e H₂ en el catalizador **PtLaA**, se detectan transcurridos 5 min a 125 °C (Fig. 3.19.I). Se observa que el máximo de desorción de H₂ y CO₂ coincide, lo que indica que el H₂ y el oxígeno para la formación de CO₂ proceden de los grupos OH⁻ de la alúmina. El registro de H₂ a 125 °C con el catalizador **PtLaA** indica que los grupos OH⁻ del soporte **LaA** son reactivos a esta temperatura.

En el espectro de infrarrojo en la región 4000-3000 cm⁻¹ se observan las bandas de absorción de los grupos OH⁻ de la alúmina, las cuales no se modifican con respecto a la muestra en ausencia de CO (Fig. 3.20.I). A 125 °C, los grupos OH⁻ presentan actividad, como se detecta por el desplazamiento de las bandas (Fig. 3.20.I.c) con respecto a la muestra recubierta de CO sin previo calentamiento (Fig. 3.20.I.b). La intensidad de la absorbancia de Pt-CO tras la desorción a 125 °C (Tabla 3.11), no varía con respecto a la muestra sin desorber (Fig. 3.20.II.c); sin embargo, en el TPD del catalizador, se detecta desorción de CO y de CO₂ (Fig. 3.19.I.b). Por tanto, la desorción que se registra es la del carbonilo que se había adsorbido en forma de carbonato bidentado sobre el La₂O₃, puesto la adsorción de CO formando carbonatos bidentados es una adsorción irreversible y posee baja estabilidad térmica, por lo que se desorbe como CO₂ [13]. Además de la desorción del CO₂ procedente del carbonato, se lleva a cabo la desorción del carbonilo puenteado que se desorbe completamente a 125 °C.

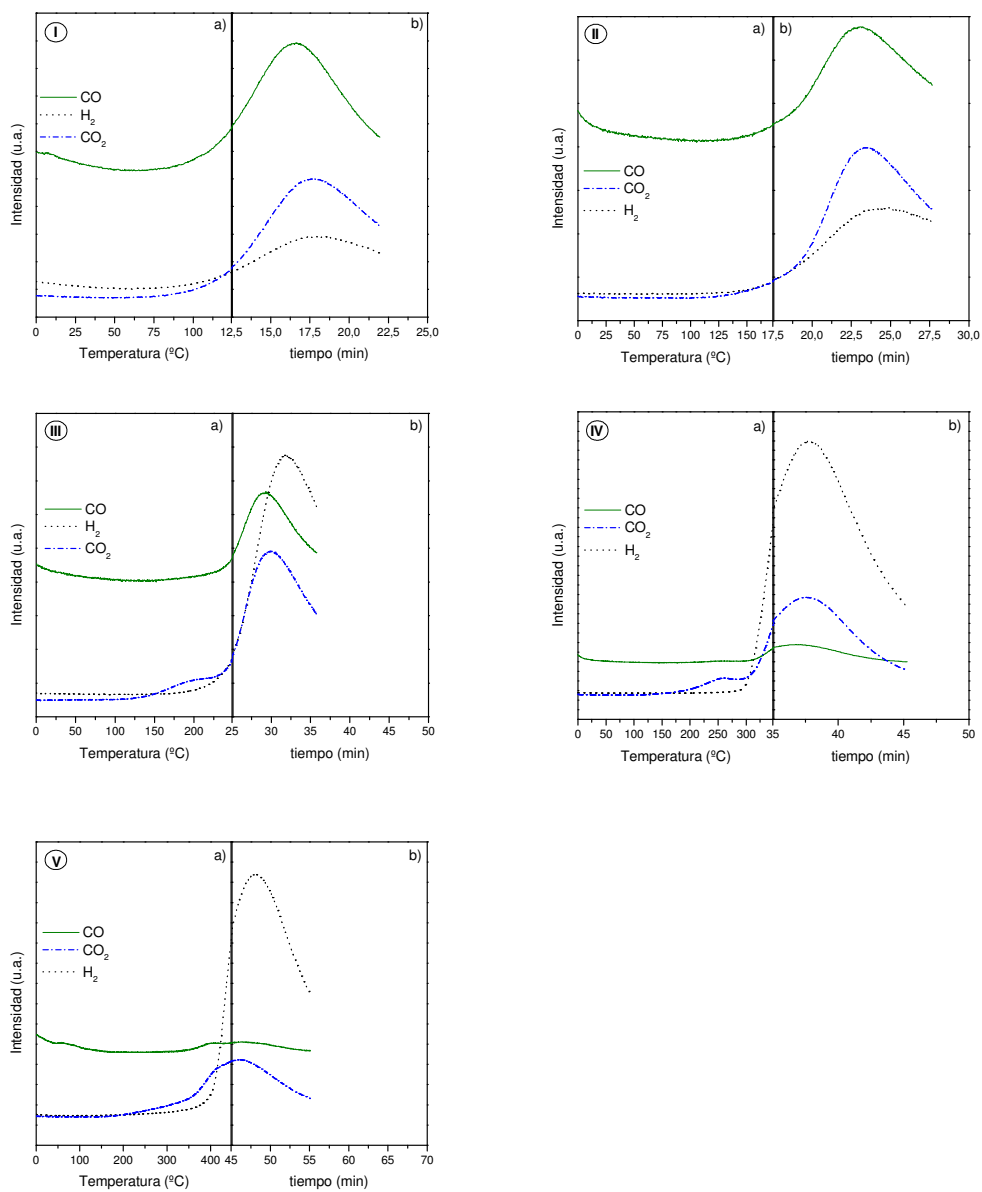


Fig. 3.19. Perfil de TPD para el catalizador **PtLaA**: a) calentamiento, b) isoterma. A diferentes temperaturas: I) 125 °C, II) 175 °C, III) 250 °C, IV) 350 °C y V) 450 °C

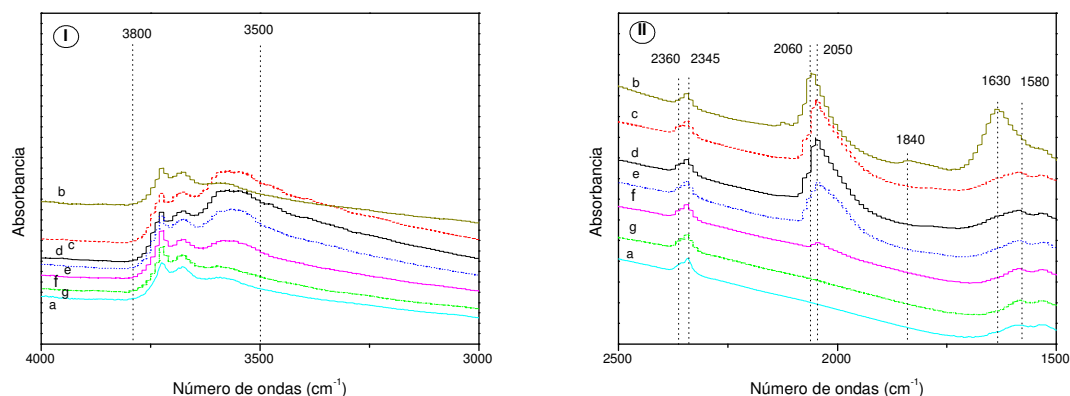


Fig. 3.20. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtLaA** a 25 °C después de desorciones a temperatura determinada: a) sin recubrimiento, b) totalmente recubierta, c) 125 °C, d) 175 °C, e) 250 °C, f) 350 °C, g) 450 °C. Región espectral: I) 4000 a 3000 cm^{-1} y II) 2500 a 1500 cm^{-1} .

El perfil de TPD a 175 °C registra la desorción de CO, CO₂ e H₂ transcurridos 7 min de periodo isoterma (Fig. 3.19.II). La desorción de H₂ coincide con la desorción de CO₂, por lo que el oxígeno proviene de los grupos hidroxilos del soporte. Analizando el espectro de infrarrojo, (Fig. 3.20.II.d) se observa que la intensidad de la banda de absorción del carbonilo lineal (2050 cm^{-1}) no desciende, pero disminuye ligeramente el área de la banda de absorción, por lo que se asigna este pequeño descenso a la desorción de CO registrada en el TPD (Fig. 3.19.II).

Los resultados de TPD en el catalizador **PtLaA** hasta 250 °C (Fig. 3.19.III) indican que las desorciones relevantes se detectan en el periodo isoterma, aunque existe un máximo suave de desorción de CO₂ a 200 °C, no coincidente con desorción de H₂, lo que se podría atribuir a la reacción de CO con oxígeno procedente del La₂O₃. A 250 °C el máximo de desorción de CO₂ se muestra a tiempo inferior al del H₂, indicando la participación, en primer lugar, de una especie oxigenada, pasando a continuación a manifestarse la reacción con los grupos OH⁻.

La desorción de CO a 350 °C (Fig. 3.19.IV) es muy suave, mientras que la desorción de CO₂ e H₂ adquieren importancia, lo cual indica que el CO no se desorbe porque reacciona con el grupo OH⁻, registrándose principalmente CO₂ e H₂. A 250 °C se observa un ligero máximo de desorción de CO₂ atribuido a la reacción de CO con oxígeno de La₂O₃. A esta temperatura, la intensidad de la banda de absorbancia del carbonilo lineal desciende drásticamente hasta 0,056 u.a., lo cual indica que prácticamente todo el CO está desorbido 350 °C (Tabla 3.11).

A 450 °C el CO presente en la muestra reacciona para producir CO₂ a partir de 250 °C con especies oxigenadas del soporte, y a continuación, coincidiendo con la desorción de H₂, con los grupos hidroxilos. A esta temperatura se ha desorbido el CO por completo, como indica la ausencia de CO en el espectro de infrarrojo (Fig. 3.20.II.g).

La banda de tensión de 1580 cm^{-1} se mantiene en todos los FTIR realizados a esta muestra, por lo que no tiene mayor relevancia.

Tabla 3.11. *Absorbancia de PtLaA para desorciones a calentamientos sucesivos*

Ensayo	T (°C)	Intensidad (u.a.)
c	125	0,405
d	175	0,405
e	250	0,276
f	350	0,056
g	450	-

De este estudio se puede extraer que la adsorción de CO se realiza de modo diferente en los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, como se observa tanto por los perfiles de TPD como por los espectros de FTIR obtenidos. En el catalizador **PtAc**, una pequeña parte se adsorbe de modo puente sobre el Pt, para adsorberse mayoritariamente en forma lineal, debido a la elevada dispersión de las partículas metálicas (Tabla 3.7). Sin embargo, en el catalizador **PtLaA**, la adsorción de CO se realiza además en forma de carbonato bidentado, siendo significativa la intensidad de la banda de absorción de esta especie, debido a la presencia de La_2O_3 .

En el catalizador **PtLaA**, el CO adsorbido es más reactivo que en el catalizador **PtAc**, puesto que se desorbe por completo a temperatura inferior. Las especies oxigenadas del soporte **LaA** aportan oxígeno a inferior temperatura que en el soporte **Ac**, lo que puede estar relacionado con la presencia de La_2O_3 .

La desorción de H_2 a partir de 125 °C en el catalizador **PtLaA** indica que los grupos OH son más reactivos en el soporte **LaA**, de menor acidez comparado con el soporte **Ac**.

Comparando los resultados obtenidos de desorción a temperatura programada con los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, se observa que los perfiles obtenidos con el procedimiento de calentamientos sucesivos desde temperatura ambiente hasta una temperatura dada, y a esa temperatura mantenerlos en isoterma (Fig. 3.17 y 3.19), son diferentes a los obtenidos en un único calentamiento (Fig. 3.9 y Fig. 3.12). Esto es debido a que la cinética de desorción de CO está condicionada por la temperatura, en el caso de un único calentamiento y además del periodo en el que permanece a una determinada temperatura, para calentamientos sucesivos. Como se observa en la Fig. 3.21, el tratamiento térmico a que está sometida la muestra es mucho más severo en el caso de calentamientos sucesivos, pudiendo estar desplazados los perfiles de desorción de las diferentes especies a temperaturas inferiores, como ocurre en nuestro caso.

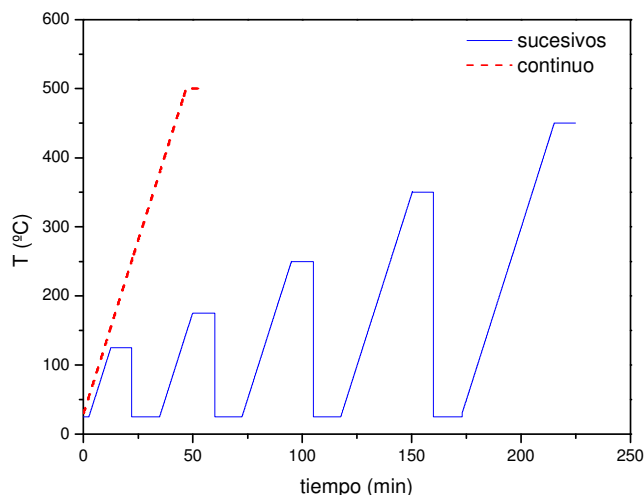


Fig. 3.21. Diferencia en el tratamiento térmico en el ensayo continuo de desorción a temperatura programada y en el ensayo de desorciones a temperaturas dadas.

3.2.9 ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE

Los ensayos de quimisorción de CO, H₂ y ¹⁸O₂ realizados sobre los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, junto con los perfiles de TPD obtenidos se muestran a continuación. El procedimiento seguido en la quimisorción está desarrollado en el Apartado 2.2.2.6, aunque cabe puntualizar que primeramente se realiza la quimisorción de C¹⁶O, posteriormente H₂ y C¹⁶O, y finalmente ¹⁸O₂ y C¹⁶O. Cada quimisorción está seguida de un ensayo de TPD en el que se registran las especies desorbidas.

a) Quimisorción de CO y quimisorción de H₂.

En las isotermas de quimisorción de CO e H₂ con los catalizadores **PtAc** y **PtLaA** (Fig. 3.22-3.23), se ha extrapolado el ajuste lineal hasta presión de equilibrio cero para obtener el valor de adsorción de la monocapa. De esta forma se puede conocer la capacidad de adsorción de la superficie del catalizador para cada una de las moléculas sonda.

Se observa que, para alcanzar la monocapa de CO en el catalizador **PtAc** (Fig. 3.22), se adsorben 39,9 μmolCO/g_{cat}, que es 1,7 veces superior a la capacidad para adsorber H₂ (23,8 μmolH₂/g_{cat}); no se incluye la isoterma de adsorción de ¹⁸O₂, puesto que no se puede aumentar la presión relativa de este gas por limitaciones técnicas.

La estequiometría de adsorción de hidrógeno es H_{2ad}:Pt_s =1:2, como resultado de la adsorción disociativa de la molécula de H₂ sobre el Pt, es ampliamente aceptada en bibliografía para catalizadores de Pt soportado. Sin embargo, la estequiometría de CO_{ad}:Pt_s, debido a la posibilidad de adsorción de CO de forma lineal (Pt-CO) o puentada (Pt-CO-Pt), como se

muestra en las medidas de FTIR realizadas (Fig. 3.13-3.17), no está clara. Actualmente, y admitiendo la coexistencia de ambas especies [23], se considera que un 15% del CO quimisorbido lo hace de forma puenteada, por lo que se utiliza estequiometría $\text{CO}_{\text{ad}}:\text{Pt}_s$ 1:1,15.

Se ha estimado la cantidad de centros superficiales de Pt expuestos en el catalizador **PtAc**. Para la adsorción de H_2 se obtiene un valor de $47,6 \mu\text{molPt}/\text{g}_{\text{cat}}$, y para la adsorción de CO se obtiene un valor de $45,8 \mu\text{molPt}/\text{g}_{\text{cat}}$. La similitud de resultados indica que, tanto H_2 , como CO, se adsorben sobre el mismo tipo de centros superficiales.

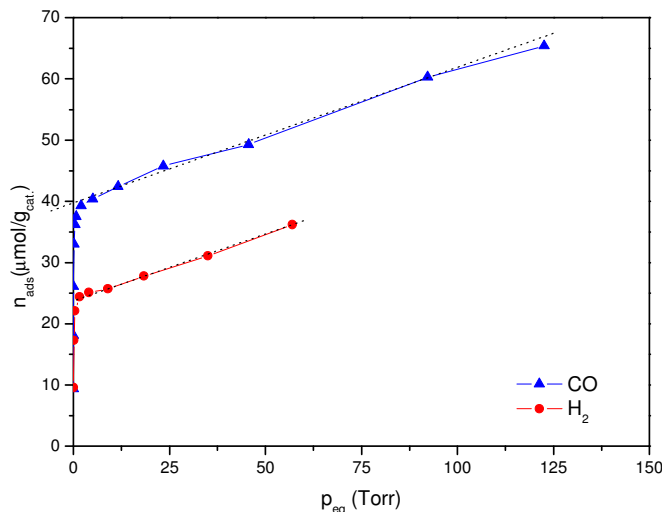


Fig. 3.22. Isoterma de adsorción de CO e H_2 , catalizador **PtAc**

En el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.23) se adsorben $33,3 \mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, que prácticamente coincide con la cantidad correspondiente a la adsorción de la monocapa de CO, con un valor de $32,1 \mu\text{molCO}/\text{g}_{\text{cat}}$. Estos resultados indican que la adsorción en términos absolutos del catalizador **PtLaA** por las moléculas de CO es similar a la de las moléculas de H_2 , cuando se realizan quimisorciones de un único tipo de moléculas (CO o H_2) sobre el catalizador reducido y desgasificado.

Por tanto, similitud en la adsorción por las moléculas de CO e H_2 y disparidad en el tipo de estequiometría de adsorción podrían indicar que la adsorción de CO e H_2 no se realiza sobre el mismo tipo de especies, y que especies en las que se adsorbe H_2 representan aproximadamente el doble de las especies en las que se adsorbe CO.

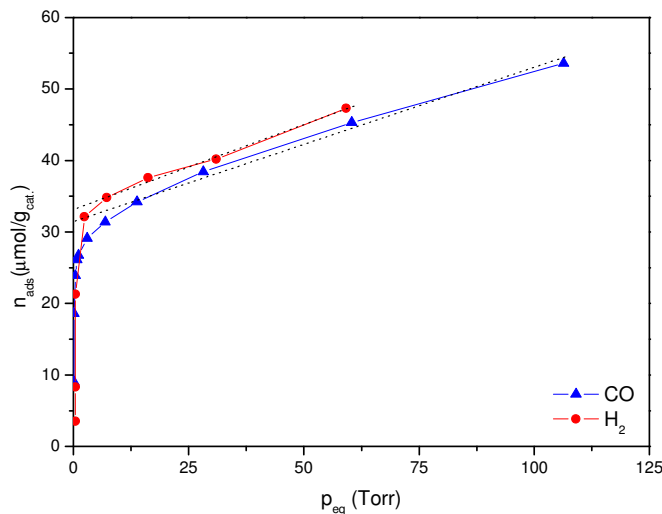


Fig. 3.23. Isoterma de adsorción de CO e H_2 , catalizador **PtLaA**.

b) Desorción térmica programada de la adsorción de CO

Los perfiles de desorción térmica programada de CO han sido presentados y comentados en el Apartado 3.2.7 (**PtAc**, Fig. 3.9 y **PtLaA**, Fig. 3.12), y se utilizarán posteriormente para su comparación en este nuevo estudio.

c) Desorción térmica programada de la adsorción de H_2 y de CO

El perfil de TPD de H_2 con el catalizador **PtAc** en el que se ha quimisorbido H_2 y $C^{16}O$ (Fig. 3.24), muestra dos picos. La desorción de H_2 se detecta a 105 °C alcanzando el primer máximo a 185 °C y el segundo máximo se observa a 400 °C. La desorción de $C^{16}O$ comienza de forma simultánea a la de H_2 , aunque el máximo se registra a temperatura ligeramente inferior a la del H_2 (165 °C). Cuando la quimisorción de $C^{16}O$ se realiza con posterioridad a la quimisorción de H_2 , el TPD de $C^{16}O$ muestra la contribución de tres picos de desorción (165 °C, 265 °C y 450 °C, respectivamente), a diferencia de los dos picos diferenciados de desorción (225 °C y 430 °C) que muestra el catalizador tras quimisorción únicamente de $C^{16}O$ (Fig. 3.9); esto significa que la quimisorción de H_2 previa está modificando la adsorción de CO, debido a la competencia del $C^{16}O$ con el H_2 por la adsorción sobre el mismo tipo de centros. El segundo máximo de desorción de H_2 coincide con el máximo de desorción de $C^{16}O_2$, presentando perfiles paralelos, lo que significa que el $C^{16}O$ se ha oxidado como consecuencia de su reacción con el oxígeno procedente de los grupos OH anclados en la superficie de la alúmina, de ahí su evolución paralela con respecto a la desorción de H_2 (Fig. 3.24). Es destacable que, cuando la adsorción de H_2 se realiza con anterioridad a la del $C^{16}O$, la desorción de $C^{16}O_2$ presenta un máximo, a diferencia de lo que ocurre con este catalizador cuando se realiza la quimisorción de $C^{16}O$ en la

superficie limpia del catalizador (Fig. 3.9). Esto es debido a que el H_2 se ha quimisorbido sobre los centros en los que se adsorbía el $C^{16}O$ que reaccionaba con el oxígeno del soporte, por la competencia que existe por el mismo tipo de centros, impidiendo la formación de $C^{16}O_2$ en el intervalo de baja temperatura. Por esta razón ha disminuido la intensidad del pico de desorción de $C^{16}O$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$, apareciendo dos picos, el de $165\text{ }^\circ\text{C}$ y el de 265°C , que en la desorción sin quimisorción de H_2 (Fig.3.9) estaban solapados formando un pico ensanchado.

En el catalizador **PtAc**, la mayor parte del $C^{16}O$ que reacciona con el oxígeno del soporte, lo hace con los grupos OH^- a elevada temperatura ($500\text{ }^\circ\text{C}$), y la adsorción de H_2 a elevada temperatura no afecta a la reactividad del $C^{16}O$, puesto que se oxida produciendo $C^{16}O_2$.

A partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$, comienza a detectarse H_2O , pudiendo ser producto de la reacción de los grupos OH^- con parte del hidrógeno que permanece quimisorbido, y se desorbe en un pico más ensanchado que con la quimisorción de CO en ausencia de H_2 .

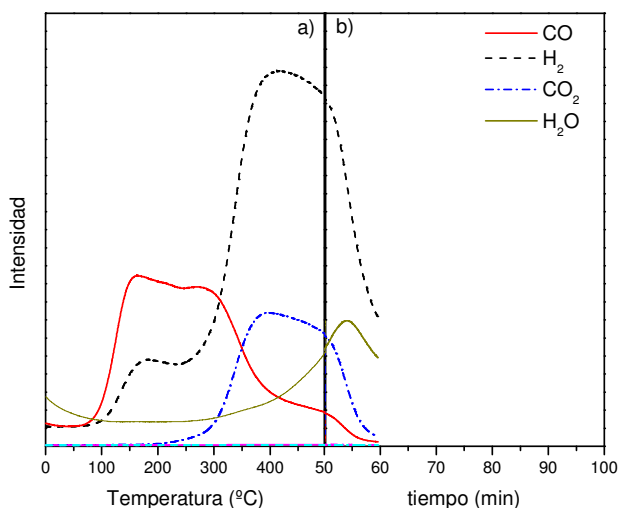


Fig. 3.24. Perfil de desorción térmica programada para el catalizador **PtAc** posterior a la adsorción de H_2 y CO : a) de 25 a $500\text{ }^\circ\text{C}$; b) $500\text{ }^\circ\text{C}$ isoterma durante 10 min

El catalizador **PtLaA** presenta un perfil de TPD de $C^{16}O$ modificado (Fig. 3.25) con respecto al perfil que presenta cuando se realiza la adsorción de $C^{16}O$ sin previa adsorción de H_2 (Fig. 3.12). Se observa la contribución de 3 picos de desorción ($185\text{ }^\circ\text{C}$, $325\text{ }^\circ\text{C}$ y $475\text{ }^\circ\text{C}$), siendo el segundo pico ($325\text{ }^\circ\text{C}$) el de mayor relevancia. La desorción de $C^{16}O_2$ se registra a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$, y es significativo a partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$ coincidiendo con la desorción de H_2 . Sin embargo, la desorción de $C^{16}O_2$ a $235\text{ }^\circ\text{C}$ y a $365\text{ }^\circ\text{C}$ que se registraba en ausencia de H_2 (Fig. 3.12), en presencia de H_2 no se detecta. Esto es debido a que el H_2 se ha quimisorbido sobre los centros en los que se adsorbía el $C^{16}O$ que reaccionaba con el oxígeno del soporte, por la competencia que existe por el mismo tipo de centros, impidiendo la formación de $C^{16}O_2$. Esto

explica que haya disminuido la intensidad del pico de desorción de CO de 250 °C, apareciendo dos picos, el de 185 °C y el de 325°C, que en la desorción sin quimisorción de H₂ (Fig.3.12) se podían intuir por lo ensanchado que se presentaba el pico de desorción de CO de baja temperatura. La quimisorción previa de H₂ realmente afecta a la reactividad de la muestra, puesto que en presencia de H₂ quimisorbido una parte significativa de las especies de C¹⁶O no se pueden quimisorber y, por tanto, reaccionar.

La desorción del H₂ quimisorbido tiene lugar en el primer pico (185 °C), coincidente con el primer máximo de desorción de C¹⁶O. La desorción de C¹⁶O₂ y de H₂ presenta un pico con máximo a 500 °C, pero no son totalmente paralelos. El pico de mayor intensidad de desorción de C¹⁶O₂ es más ensanchado que el de H₂, por lo que parte del C¹⁶O₂ procede de los grupos OH de la alúmina, como ocurre con el H₂ a esta temperatura. Otra contribución en la desorción de C¹⁶O₂ proviene de la reacción del C¹⁶O con otro tipo de especies oxigenadas del soporte. Con el catalizador **PtLaA** la formación de agua se detecta a partir de los 400 °C.

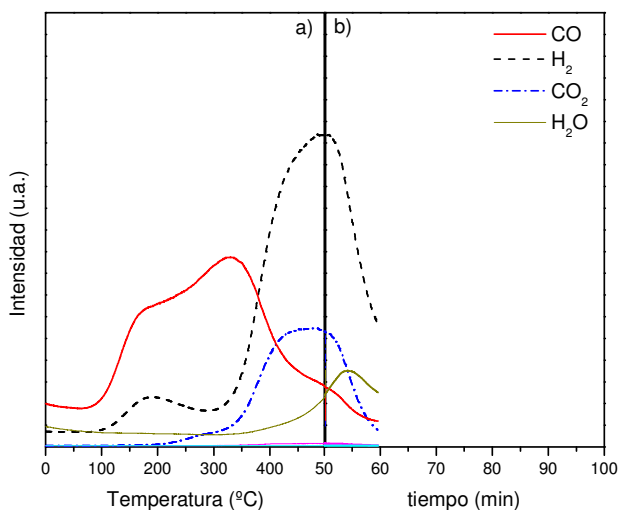


Fig. 3.25. Perfil de desorción térmica programada para el catalizador **PtLaA** posterior a la adsorción de H₂ y C¹⁶O: a) de 25 a 500 °C; b) 500 °C isoterma durante 10 min

d) Desorción térmica programada de la adsorción de ¹⁸O₂ y de C¹⁶O.

La desorción de especies registradas como consecuencia de la adsorción de ¹⁸O₂ seguida de la adsorción de C¹⁶O en el catalizador **PtAc** (Fig. 3.26) indica que, en ausencia de ¹⁶O₂, la mayor parte del C¹⁶O se oxida para producir C¹⁶O₂, parte para producir C¹⁸O¹⁶O y otra mínima parte C¹⁸O₂. No se detecta a la salida del reactor ¹⁸O₂, lo que indica que el ¹⁸O₂ marcado isotópicamente se adsorbe disociativamente. Una pequeña parte reacciona con el C¹⁶O, produciendo las especies C¹⁸O¹⁶O y C¹⁸O₂ a 150 °C, y la mayoría se intercambia con el oxígeno del soporte para formar C¹⁶O₂. El perfil de desorción de H₂¹⁶O muestra dos máximos (145 °C y a 5 min del periodo isoterma); el primero coincide con la desorción de C¹⁸O₂ y puede ser debido a

la condensación capilar y el segundo de la reacción de los grupos hidroxilos con el H_2 que se desorbe.

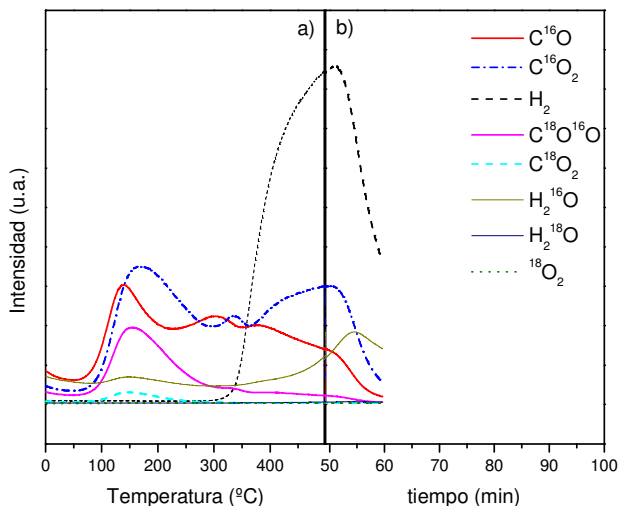


Fig. 3.26. Perfil de desorción térmica programada para el catalizador **PtAc** posterior a la adsorción de $^{18}O_2$ y $C^{16}O$: a) de 25 a 500 °C; b) 500 °C isoterma durante 10 min

El perfil de desorción de $C^{16}O$ en el catalizador **PtLaA** tras la adsorción de $^{18}O_2$ y $C^{16}O$, muestra tres picos (155 °C, 290 °C y 445 °C), de intensidad débil comparado con la desorción del $C^{16}O_2$, porque la mayor parte del $C^{16}O$ adsorbido ha reaccionado a 125 °C (Fig. 3.27). A 170 °C se observa la desorción de tres especies. La desorción más intensa corresponde al $C^{16}O_2$, el siguiente que detecta es $C^{18}O^{16}O$, indicando la participación de $^{18}O_2$, y muy débilmente se desorbe $C^{18}O_2$. La desorción de H_2O se detecta débilmente a 150 °C y en mayor medida a 5 min en el periodo isoterma.

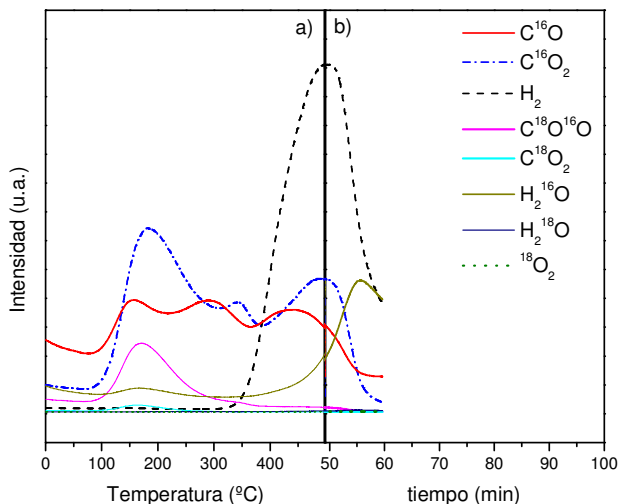


Fig. 3.27. Perfil de desorción térmica programada para el catalizador **PtLaA** posterior a la adsorción de $^{18}O_2$ y $C^{16}O$: a) de 25 a 500 °C; b) 500 °C isoterma durante 10 min

A la vista de estos resultados se observa que la adsorción de H₂ modifica la adsorción de CO, como se observa en los perfiles de DTP en los catalizadores **PtAc** (Fig. 3.24) y **PtLaA** (Fig. 3.25), adelantando la desorción de C¹⁶O en ambos casos a temperaturas inferior y dificultando la adsorción de C¹⁶O a baja temperatura, lo cual se pone de manifiesto por la disminución de la intensidad de la desorción de C¹⁶O en torno a 250 °C. En el catalizador **PtLaA** afecta de forma más significativa que en el catalizador **PtAc**, puesto que impide la formación de C¹⁶O₂ en la región de bajas temperaturas, que en ausencia de H₂ es significativa.

La adsorción completa de ¹⁸O₂ sobre los catalizadores **PtAc** (Fig. 3.26) y **PtLaA** (Fig. 3.27) y la elevada desorción de C¹⁶O₂, dan evidencia del intercambio que se produce entre el ¹⁸O₂ adsorbido de forma disociativa y el oxígeno del soporte, el cual reacciona con el carbonilo de C¹⁶O adsorbido. Esto indica participación relevante del oxígeno del soporte en la reacción de oxidación de C¹⁶O.

3.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos catalíticos se han realizado sobre las muestras **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**, reducidas “in situ” antes de comenzar la reacción. La alimentación está constituida por 1% CO, 1%O₂, 41% H₂, en N₂, trabajando a una relación W/F =0,09 g_{cat.}·s/ml. Se ha realizado un barrido de temperatura de 25 a 255 °C, con incremento de temperatura de 10 °C, permaneciendo en cada temperatura el tiempo necesario para la realización de 5 análisis, según se detalló en el Apartado 2.2.3.2.

3.3.1 INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN

En la Fig. 3.28 se recoge la variación de la conversión de CO con el catalizador **PtAc** en función de la temperatura. En esta figura, se presentan distintos modos de control de la reacción de oxidación de CO en función de la temperatura. Se pueden definir dos regiones diferenciadas; la región A, a baja temperatura, en la que la velocidad de conversión de CO es controlada cinéticamente. Y la región B, a elevadas temperaturas, donde la velocidad de reacción es tan elevada que la conversión de CO está limitada por la velocidad de transporte de las especies en superficie y la reacción es controlada por la transferencia de masa; en esta región, la conversión de CO es poco sensible a cambios en la temperatura debido al efecto del coeficiente de transferencia de masa, estando limitada por efectos difusionales. Se observa que a 130 °C se produce el encendido del catalizador, siendo la zona de transición entre el control cinético y el control difusional. A 205 °C se alcanza 97,7% de conversión de CO, temperatura a partir de la cual la conversión experimenta un ligero descenso, puesto que está desfavorecida la adsorción de CO a temperaturas superiores.

La conversión de O_2 (Fig. 3.28) presenta un comportamiento similar a la conversión de CO hasta los 150 °C, temperatura a la cual sigue un perfil diferente, ya que la conversión de O_2 es prácticamente total, sin disminuir con el aumento de temperatura, como sí lo hace la conversión de CO.

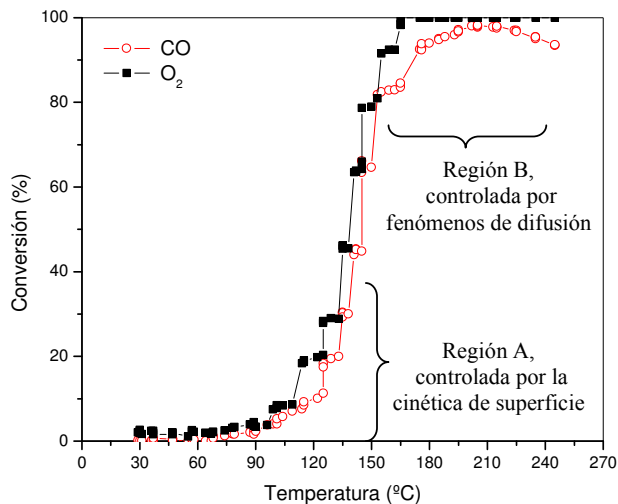


Fig. 3.28. Conversión de CO y O_2 en función de la temperatura, catalizador **PtAc**.

Con el catalizador **PtMgA** (Fig. 3.29), se observa que la conversión de CO tiene una clara dependencia con la temperatura; a 120 °C se produce el encendido del catalizador de forma brusca, pasando de 25% de conversión a 130 °C a 98,7% a sólo 8 °C más (138 °C), temperatura a partir de la cual la conversión experimenta un descenso suave hasta los 210 °C, haciéndose muy pronunciado a partir de 210 °C. Este comportamiento puede estar relacionado con la débil adsorción de CO en la superficie del catalizador, que se manifiesta por la ligera desorción de CO tanto a baja como a alta temperatura en el ensayo de TPD (Fig. 3.10). A temperaturas en torno a 150 °C no se observa participación del oxígeno del soporte, puesto que no se detecta la desorción de CO_2 en el TPD, lo cual indica que, para que se lleve a cabo la reacción de oxidación de CO, es necesario que se desorba CO y se adsorba O_2 en fase gas en centros adyacentes. Por tanto, la oxidación de CO con este catalizador se desarrolla en un estrecho intervalo de temperaturas. Este resultado está en consonancia con la baja dispersión metálica que presenta este catalizador (Tabla 3.7).

La conversión de O_2 es paralela a la de CO hasta los 138 °C; a partir de esta temperatura se favorece la adsorción de O_2 frente a la de CO, por lo que la conversión de O_2 se mantiene constante con conversión total.

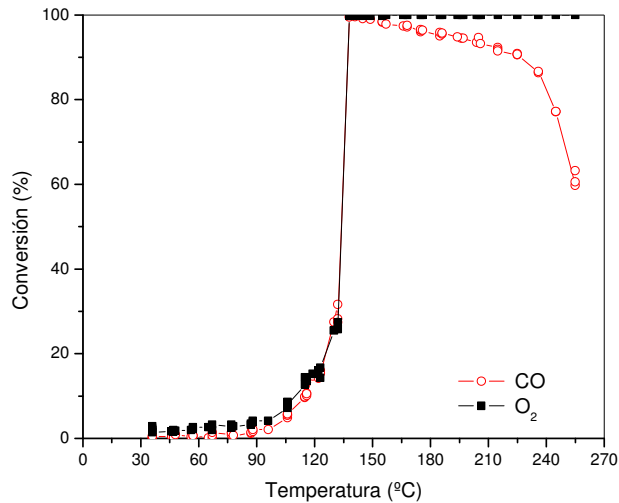


Fig. 3.29. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtMgA**.

El catalizador **PtSiA** presenta un comportamiento similar a los catalizadores anteriormente comentados; a 150 °C se produce el encendido del catalizador, alcanzando 96,2% de conversión de CO a 202 °C (Fig. 3.30).

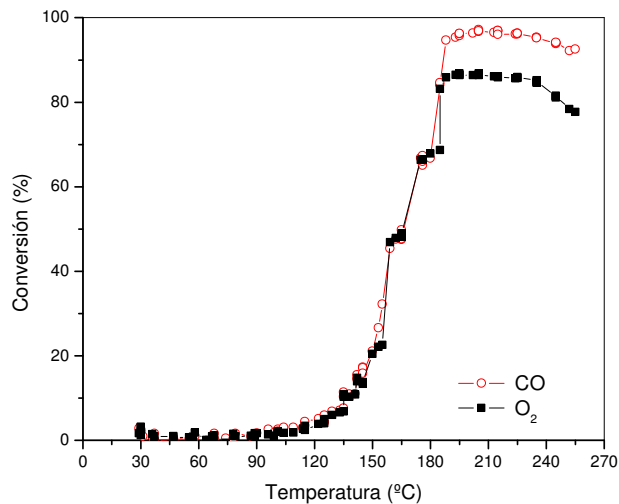


Fig. 3.30. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtSiA**.

La conversión de O₂ con el catalizador **PtSiA** (Fig. 3.30) mantiene un paralelismo con la conversión de CO hasta los 180 °C, temperatura a partir de la cual se mantiene la conversión de O₂ en 84% hasta los 225 °C. A esta temperatura comienza a descender, no alcanzando conversión total de O₂ cuando la conversión de CO es máxima. Este fenómeno puede deberse a la relevante participación en la oxidación de CO del oxígeno procedente del soporte, como se aprecia en el perfil de TPD a bajas temperaturas (Fig.3.11). La presencia de oxígeno residual en la corriente de salida indica que, parte del oxígeno en fase gas, no se adsorbe para reaccionar

con el CO, ni se intercambia con el oxígeno del soporte. Este comportamiento puede estar relacionado con la acidez del soporte (Tabla 3.6) o con la modificación estructural inherente al SiO₂ presente en la alúmina en forma de aluminato de silicio (Tabla 3.4-3.5).

En el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.31), a 135 °C se produce el encendido del catalizador, alcanzando 99,6% de conversión de CO a 165 °C, manteniéndose constante esta conversión hasta 255 °C. El perfil de conversión de O₂ coincide totalmente con el de CO en el intervalo de temperatura.

Este catalizador muestra un comportamiento diferente frente a los anteriores en los que la conversión de CO aumenta hasta una temperatura determinada y tras pasar por un máximo, desciende a temperaturas superiores. La estabilidad de la conversión de CO en el intervalo de temperaturas 165 a 255 °C, significa que la adsorción de CO no está influenciada por la temperatura. *A priori*, esto podría deberse a que la adsorción del CO y del O₂ tienen lugar sobre centros de diferente naturaleza, sin que exista problema de difusión de las especies en la superficie del catalizador. Correlacionando el perfil de conversión de CO y de O₂ con los perfiles de TPD (Fig. 3.12), se observa la existencia de diferentes especies sobre las que se adsorbe el CO, y la significativa participación del oxígeno del soporte en la oxidación de CO, puesto que a baja temperatura se detecta señal de CO₂. Por otro lado, analizando los espectros de FTIR, se aprecia que el CO se adsorbe sobre el Pt en forma de carbonilo lineal, carbonilo puenteado, y sobre el La₂O₃ en forma de carbonato bidentado (Fig. 3.14).

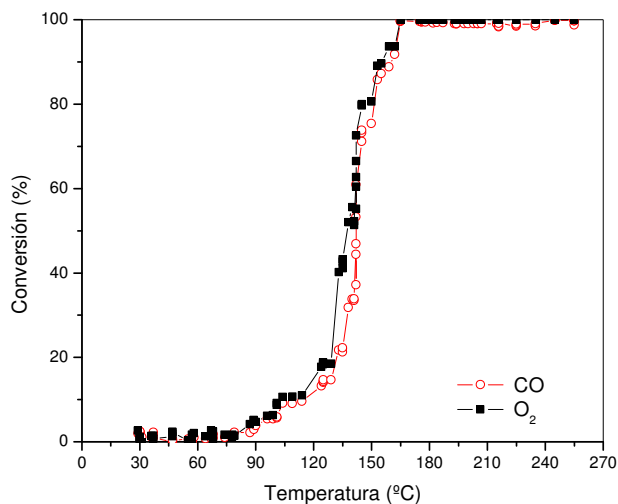


Fig. 3.31. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtLaA**.

3.3.2 INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD

La selectividad a la oxidación de CO se define como la cantidad de O₂ consumido para formar CO₂ con respecto al oxígeno convertido, y la selectividad a H₂O se define de forma análoga. Ambas han sido calculadas como se expresa en el Apartado 2.2.3.3.

La selectividad a CO₂ (Fig. 3.32.a) es próxima al 100 % con todos los catalizadores, en el intervalo de temperaturas 25-255 °C, lo cual indica que el oxígeno se convierte de forma selectiva en CO₂. Con el catalizador **PtAc**, a partir de 65 °C se observa un descenso de la selectividad a CO₂ que se recupera a partir de 115 °C; este efecto puede ser debido a la oxidación de H₂ residual presente en la superficie del catalizador, que ha permanecido quimisorbido procedente de la reducción.

Los valores de selectividad hacia la formación de H₂O (Fig. 3.32.b) indican que la formación de agua es prácticamente nula. Con el catalizador **PtAc**, a partir de 65 °C comienza a observarse una mínima selectividad hacia la formación de H₂O, que desciende a partir de 115 °C, debido al H₂ quimisorbido con anterioridad al inicio del ensayo, puesto que se descarta la adsorción de H₂ a temperatura a la cual la superficie del catalizador está cubierta de CO.

A la vista de estos resultados y en las condiciones probadas, se puede decir que los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtSiA** y **PtMgA** son altamente selectivos a la oxidación de CO, puesto que la selectividad hacia la formación de H₂O es despreciable.

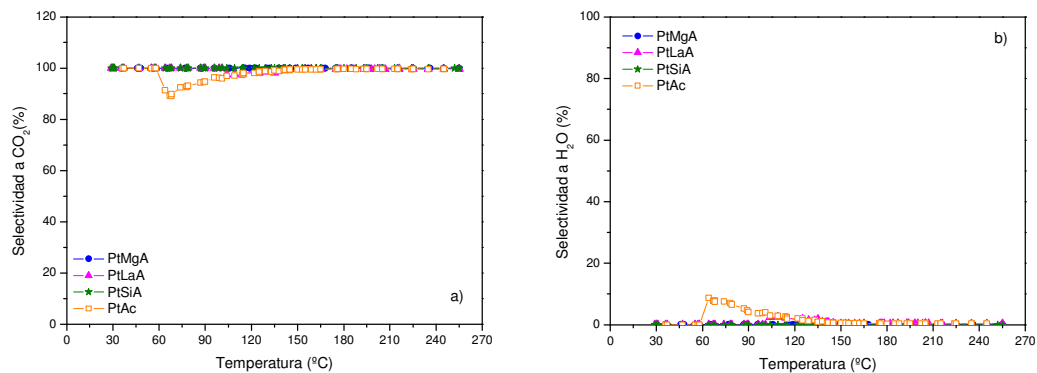


Fig. 3.32. Selectividad en función de la temperatura, catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**. a) CO₂, b) H₂O

3.3.3 ESTUDIO COMPARATIVO

Para analizar la actividad y selectividad de los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtSiA** y **PtMgA** en reacción, se han considerado otros parámetros como la temperatura a la que la conversión de CO es del 10 % (T_{10}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{10} , la actividad catalítica, la temperatura a la cual la conversión de CO es del 50% (T_{50}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{50} , y la energía de activación aparente. Los cálculos se han realizado en base a lo expuesto en el Apartado 2.2.3.3.

Analizando la T_{10} (Fig. 3.33), se observa que el catalizador que requiere mayor temperatura para alcanzar una conversión de CO del 10% es el **PtSiA** (137 °C), lo que indica se necesita mayor temperatura para activar la oxidación del CO. Con los catalizadores **PtMgA** y **PtLaA** disminuye la T_{10} a 114 °C y 115 °C, respectivamente, siendo la T_{10} del catalizador **PtAc** un valor intermedio (122 °C).

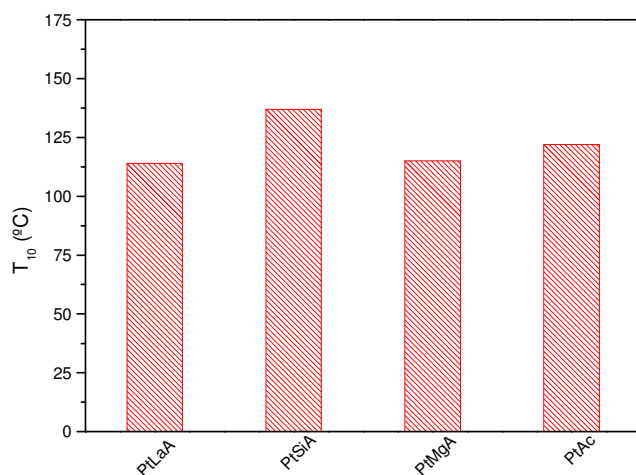


Fig. 3.33. T_{10} con los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**

Los resultados de actividad catalítica se han calculado como se especifica en el Apartado 2.2.3.3. La Fig. 3.34 muestra que el catalizador **PtLaA** es el que presenta mayor actividad catalítica ($0,455 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$), seguido de los catalizadores **PtMgA** ($0,428 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$), **PtAc** ($0,326 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$) y, con una actividad significativamente inferior, el catalizador **PtSiA** ($0,142 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$).

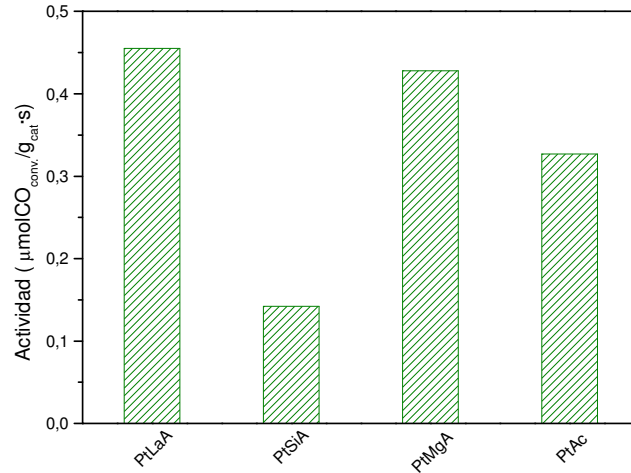


Fig. 3.34. Actividad catalítica, catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**.

En la Fig. 3.35 se representa la selectividad a CO_2 y a H_2O a T_{10} para cada catalizador con objeto de comparar la competencia de la oxidación de CO frente a la oxidación de H_2 . A T_{10} se observa que la selectividad a CO_2 es prácticamente total, produciéndose una ligera cantidad de H_2O con el catalizador **PtLaA** (0,5%) y con el catalizador **PtAc** (2%). Cabe decir que, a T_{10} , la superficie del catalizador está cubierta de CO y está impedida la adsorción de H_2 , por lo que la formación de H_2O no tiene lugar a partir del H_2 procedente de la alimentación, sino de H_2 presente en la muestra.

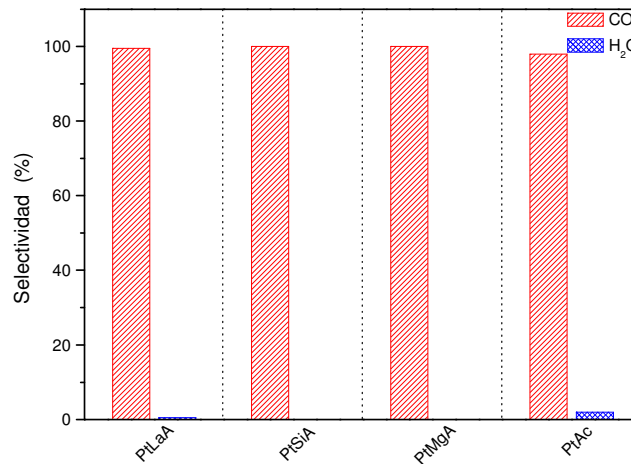


Fig. 3.35. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{10} , catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**

Analizando la T_{50} (Fig. 3.36), se observa que el catalizador que requiere mayor temperatura para alcanzar una conversión de CO del 50% es el **PtSiA** (160 °C), lo que indica que necesita mayor temperatura para activar la oxidación del CO . En cambio, con los catalizadores **PtAc**, **PtMgA** y **PtLaA**, disminuye la T_{50} a 145 °C, 134 °C y 137 °C, respectivamente. Por tanto, los

catalizadores **PtMgA** y **PtLaA**, con valores de T_{50} próximos, son los que presentan mayor actividad, como se observa en la Fig.3.34.

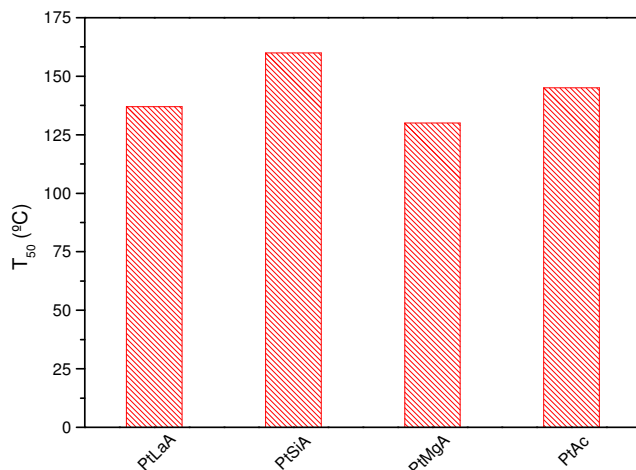


Fig. 3.36. T_{50} con los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**.

Se ha representado la selectividad a CO_2 y a H_2O a T_{50} con cada catalizador (Fig. 3.37). Se observa que la selectividad a CO_2 es prácticamente total, por lo que el oxígeno oxida de forma selectiva al CO en presencia de H_2 .

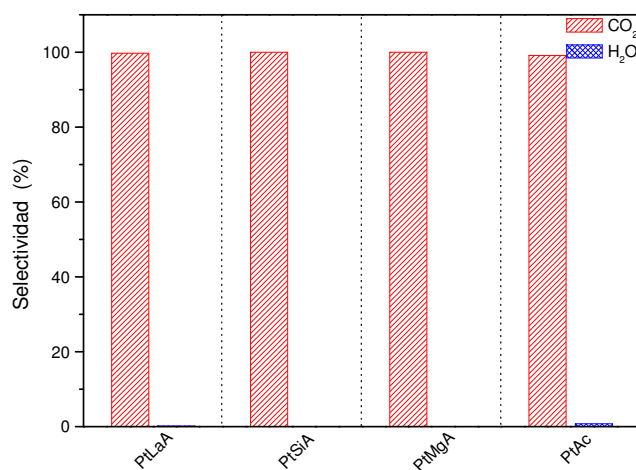


Fig. 3.37. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{50} , catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**

Se ha estimado la energía de activación aparente por ajuste de la actividad frente a la temperatura considerando la expresión de la ecuación de Arrhenius, para la oxidación de CO, en la región de bajas temperaturas donde la reacción está controlada cinéticamente. Los valores obtenidos (Fig. 3.38) oscilan entre 52 y 80 kJ/mol, siendo el catalizador **PtSiA** el que requiere menor energía para activar la oxidación de CO, y el catalizador **PtAc** el que más (79,9 kJ/mol). Estos resultados son acordes a los presentados por M. J. Kahlich y col. [24] (72-76 kJ/mol), D.

H. Kim y col. [25] (78 kJ/mol) y la revisión que realiza Y. Choi y col. [26] y E. Bissett y col. [27] con catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃.

Un valor elevado de E_a indica que el sistema requiere mayor energía para activar la reacción y, por tanto, que es menos activo frente a otro de menor energía de activación.

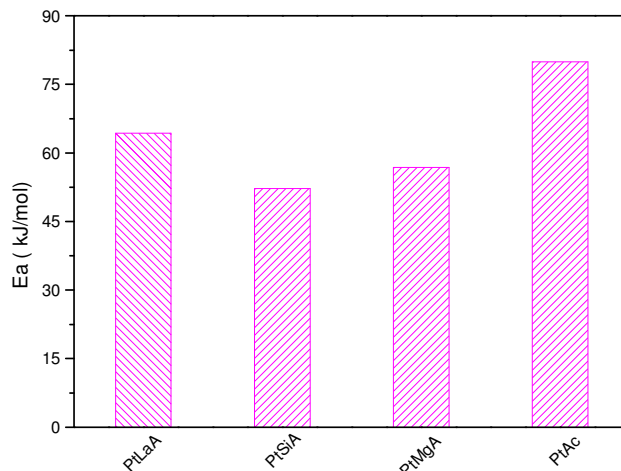


Fig. 3.38. Energía de activación aparente, catalizadores *PtAc*, *PtMgA*, *PtSiA* y *PtLaA*.

3.4 RESUMEN Y VALORACIÓN

Los resultados obtenidos en los ensayos de reacción presentados en el Apartado 3.3 revelan un efecto significativo del soporte empleado -**Ac**, **MgA**, **SiA** y **LaA**- en la preparación de los diferentes catalizadores -**PtAc**, **PMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**-. Estos resultados están en consonancia con la caracterización textural, estructural y de las características superficiales de los catalizadores.

Para mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores Pt/Al₂O₃, en oxidación selectiva de CO en presencia de hidrógeno, se adicionan dopantes y promotores [28-29], ya que la adsorción de CO sobre Pt bloquea los centros para la adsorción de O₂, dificultando la oxidación del CO. La adición de metales alcalinos sobre el soporte Al₂O₃ modifica la interacción entre el CO y el Pt [28], debido al aumento de densidad electrónica por la transferencia de electrones del metal alcalino al Pt. En este trabajo uno de los soportes elegidos es el **MgA** que contiene 50% MgO y 50% Al₂O₃. El MgO disminuye la acidez de la Al₂O₃, como muestran los resultados del estudio de acidez realizado (Tabla 3.6.) y que están en consonancia con los resultados presentados por Choi y col. [28]. Esto influye positivamente en la actividad ya que *a priori* el mecanismo de reacción apunta a que, a elevada temperatura, los grupos OH⁻ del soporte reaccionan con el CO para formar hidrocarbonylos, el oxígeno se disocia y se adsorbe sobre el Pt con alta densidad electrónica que reacciona con los hidrocarbonylos y produce CO₂ [30]. Este hecho es corroborado en el estudio por TPD (Fig. 3.9-3.12), en los que a partir de 300 °C se

detecta CO₂ de forma simultánea a H₂, debido a la reacción de los grupos OH⁻ con el CO adsorbido y la consiguiente producción de H₂.

Existe concordancia entre la distribución de Pt en la superficie del catalizador y la fuerza ácida de los soportes, por lo que el catalizador **PtMgA**, con menor acidez y menor fuerza ácida (Tabla 3.6) es el que presenta menor dispersión de Pt y, por tanto, mayor tamaño de partícula (Tabla 3.7), a pesar de tener elevada superficie específica.

En cuanto a la reducibilidad de las especies PtO_x, cabe destacar que existe cierta relación con la fuerza ácida de los soportes empleados (Fig. 3.8); tanto es así que, en el catalizador **PtMgA**, preparado a partir del soporte con menor fuerza ácida (**MgA**), es en el que se produce mayor desplazamiento de los dos picos de reducción hacia inferiores temperaturas (Fig. 3.8), facilitando la reducción y activación del catalizador.

El perfil de desorción a temperatura programada de CO está relacionado con la acidez de los soportes. El catalizador **PtMgA** preparado a partir del soporte menos ácido de los seleccionados, es el que presenta un pico de desorción de CO a baja temperatura más ensanchado (Fig. 3.9); esto indica que pueden existir diferentes picos de desorción que contribuyen a esa señal asociados con la adsorción de CO de forma lineal y multienlazado, lo que justifica la heterogeneidad de los centros de adsorción. Este comportamiento está en concordancia con los bajos valores de dispersión de la fase metálica del catalizador **PtMgA** y, por tanto, el mayor tamaño de las partículas de platino en las que aumenta la proporción de adsorción de CO enlazado en forma puente sobre el Pt. El perfil de desorción de CO₂ de este catalizador es otro fenómeno diferenciador con respecto a los otros catalizadores, puesto que el CO₂ sólo presenta un máximo de desorción a 500 °C, coincidente con el máximo de desorción de H₂. Los perfiles de desorción a temperatura programada ponen de manifiesto que, en torno a 200 °C, se produce la desorción de CO de mayor intensidad, lo cual indica que, por un lado, se ha quimisorbido el CO sobre los catalizadores estudiados, y, por otro, que a temperaturas superiores está favorecida la desorción, lo cual afecta de manera directa a la conversión de CO, y por tanto de la actividad, sufriendo un descenso.

El efecto catalítico positivo que aporta MgO a la Al₂O₃, puede observarse en el catalizador **PtMgA** con respecto al catalizador **PtAc**, que se manifiesta por el menor valor de T₁₀ (Fig. 3.33) y T₅₀ (Fig. 3.36), que indican que el catalizador **PtMgA** es más activo que el catalizador **PtAc**. La energía de activación aparente para la oxidación de CO (Fig. 3.38) con el catalizador **PtMgA**, es otro indicador de la mayor actividad de este catalizador (56,8 kJ/mol) frente al catalizador **PtAc** (79,9 kJ/mol). Por lo que respecta a la selectividad a la oxidación de CO, el catalizador **PtMgA** muestra ser altamente selectivo puesto que no existe selectividad a H₂O como muestra la Fig. 3.32 y la selectividad a CO₂ a T₁₀ (Fig. 3.35) y a T₅₀ (Fig. 3.37) es prácticamente total.

El soporte **SiA**, en el que la composición en peso es 20% de SiO_2 y 80% de Al_2O_3 , se ha seleccionado para analizar el comportamiento en reacción por su mayor acidez (Tabla 3.6.) y su elevada superficie específica (Tabla 3.3) con respecto al soporte compuesto fundamentalmente de Al_2O_3 (**Ac**). Otras características de este soporte son la mejora en la reducibilidad de las especies PtO_x con respecto al catalizador **PtAc**, a temperaturas próximas al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.8) y elevada dispersión metálica, próxima a la del catalizador **PtAc** (Tabla 3.7). Los resultados, en cuanto a conversión de CO, son inferiores a los del resto de los catalizadores. El catalizador **PtSiA** requiere valores de temperatura superiores para T_{10} (Fig. 3.33) y T_{50} (Fig. 3.36), por lo que la actividad catalítica es significativamente inferior (Fig. 3.34). Por lo que respecta a la selectividad, a T_{10} y a T_{50} muestra selectividad a CO_2 total. No presenta selectividad a agua. En cuanto a la energía de activación, el catalizador **PtSiA** es el que requiere menor energía.

Otro de los soportes seleccionados ha sido el **LaA** con 3% en peso de La_2O_3 en Al_2O_3 , con objeto de estabilizar la dispersión del Pt y variar la acidez superficial; aunque, normalmente, la adición de La_2O_3 sobre la alúmina se realiza con objeto de retardar la transformación de la γ - Al_2O_3 en α - Al_2O_3 , y la sinterización asociada cuando se trabaja a altas temperaturas [31], lo cual influye de manera positiva en la estabilización del área específica de la alúmina [32-35].

La presencia de La_2O_3 facilita la reducibilidad del catalizador [35], (Fig. 3.8), debido, en parte, al mayor grado de dispersión de las partículas metálicas (Tabla 3.7), ya que actúa como estabilizador en la distribución de las partículas metálicas y con ello al menor tamaño de los cristales [33]. El La_2O_3 aporta un mayor número de sitios de nucleación de las partículas metálicas durante la preparación del catalizador **PtLaA**, de ahí la mejora de dispersión de las partículas metálicas, siendo el catalizador **PtLaA** el que presenta mayor dispersión metálica (85,9%), puesto que evita la coalescencia de las partículas metálicas por su efecto estabilizador [36]. Algunos autores afirman que el La_2O_3 no modifica el mecanismo de reacción, pero aumenta la concentración de sitios catalíticamente activos en la superficie del catalizador [33], sin embargo, en función de nuestros resultados, se observa que la presencia de La_2O_3 facilita la adsorción de CO formando carbonatos bidentados de elevada reactividad.

En bibliografía se presentan ensayos que podrían justificar nuestros resultados, en los que se analizan los calores iniciales de adsorción de NH_3 sobre Al_2O_3 , comparado con La_2O_3 - Al_2O_3 , con medidas de microcalorimetría de adsorción de NH_3 [32]. Cabe decir que, los ensayos tomados de referencia se han realizado sobre un soporte de alúmina modificado con un contenido de un 10% de La_2O_3 , medidos a 150 °C. Los resultados muestran que, a bajos niveles de cubrimiento de NH_3 (<50 $\mu\text{mol/g}$), el calor inicial de adsorción sobre la Al_2O_3 tiene un valor de 125 kJ/mol frente a 103 kJ/mol que muestra el $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En este sentido, la disminución de los calores de adsorción está directamente relacionada con la disminución de acidez. El La_2O_3 disminuye el calor de adsorción de CO y, por tanto, aumenta la reactividad. La

temperatura T_{10} (Fig. 3.33) y T_{50} (Fig. 3.37) con el catalizador **PtLaA** son inferiores a las del catalizador **PtAc**, así como la actividad catalítica es superior (Fig. 3.34). Este comportamiento también se observa en el valor de energía de activación aparente (Fig. 3.39).

Los resultados de los ensayos de TPD de CO, muestran que el pico de baja temperatura (250 °C), corresponde al CO quimisorbido de forma lineal, y la desorción a alta temperatura (385 °C) corresponde al CO quimisorbido en forma puente [37, 38], o que ha sido quimisorbido en sitios más inaccesibles de forma ordenada y más empaquetada, por lo que necesita mayor temperatura para ser liberado [37, 39]. Afirmación que se confirma con los espectros de FTIR sobre los catalizadores **PtAc** (Fig. 3.18) y **PtLaA** (Fig. 3.20) realizados en este trabajo. Analizando los perfiles de TPD de las diferentes especies obtenidas, se observa que en el catalizador **PtLaA** comienza la desorción de CO a temperatura inferior (125 °C), mostrando un máximo de amplitud considerable (235 °C-265 °C), lo cual indica que con mayor facilidad puede extraer oxígeno de las especies oxigenadas del soporte para producir CO₂ a menor temperatura, como se detecta en el primer máximo de desorción de CO₂ (Fig. 3.12). Este efecto puede favorecer la conversión de CO en el catalizador **PtLaA** a temperaturas inferiores, sin que tenga que activarse la desorción de CO para dejar centros superficiales libres en los que se adsorba el O₂ de fase gas que reaccione para formar CO₂. Por otro lado, el notable aumento de desorción de CO₂ en el primer pico (235 °C) con el catalizador **PtLaA** con respecto al catalizador **PtAc** (275 °C) podría estar relacionado con la diferente adsorción de CO que se produce en uno y otro catalizador. La acidez del soporte (Tabla 3.6) influye en la adsorción de CO, manifestándose en la formación de diferentes especies en la superficie del catalizador. Como muestran los espectros de FTIR en los catalizadores **PtAc** y **PtLaA** (Fig. 3.13-3.14), la adsorción de CO se realiza fundamentalmente en forma lineal sobre el Pt, aunque existe una pequeña participación de la forma puenteada. En presencia de un óxido básico, como es el caso de La₂O₃, se forman especies carbonatadas, concretamente carbonatos bidentados (Fig. 3.14). Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por Martin y col. [40] que estudia la movilidad de oxígeno superficial en diferentes óxidos utilizados como soporte y la correlaciona con la acidez de los soportes, mostrando que los óxidos más ácidos prácticamente no presentan movilidad de oxígeno. Por tanto, sobre el catalizador **PtLaA**, cuyo soporte presenta menor acidez que el catalizador **PtAc**, la formación de carbonatos bidentados está favorecida. La presencia de los grupos OH⁻ del soporte, además de cuantificarlos por medidas de acidez, se detectan en los espectros de FTIR realizados a los catalizadores **PtAc** y **PtLaA** (Fig. 3.13-3.14). La intensidad de las bandas de absorción en la región 3800-3500 cm⁻¹, correspondiente a la tensión de vibración del enlace del grupo OH⁻ en la superficie del soporte, es significativamente superior en el catalizador **PtAc**.

La señal de CO₂ durante el TPD, con los catalizadores **PtLaA**, **PtAc** y **PtSiA** en los que previamente se ha quimisorbido CO, muestra tres picos de desorción, a diferencia de un único pico en el catalizador **PtMgA**. El CO adsorbido en la superficie metálica reacciona a elevada

temperatura con los grupos OH⁻ vecinos del soporte produciendo CO₂. La diferencia del perfil de desorción de H₂ y CO₂ de los catalizadores **PtAc** (Fig. 3.9) y **PtSiA** (Fig. 3.11), con respecto al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.12), radica en que el catalizador **PtAc** requiere unos minutos en el periodo isoterma para concluir las desorciones; este efecto está relacionado con la mayor fortaleza de los grupos OH⁻ en el soporte **Ac** y **SiA**, siendo más fácil la reacción de los grupos OH⁻ del soporte **LaA** con el CO quimisorbido. No obstante, a temperatura inferior a 300 °C, la desorción de CO₂ es debida a la reacción del CO adsorbido en la superficie del catalizador con el oxígeno de especies oxigenadas del soporte. La señal de CO₂ se detecta con mayor intensidad en el catalizador **PtLaA**, lo cual se puede relacionar con la mayor movilidad del oxígeno en el La₂O₃ presente en el soporte **LaA**.

Los resultados de FTIR muestran que, con el catalizador **PtLaA**, la banda de absorción del carbonilo lineal sobre el Pt superficial se sitúa a inferiores números de onda (2060 cm⁻¹) respecto al catalizador **PtAc** (2080 cm⁻¹) (Fig. 3.13-3.14). El tamaño de partícula metálica y la dispersión metálica es determinante de la interacción de la molécula de CO adsorbida en forma lineal sobre el Pt. La adsorción de CO a 2060 cm⁻¹ podría corresponder con la adsorción en los bordes y esquinas de la partícula de Pt, mientras que la adsorción de CO a 2080 cm⁻¹ indica que tiene lugar en mayor proporción en las caras del cristal de Pt [22, 41]. Sin embargo, para los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, la diferencia de dispersión y tamaño de partícula es mínima, por lo que la adsorción de CO a diferentes números de onda puede estar relacionada con distintos estados de oxidación del platino. En este sentido, la banda de absorción del CO sobre el Pt en forma lineal a 2080 cm⁻¹ se corresponde a Pt^{δ+} con δ < 1, mientras que la absorción a 2060 cm⁻¹ se realiza sobre Pt⁰ [42].

Del estudio de quimisorción y posterior TPD con moléculas marcadas isotópicamente (Fig. 3.24-3.27), se observa que el oxígeno del soporte participa activamente reaccionando con el C¹⁶O quimisorbido para producir C¹⁶O₂. Por otro lado, a baja temperatura, puede reaccionar ¹⁸O quimisorbido de forma disociativa sobre la superficie del catalizador con el CO de fase gas, que ha sido quimisorbido para producir la especie C¹⁸O¹⁶O. Con el catalizador **PtAc**, la intensidad de desorción de las especies C¹⁸O¹⁶O y C¹⁸O₂ presenta una relación superior con respecto a CO₂ desorbido que para el catalizador **PtLaA**. Esta diferencia puede ser debida a que la reacción del oxígeno del soporte con el CO adsorbido en el catalizador **PtAc** es más difícil de activar, teniendo que calentarse a temperaturas superiores para obtener conversiones similares de CO a CO₂.

Relacionando los TPD obtenidos con los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, con los resultados de conversión de CO, se podría explicar la elevada conversión (99,6%) de CO del catalizador **PtLaA** (Fig. 3.31), que se mantiene constante en un amplio intervalo de temperaturas (165 °C-255 °C), por el ensanchamiento que presenta el máximo de desorción de CO entre 235 °C y 265 °C (Fig. 3.12), retrasado a temperaturas superiores, con respecto al pico menos ensanchado que

muestra el catalizador **PtAc** a 225 °C (Fig. 3.9). A la vista de estos resultados, el CO permanece adsorbido en un rango de temperaturas mayor, siendo más reactivo.

En cuanto a los resultados de actividad catalítica y selectividad, el catalizador **PtLaA** es el que presenta la T_{10} inferior y la mayor actividad catalítica, siendo la selectividad a CO_2 a bajas temperaturas (T_{10}) prácticamente total. A T_{50} , la selectividad a CO_2 se mantiene en valores próximos al 100%, sin presentar selectividad a H_2O . Por lo que respecta a la energía de activación, éste presenta un valor intermedio.

En resumen, se ha puesto de manifiesto la gran influencia sobre la actividad y selectividad en la oxidación de CO del soporte empleado. Por lo que respecta a los catalizadores **PtAc**, **PtMgA** y **PtSiA**, la oxidación de CO se lleva a cabo mediante el mecanismo de reacción Langmuir-Hinshelwood sobre el mismo tipo de centros, donde el O_2 y el CO compiten en la adsorción. A baja temperatura, la superficie se cubre completamente de CO y es necesario aumentar la temperatura para que comience a desorberse el CO y deje centros libre para la adsorción disociativa de oxígeno. A baja temperatura, la oxidación de CO está limitada por la adsorción de O_2 . A medida que aumenta la temperatura, se activa la reacción con los grupos OH^- contribuyendo a la oxidación del CO adsorbido, de forma similar al catalizador **PtLaA**.

El catalizador soportado sobre **LaA** muestra un comportamiento marcadamente diferente al modificar el mecanismo de reacción. El CO no solamente se adsorbe sobre los centros activos de Pt, sino que además se adsorbe sobre el La_2O_3 formando carbonatos bidentados que presentan elevada reactividad a baja temperatura. El aumento de la temperatura produce la desorción de parte del CO adsorbido sobre el Pt, favoreciéndose la adsorción de oxígeno para dar lugar a la formación de CO_2 , a la vez que activa la reacción de oxidación con los grupos OH^- superficiales dando lugar a CO_2 e H_2 .

3.5 BIBLIOGRAFÍA

1. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, 57- 4 (1985) 603.
2. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
3. M. Bettman, R. E. Chase, k. Otto, W. H. Weber, *J. Catal.*, 117 (1989) 447-454.
4. M. T. Tiernan, O. E. Finlayson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 19 (1998) 23-35.
5. S. Damyanova, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003) 135-150.
6. F. Domínguez, E. Choren, J. Sánchez, G. Arteaga, *Ciencia*, 13 (2005) 103-112.
7. P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson, *J. Catal.*, 188 (1999) 300-310.
8. V. Matolín, I. Matolinova, F. Sutara, K. Veltruska, *Surf. Sci.*, 566-568 (2004) 1093-1096.
9. R. K. Herz, D. F. Mc Cready *J. Catal.*, 81 (1983) 358-368.
10. R. F. Hicks, Q. Yen, A. T. Bell, *J. Catal.*, 89 (1984) 498-510.
11. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* 222 (2004) 32-40.
12. B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 89, 1-2 (2003) 1-6.
13. A. A. Davydov, "Infrared spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides". John Wiley & Sons, Canadá, 1984, ISBN 047191813X.
14. B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, 126 (1983) 307.
15. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Mayura, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 85 (6), 1451 (1989).
16. A. Laachir, V. Pericón, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. Cl. Lavalley, J. Fallah, L. Hilaire, F. Normand, E. Q. G. N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(10) (1991) 1601.
17. A. Fujimori, *Phys. Rev. B*, 27(7) (1983) 3992.
18. R. G. Greenler, K. D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, *Surf. Sci.*, 152,153 (1985) 338-345.
19. P. Hollomg, *Surf. Sci. Rep.*, 16 (1992) 51.
20. Y. Barshad, X. Zhou, E. Gulari, *J. Catal.*, 94 (1985) 128-141.
21. R. F. Willis, A. A. Lucas, G. D. Mahan, Elsevier, D. A. King, D.P. Woodruff 2 (1983) 159.
22. R. Barth, R. Pitchai, R. L. Anderson, X. E. Verkios, *J. Catal.*, 116 (1989) 61-70.
23. T.A. Dorling, R. L. Moss, *J. Catal.*, 7 (1967) 378.
24. M.j. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.*, 171 (1997) 93-105.
25. D. H. Kim, M. S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 27-38.

26. Y. Choi, H. G. Stenger, J. Power Sources, 129, 2, (2004) 246-254.
27. E. J. Bissett, S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, Chem. Eng., 60 (2005) 4709-4721.
28. S. H. Cho, J. S. Park, S. H. Choi, S. H. Kim, J. Power Sources, 156 (2006) 260-266.
29. J. G. E. Cohn, US Patent, 3216782.
30. C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, Appl. Catal. A: Gen., 232 (2002) 159-168.
31. S. Matsuda, A. Kato, M. Mizumoto, H. Yamashta: Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, 1984, Verlag Chemie, Weinheim, Dechema, vol. IV.
32. H. Zou, X. Ge, J. Shen, Thermochemica Acta, 397 (2003) 81-86.
33. N. R. E. Radwan, Appl. Catal. A: Gen., 257 (2004) 177-191.
34. A. vazquez, T. Lopez, R. gomez, X. Bokhimi, J. Molecular Catal. A: Chem. 167 (2001) 91-99.
35. G. D. Angel, C. Guzman, A. Bonilla, G. Torres, J. M. Padilla, Materials Lett., 59 (2005) 499-502.
36. M. Ferrandon, E. Björnbom, J. Catal., 200, 148-159 (2001).
37. R. J. Mukerji, A. S. Bolina, W. A. Brown, Surf. Sci., 527 (2003) 198-208.
38. V. H. Sandoval, C. E. Gigoló, Appl. Catal. A: Gen., 148 (1996) 81-96.
39. V. Nehasil, I. Stara, V. Matolin, Surf. Sci., 331-333 (1995) 105-109.
40. D. Martin, D. Duprez, J. Phys. Chem., 1996, 100, 9429-9438.
41. D. A. G. Aranda, M. Schmal, J. Catal., 171, 398-405 (1997).
42. C.U.Segre, N.E. Leyarouska, W.M. Lavender, P.W. Plag, A.S. King, A.J. Kropf, B.A. Bunker, K.M. Kemmer, P. Dutter, R.S. Duran, J. Kaduk, "CP521, Synchrotron Radiation Instrumentation: 11th U.S. National Conference", P. Pianetta, American Institute of Physics, New York, 2000.

Capítulo 4. Influencia de la adición de óxido de cerio

4.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	119
4.2	CARACTERIZACIÓN	119
4.2.1	ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	119
4.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	120
4.2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	121
4.2.4	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	125
4.2.5	MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN	126
4.2.6	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	127
4.2.7	INFRAROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	130
4.2.8	ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE.....	143
4.3	ENSAYOS CATALITICOS	148
4.3.1	INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN.....	148
4.3.2	INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD.....	151
4.3.3	ESTUDIO COMPARATIVO.....	152
4.4	RESUMEN Y VALORACIÓN.....	157
4.5	BIBLIOGRAFÍA.....	164

Capítulo 4.
Influencia de la adición de óxido de cerio

El efecto promotor del óxido de cerio se atribuye al aumento de la dispersión metálica y al efecto estabilizador del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, además de que se considera un compuesto químicamente activo que aporta movilidad de oxígeno en presencia de gases de naturaleza reductora por su capacidad de formación y/o reoxidación de vacantes de oxígeno. Otra característica del óxido de cerio es que afecta a las propiedades catalíticas debido la influencia en la interacción metal/soporte en los catalizadores de Pt soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

La adsorción de oxígeno es un aspecto determinante en la reacción de oxidación selectiva de CO, como se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior. La adsorción de CO en catalizadores de Pt se suele realizar de manera competitiva sobre los mismos centros de Pt, como también ha quedado demostrado.

En este capítulo se presentan los resultados del efecto promotor del óxido de cerio sobre la actividad catalítica y selectividad debido a la movilidad de oxígeno superficial con una nueva serie de catalizadores preparados (**PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**), homólogos, en cuanto al soporte, a la serie anterior presentada en el Capítulo 3.

4.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

La síntesis de los catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**, se llevó a cabo mediante dos impregnaciones en disolución consecutivas (Apartado 2.2.1). En primer lugar se impregna la sal precursora del óxido de cerio, se seca y se calcina, y a continuación se realiza la impregnación de la sal precursora del Pt, con posterior secado y calcinación.

4.2 CARACTERIZACIÓN

En este apartado se muestran los resultados de caracterización obtenidos con los catalizadores mediante: análisis químico, análisis textural, análisis estructural, propiedades redox y propiedades superficiales.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

Se ha determinado el contenido en Pt mediante ICP-AES, según el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.2.1. Los valores obtenidos son próximos al nominal (1%) en todos los casos (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Contenido en Pt de los catalizadores medido por ICP-AES.

Muestra	Contenido Pt (%)
PtCeAc	0,91
PtCeMgA	0,90
PtCeSiA	0,94
PtCeLaA	0,81

4.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

El estudio textural de los catalizadores se ha llevado a cabo por medio del análisis de sus isotermas de adsorción-desorción de N₂. La forma de las curvas de los catalizadores corresponde a la de las isotermas tipo IV (Fig. 4.1) de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller. Los resultados muestran que las isotermas son de tipo IV que presenta bucle de histéresis, e indican la presencia de estructura mesoporosa. Las formas de los bucles de histéresis son diferentes para los catalizadores preparados [2] y coinciden con las de los catalizadores sin promover con óxido de cerio (Fig. 3.2): tipo H1 para el catalizador **PtCeAc** y **PtCeLaA**, tipo H3 para el catalizador **PtCeMgA** y mezcla de tipo H3 y H4 para el catalizador **PtCeSiA**. Los tipos H3 y H4 están asociados a poros laminares [3].

Se observa que el catalizador **PtCeSiA** es el que presenta mayor superficie específica (277,5 m²/g), seguido por el catalizador **PtCeLaA**, mientras que los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA** muestran un área significativamente inferior (Tabla 4.2). Comparando el área específica de estos catalizadores (Tabla 4.2), con respecto a la de los soportes (Tabla 3.2), se produce una disminución acusada en la superficie específica. La pérdida de superficie específica puede superar el 70% en el caso del catalizador **PtCeMgA**; el descenso también es significativo en los catalizadores **PtCeSiA**, **PtCeAc** y **PtLaA**. Cabe destacar que el d_{poro} de los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** se mantiene constante con respecto a los catalizadores sin promover; sin embargo, el d_{poro} del catalizador **PtCeMgA** disminuye a la mitad.

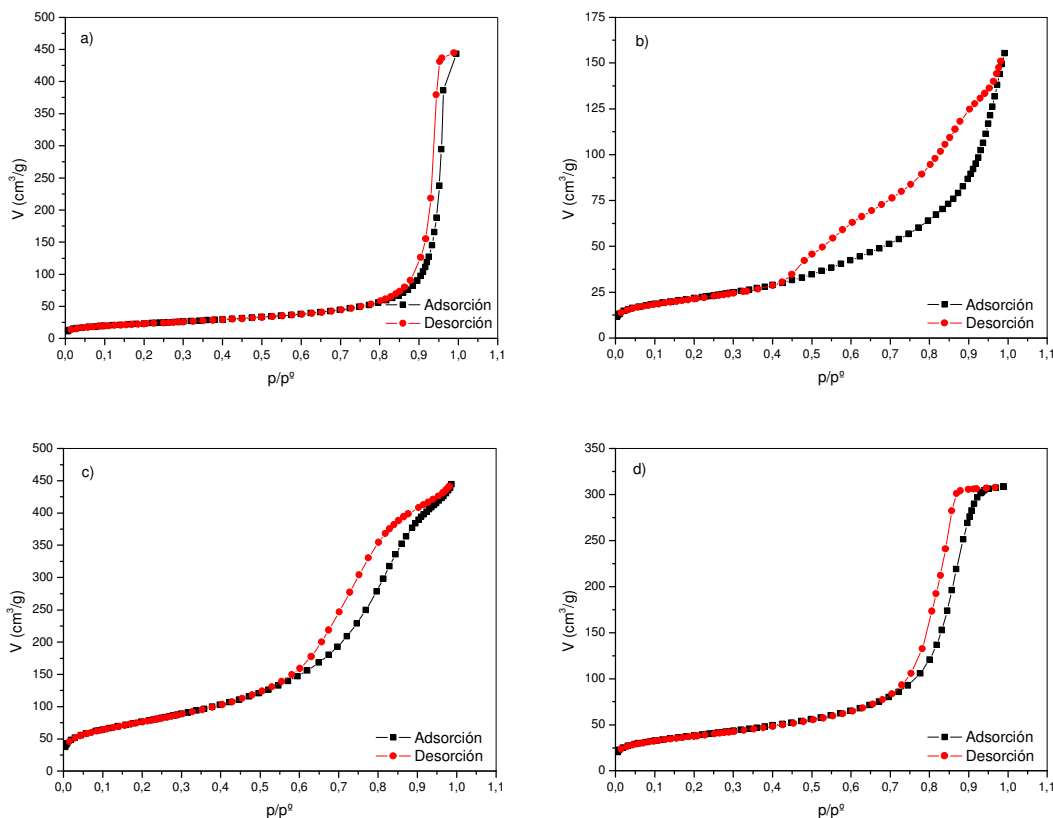


Fig. 4.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Catalizadores a) **PtCeAc**, b) **PtCeMgA**, c) **PtCeSiA** y d) **PtCeLaA**.

Tabla 4.2. Parámetros texturales de los catalizadores.

Muestra	Área BET (m^2/g)	d_{poro} (nm)	V_{poro} (cm^3/g)
PtCeAc	81,7	22,3	0,687
PtCeMgA	37,1	4,88	0,215
PtCeSiA	277,5	5,55	0,679
PtCeLaA	135,1	10,1	0,479

4.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.2) se detecta la presencia de dos fases cristalinas de la alúmina $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y CeO_2 , de estructura tipo fluorita. Las principales líneas de difracción y fichas identificativas según la base de datos JCPDS se recogen en la Tabla 4.3.

En el difractograma del catalizador **PtCeAc**, las líneas de difracción asignables al platino (líneas punteadas-Ficha 75-1059), podrían estar enmascaradas con las líneas de la alúmina y el CeO_2 , puesto que la línea principal del CeO_2 y del PtO_2 son muy próximas ($2\theta = 28,5$ y 28 , respectivamente). Es necesario considerar que se está trabajando en el límite de detección del

equipo (1%), y que resulta difícil la discriminación para tamaños de diámetro cristalino inferior a 5 nm.

Comparando con los difractogramas del soporte **Ac** y del catalizador **PtAc** (Fig. 3.9), se observa que, en el catalizador **PtCeAc**, se detecta el óxido de cerio estequiométrico y el interesante en reacción sería uno no estequiométrico (CeO_{2-x}), responsable de la movilidad de oxígeno. Las bandas más representativas de las fases identificadas obtenidas experimentalmente se ajustan, sin observar desplazamiento significativo, con las fases teóricas (Tabla 4.3).

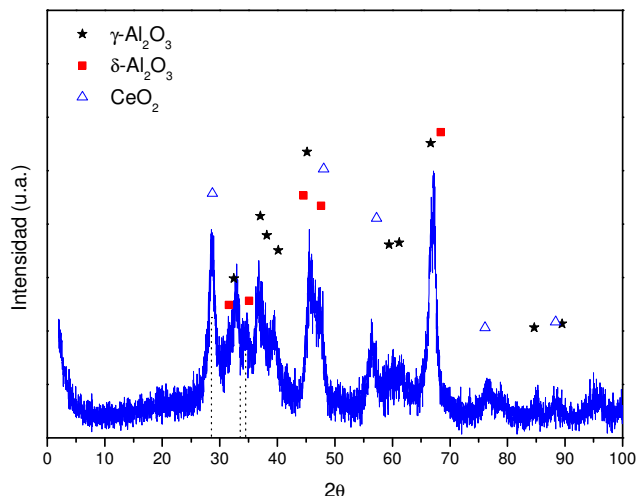


Fig. 4.2. Difractograma de rayos X del catalizador **PtCeAc**.

El difractograma de rayos X del catalizador **PtCeMgA** presenta combinación de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el compuesto MgAl_2O_4 , sin detectarse compuestos de cerio (Fig. 4.3). Se puede observar con respecto a los difractogramas del soporte **MgA** y del catalizador **PtMgA** (Fig. 3.10), que, al adicionar el óxido de cerio al soporte, existe un desplazamiento de las bandas de mayor intensidad hacia mayores ángulos de difracción, coincidiendo así con las bandas características de la γ -alúmina y de un aluminato de magnesio (Tabla 4.3). Este fenómeno puede ser debido a que el óxido de cerio ha modificado la estructura. No se observan las líneas características de CeO_2 , como ocurre en medidas realizadas por Benecildo y col. [4] para cantidades de CeO_2 inferiores al 6% en peso. Tampoco se detectan las líneas principales del platino (líneas punteadas).

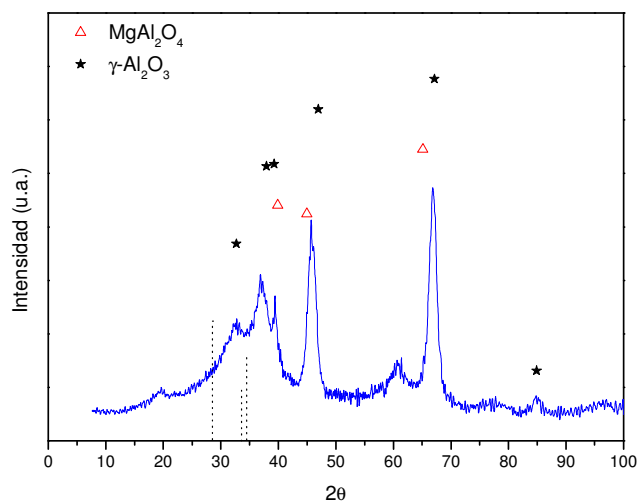


Fig. 4.3. Difractograma de rayos X del catalizador **PtCeMgA**.

En la Fig. 4.4. se muestra el difractograma del catalizador **PtCeSiA**. Se observa que el perfil de DRX es similar a los que presentan el soporte **SiA** y el catalizador **PtSiA** (Fig. 3.5), aunque la intensidad de las bandas disminuye de forma importante para el catalizador impregnado con Pt, con respecto al soporte, y aún más para el catalizador promovido con óxido de cerio. No obstante, la anchura media de los dos picos principales no se modifica, por lo que la disminución de la intensidad de las bandas se descarta que sea atribuido a pérdida de cristalinidad, sino más bien puede ser debido al modo diferente de realizar la medida. Se aprecian líneas de difracción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de un aluminato de silicio ($\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$). No se observan las líneas características de platino (líneas punteadas).

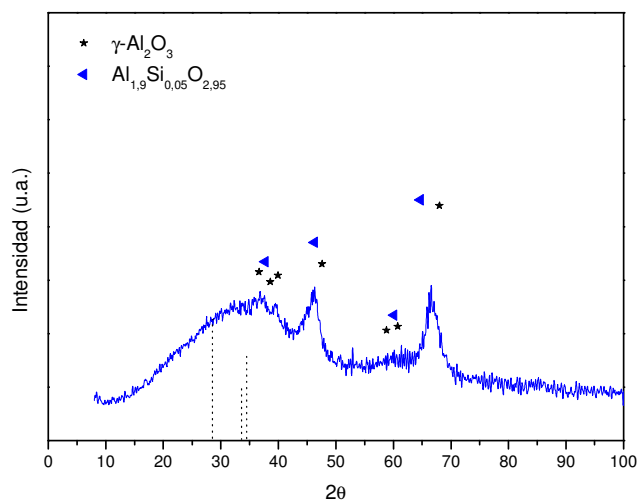


Fig. 4.4. Difractograma de rayos X del catalizador **PtCeSiA**.

El difractograma de rayos X del catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.5) muestra que las bandas de mayor intensidad corresponden a la γ - Al_2O_3 . No se detectan las líneas de compuestos de lantano. La adición de óxido de cerio no ha modificado la estructura con respecto al soporte **LaA** y al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.6). Una vez más no se observan las líneas características de platino (líneas punteadas).

El desplazamiento de cada banda experimental para una fase determinada es inferior a 0,5% y, por tanto, existe concordancia de las líneas de difracción experimentales con las teóricas que se identifican (Tabla 4.3).

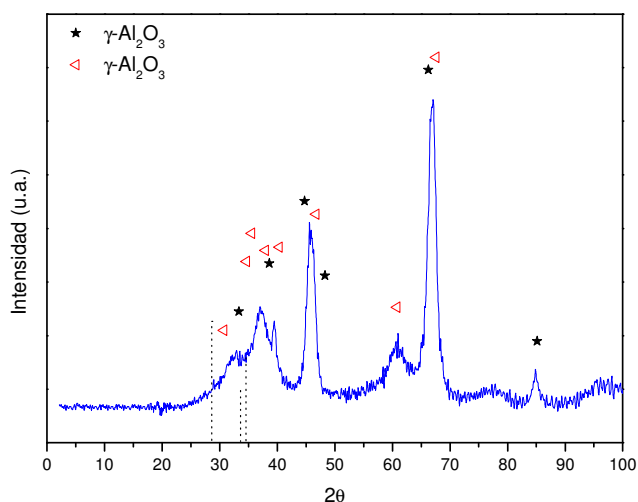


Fig. 4.5. Difractograma de rayos X del catalizador **PtCeLaA**.

Cabe destacar que en el único catalizador que se detecta la presencia de óxido de cerio es en el **PtCeAc**, y que en el catalizador **PtCeMgA** la adición de óxido de cerio parece haber provocado un desplazamiento de las líneas de mayor intensidad hasta hacer coincidir las líneas principales con las de la alúmina y las de un aluminato de magnesio, a diferencia de lo que ocurre en el soporte y en el catalizador sin promover.

Tabla 4.3. Resultados de DRX de los catalizadores.

Muestra	Fases	Líneas de difracción teóricas	Líneas de difracción experimentales	Desplazamiento $2\theta_{(t-e)}$	Ficha JCPDS
PtCeAc	γ - Al_2O_3	67,3100/45,870/46,543	67,3100/45,679/46,951	0,08/0,26/-0,4	47-1308
	δ - Al_2O_3	67,3100/45,121/36,917	67,3100/45,466/36,871	0/-0,3/0,21	47-1770
	CeO_2	28,5100/47,585/56,380	28,5100/47,473/56,458	0/0,06/-0,06	34-394
PtCeMgA	γ - Al_2O_3	67,3100/45,870/46,543	66,8100/46,787/46,177	0,52/0,14/0,38	47-1308
	MgAl_2O_4	36,8100/65,294/44,478	36,9100/65,251/44,978	-0,07/-0,05/0,38	21-1152
PtCeSiA	γ - Al_2O_3	67,3100/45,870/46,543	67,385/47,7100/46,795	0,04/0,06/-0,16	47-1308
	$\text{Al}_{1,9}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{2,95}$	66,2100/46,143/37,435	66,296/46,3100/37,694	0/-0,2/-0,2	37-1483
PtCeLaA	γ - Al_2O_3	67,3100/45,870/46,543	67,1100/45,664/46,356	0,28/0,22/0,24	47-1308
	γ - Al_2O_3	67,3100/46,155/37,936	67,1100/45,040/37,040	0,22/	48-367

4.2.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Los experimentos de reducción a temperatura programada se han llevado a cabo según el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.2.5.

Se detectan dos picos de reducción (Fig. 4.6.a). El catalizador **PtCeAc** es el que necesita mayor temperatura para reducir las especies de PtO_x , -reduciendo la mayor cantidad de las especies a 210 °C y las que interaccionan fuertemente con el soporte a 340 °C-. Este comportamiento se detecta igualmente en los catalizadores **PtCeSiA** y **PtCeMgA**, para los que las temperaturas de reducción son 166 °C y 320 °C, y 155 °C y 250 °C, respectivamente. El catalizador **PtCeLaA** muestra 3 picos, siendo el de mayor temperatura (570 °C) el de menor intensidad. La reducción a 570 °C corresponde a la reducción de CeO_2 que no interacciona con la alúmina. A esta temperatura se produce la reducción del óxido cerio por eliminación de los aniones O^{2-} , y suele llevarse a cabo a 600 °C para formar Ce_2O_3 [5]. La reducción a 320 °C se debe a la reducción de las especies de PtO_x que interaccionan con el soporte, produciéndose a 165 °C la reducción principal de las especies PtO_x .

La presencia de platino promueve la reducción del óxido de cerio, que se lleva a cabo a temperatura inferior; a su vez, la reducción de platino en presencia de cerio también se produce a temperatura inferior, como se observa en los ensayos realizados por A.C.S.F. y col. [5]. En este sentido, la presencia de cerio promueve la reducción del Pt y la reducción del óxido de cerio es también promovida por la presencia de Pt [1, 4, 6]. Cabe destacar que el consumo de hidrógeno a ambas temperaturas es superior al correspondiente a la reducción del platino, puesto que el hidrógeno se consume en la reducción del PtO_x y del CeO_2 [1].

La temperatura de reducción de las especies de platino parece estar relacionada con la fuerza ácida de los soportes a partir de los cuales se han preparado los catalizadores. El soporte **Ac** es el que muestra mayor fuerza ácida (Fig. 3.7), y es el catalizador **PtCeAc** el que requiere una mayor temperatura para la reducción de ambas especies. La fuerza ácida de los soportes sigue el siguiente orden **Ac>LaA>SiA>MgA**, que coincide con el orden de reducibilidad obtenido.

El óxido de cerio se dispersa en la superficie de la alúmina debido al fuerte enlace Ce-Al-O, provocando diferente interacción del Pt sobre la alúmina [4]. La disminución de la temperatura de reducción del CeO_2 en los catalizadores de Pt soportado en CeO_2/Al_2O_3 está originada, de un lado, por la transferencia electrónica entre átomos Ce y Pt, y/o de otro, por la formación de oxiclورو ($Ce^{+3}OCl$) o hydroxicloruros ($Ce^{+3}(OH)_2Cl$) formados por transformación de la sal precursora de Pt, puesto que una temperatura de calcinación de 500 °C puede no ser suficiente para descomponer esos compuestos. La asimetría que muestran algunos picos de reducción, y que es más destacada en el catalizador **PtCeMgA**, puede atribuirse a la presencia de diferentes especies que pueden coexistir, y que se pueden estar reduciendo al mismo tiempo.

En las muestras reducidas a 500 °C, el estado de oxidación de la mayor parte del cerio es Ce^{+3} y las partículas de Pt altamente dispersas sobre CeO_2/Al_2O_3 podrían favorecer el *spill-over* de H_2 en el soporte para reducir el CeO_2 y/o la formación de $Ce(OH)_3$ en la superficie, las cuales son estables en condiciones de reducción [4-5]. Este hecho podría explicar el elevado consumo de H_2 en las muestras **PtCeLaA** y **PtCeAc**. En el difractograma de rayos X del catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.2) se observa la presencia de CeO_2 , lo cual podría justificar la existencia del *spill-over* de H_2 .

Por lo general, al promover con óxido de cerio ha mejorado la reducibilidad de las especies PtO_x , puesto que se ha producido una disminución de la temperatura a la que se consume el hidrógeno en estos catalizadores comparado con los catalizadores sin promover (Fig. 4.6.b), debido a que se establece interacción preferencial entre el Pt y el cerio debilitando la interacción del Pt con la Al_2O_3 [7]. La presencia de óxido de cerio disminuye el calor de adsorción, lo que indica que el platino se reduce a inferior temperatura y, por tanto, es más reactivo.

A la vista de estos resultados, se observa la existencia de diferentes especies de platino que se reducen a diferente temperatura en función del tamaño o de la interacción con el soporte. Se elige la temperatura de 500 °C, para reducir los catalizadores, puesto que a esta temperatura se considera que el platino de las diferentes especies presente en las muestras se encuentra reducido.

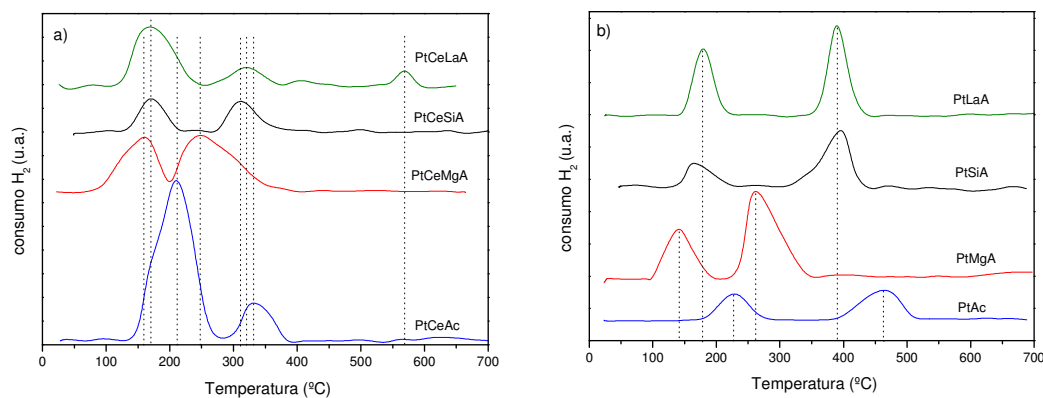


Fig. 4.6. Ensayo de reducción a temperatura programada. a) Catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA**, **PtCeLaA**, b) Catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA**, **PtLaA**.

4.2.5 MEDIDAS DE LA DISPERSIÓN METÁLICA POR QUIMISORCIÓN

Los resultados de dispersión (D) y de tamaño medio de partícula de Pt calculado por la técnica de quimisorción por pulsos (d_{Quim}) se presentan en la Tabla 4.4.

El efecto del óxido de cerio en los catalizadores es significativo en cuanto se observa que la dispersión metálica aumenta ligeramente en todos los catalizadores respecto a su homónimo de la serie anterior (Tabla 3.7). El catalizador **PtCeLaA** es el que muestra mayor dispersión (92,7%), seguido del catalizador **PtCeAc** con 90,8% (9,4% superior al catalizador sin óxido de cerio) y **PtCeSiA** con 90,3%. En el catalizador **PtCeMgA** es en el que el Pt se encuentra menos disperso (52,4%), habiéndose producido un aumento de la dispersión del 12% con respecto al catalizador **PtMgA**. La incorporación de óxido de cerio produce la generación de núcleos o gérmenes de cristalización, lo cual se traduce en un aumento de la dispersión metálica, resultados que están en consonancia con otros autores [5].

Tabla 4.4. Datos obtenidos en la quimisorción de H_2 por pulsos a 25 °C de los catalizadores.

Catalizador	H_2 quimisorbido ($\mu\text{mol/g}$)	Centros activos superficiales ($\mu\text{mol}_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{cat}}$)	D (%)	d_{Quim} (nm)
PtCeAc	21,2	42,4	90,8	1,24
PtCeMgA	12,1	24,1	52,4	2,16
PtCeSiA	15,6	43,4	90,3	1,25
PtCeLaA	19,2	38,5	92,7	1,22

4.2.6 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La técnica de desorción a temperatura programada se utiliza sobre los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** tras la adsorción de CO a 25 °C con el procedimiento expuesto en el Apartado 2.2.2.4.

En la Fig. 4.7 se representa el perfil de las especies desorbidas formadas a partir de la adsorción de CO en función de la temperatura de 25 °C a 500 °C (a) y en función del tiempo en el periodo isoterma a 500 °C (b), que se lleva a cabo con el catalizador **PtCeAc**. Se observa la desorción de CO en un amplio rango de temperatura -desde 150 °C hasta 500 °C- con la contribución de tres picos, lo que indica que la adsorción de CO se realiza en tres tipos de centros de diferente naturaleza. En el periodo isoterma, transcurridos 8 min, existe otro máximo de desorción de CO. En el catalizador **PtCeAc** está favorecida la adsorción de CO en un amplio rango de temperatura (150-500 °C).

Se registra un pico de desorción de CO_2 a partir de los 250 °C, que alcanza un máximo a los 475 °C, y muestra un “hombro” a los 8 min en el periodo isoterma, lo que indica la contribución de otro pico de desorción. Cabe destacar que la intensidad de desorción de CO_2 es significativa frente a la intensidad de desorción de CO. La desorción de CO_2 podría ser debida, bien a la reacción de dos carbonilos lineales adsorbidos en centros superficiales adyacentes, o bien, a la reacción superficial de un carbonilo lineal adsorbido con un oxígeno procedente del soporte. En concreto, podría deberse a la reducción del óxido de cerio en atmósfera reductora [1], que es conocido por su capacidad de movilidad de O_2 [5-6] y por sus propiedades redox.

La desorción de H_2 no se detecta hasta que comienza el periodo isoterma, mostrando un máximo transcurridos 10 min a 500 °C. El H_2 se genera a partir de los grupos OH^- superficiales de la alúmina, que en el catalizador **PtCeAc** tiene lugar a partir de 500 °C. El óxido de cerio dificulta la reacción de los grupos OH^- con los carbonilos adsorbidos para formar H_2 y CO_2 . Este efecto es debido, probablemente, a la elevada dispersión del óxido de cerio sobre la alúmina por la fuerte interacción del enlace Ce-Al-O [4], y que se evidencia por la alta dispersión del platino.

La desorción de H_2O procedente de la reacción de los grupos OH^- con el H_2 que se desorbe, se registra a partir de 10 min del periodo isoterma coincidiendo con la desorción de H_2 .

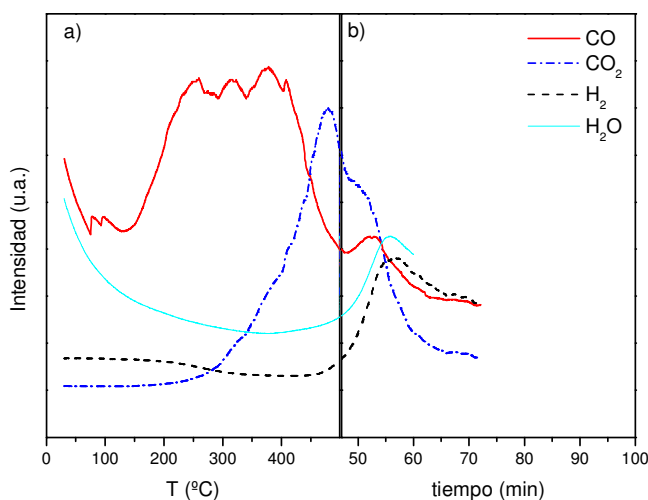


Fig. 4.7. Perfiles de TPD de CO , CO_2 e H_2 obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C sobre el catalizador **PtCeAc**

En el catalizador **PtCeLaA**, la desorción de CO (Fig. 4.8) comienza a temperatura inferior a 90 °C, con una pequeña contribución a 110 °C, para alcanzar el primer máximo y de mayor intensidad a 250 °C, mostrando otro máximo a los 500 °C. En el catalizador **PtCeLaA**, el máximo más representativo en la desorción de CO se produce a 250 °C, y se detecta la presencia de tres tipos de centros en los que se adsorbe el CO .

La desorción de CO_2 en el catalizador **PtCeLaA** se registra a partir de 250 °C, que muestra un hombro a los 325 °C y un máximo a los 390 °C, para desorberse en mayor medida transcurridos 8 min a 500 °C. La ligera desorción de CO_2 , que se lleva a cabo entre 250 °C y 450 °C, se debe a la reacción del carbonilo adsorbido de forma lineal con el oxígeno que intercambia el óxido de cerio.

El H_2 comienza a detectarse a los 400 °C, para alcanzar el máximo transcurridos 8 min del periodo isoterma, coincidiendo con el máximo de mayor relevancia de desorción de CO_2 , lo

cual indica que a esta temperatura está favorecida la reacción del carbonilo lineal adsorbido con los grupos OH⁻ superficiales de la alúmina para producir H₂ y CO₂.

Se detecta una ligera desorción de H₂O transcurridos 10 min del periodo isoterma.

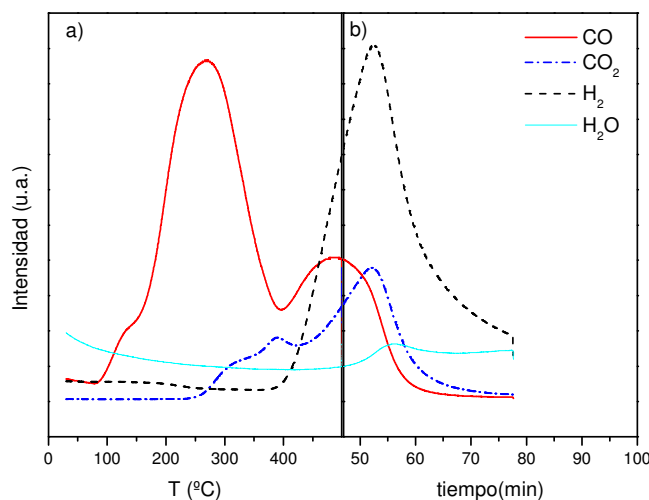


Fig. 4.8. Perfiles de TPD de CO, CO₂ e H₂ obtenidos tras la adsorción de CO a 25 °C sobre el catalizador **PtCeLaA**.

A la vista de estos resultados se observa que, en ausencia de O₂ en fase gas, el CO adsorbido en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** puede reaccionar con el oxígeno del soporte, pero de diferente modo en ambos catalizadores. En el catalizador **PtCeAc**, la participación del oxígeno del CeO₂ adicionado es más evidente por la elevada producción de CO₂ detectado en el perfil de TPD (Fig. 4.7), comparado con el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.8). Este hecho puede estar relacionado con la diferencia de acidez de los soportes empleados (**Ac** y **LaA**) en la preparación de ambos catalizadores. El soporte **Ac**, con mayor acidez (Tabla 3.6), y por tanto mayor concentración de grupos OH⁻ superficiales, interacciona más fuertemente con el CeO₂, lo que facilita la reoxidación del cerio a elevada temperatura y el intercambio de O₂ disponible para reaccionar con CO y producir CO₂. En el catalizador **PtCeLaA**, a elevada temperatura se observa una significativa contribución de los grupos OH⁻ para producir de forma simultánea H₂ y CO₂, a diferencia del catalizador **PtCeAc**, en el que la desorción de H₂ muestra menor intensidad.

Comparando los catalizadores promovidos con los que no contienen óxido de cerio, se observa que en el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.7) está favorecida la adsorción de CO en un mayor rango de temperatura al que tiene lugar en el catalizador **PtAc** (Fig. 3.9). A diferencia de lo que ocurre con el catalizador **PtAc**, con el catalizador **PtCeAc**, el CO₂ y el H₂ proceden de especies diferentes, puesto que no existe coincidencia en los máximos de desorción.

El H₂ se genera a partir de los grupos OH⁻ superficiales de la alúmina, que en el catalizador **PtCeAc** tiene lugar a temperatura superior a la que tiene lugar en el catalizador **PtAc**, fenómeno que también se observa en el catalizador **PtCeLaA** con respecto al **PtLaA**. Este hecho pone de manifiesto que la adición de óxido de cerio dificulta la reacción de los grupos OH⁻ superficiales de la alúmina entre sí y de éstos con los carbonilos adsorbidos.

En el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.8), a diferencia de lo que ocurre en el catalizador en ausencia de cerio, **PtLaA** (Fig. 3.12), se produce un desplazamiento del máximo más representativo de la desorción de CO hacia temperatura superior. Sin embargo, la desorción comienza a una temperatura inferior, como se detecta con el pequeño “hombro”; por tanto el óxido de cerio parece favorecer la adsorción de CO en un rango mayor de temperatura.

La desorción de CO₂ en el catalizador **PtCeLaA** se registra a temperatura superior comparado con el catalizador **PtLaA**, y la suave desorción de CO₂, que se lleva a cabo entre 250 °C y 450 °C, es inferior a la que registra el catalizador **PtLaA**, lo cual indica que el óxido de cerio en el catalizador **PtCeLaA** dificulta la formación de CO₂.

Por lo general, el efecto del óxido de cerio ha favorecido la adsorción de CO en un mayor rango de temperaturas, como muestra la desorción de CO, y ha provocado el desplazamiento hacia temperaturas mayores de la desorción de CO₂ e H₂. El catalizador **PtCeLaA** muestra perfiles diferentes de desorción de las especies CO, CO₂ e H₂ con respecto al catalizador **PtCeAc**, y más parecidos a los del catalizador **PtLaA**. Por tanto, la influencia del óxido de cerio en el catalizador **PtCeAc** es más significativa que en el catalizador **PtCeLaA**.

4.2.7 INFRAROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Se ha obtenido el espectro FTIR de catalizadores en tres tipos de ensayos, como se expone en el Apartado 2.2.2.8.

a) Adsorción de CO a cubrimiento total

Se presentan los espectros obtenidos a 25 °C en la región 1500-4000 cm⁻¹, en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA**, para analizar la forma de adsorción de CO a cubrimiento total en la superficie del catalizador y la presencia de los grupos OH⁻ existentes en el soporte.

El catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.9), en el que se ha quimisorbido CO, muestra la aparición de la banda de absorción a 2080 cm⁻¹, correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO). La banda de absorción a 1840 cm⁻¹ correspondiente al enlace puente, es prácticamente imperceptible, lo que indica que la mayor parte de los enlaces son de tipo lineal, debido a la elevada dispersión de las partículas de Pt debido al efecto promotor del óxido de cerio [5-8]. La interacción entre el Pt y el óxido de cerio da lugar a una distribución más

uniforme de las partículas de Pt y el menor tamaño de éstas, indicando la existencia de mayor número de centros activos en bordes y esquinas.

Los grupos hidroxilo de la alúmina presentan las bandas de absorción entre 3500 y 3800 cm^{-1} .

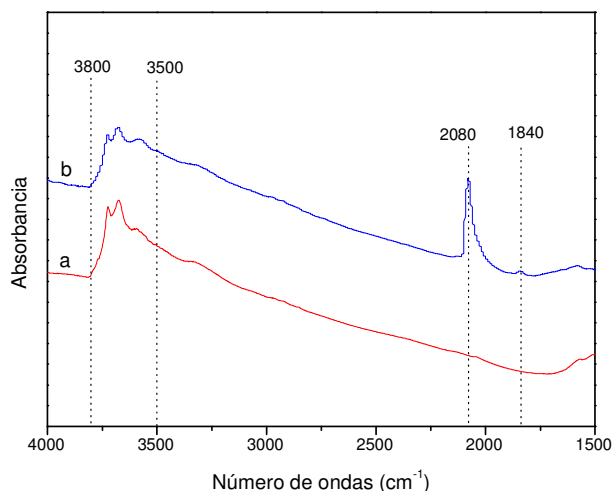


Fig. 4.9. Espectros FTIR obtenidos sobre el catalizador **PtCeAc**, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a 25 °C (b).

Los espectros FTIR en el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.10) muestran la presencia de la banda de absorción a 2070 cm^{-1} , correspondiente a la molécula de CO adsorbida de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO), detectándose de forma débil la banda correspondiente a la absorción debida al enlace puente de la molécula de CO sobre dos átomos de Pt, lo cual revela la elevada dispersión de las partículas de Pt (Tabla 4.4) [1].

Tras la adsorción de CO, aparece además la banda de absorción de 1580 cm^{-1} correspondiente a especies de formiatos que se forman sobre los grupos OH [9].

Las bandas de absorción a 2040 y 2060 cm^{-1} corresponden a CO_2 en fase gas [10]; aparecen tanto en la muestra reducida como en la muestra recubierta, por lo que este CO_2 puede proceder del ambiente.

En la región espectral 3500-3800 cm^{-1} , se observan las bandas de absorción características de los grupos OH⁻ del soporte.

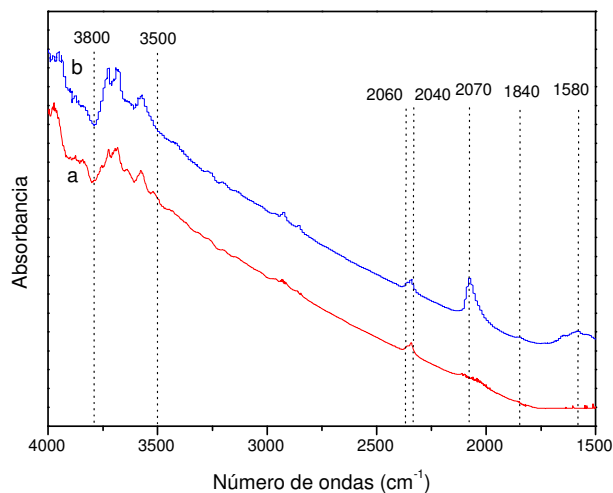


Fig. 4.10. Espectros FTIR obtenidos sobre el catalizador **PtCeLaA**, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a 25 °C (b).

La presencia de formiatos en el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.10) a diferencia del catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.9), podría estar relacionada con la diferencia que se observa en el perfil de TPD de estos catalizadores (Fig. 4.7 y Fig. 4.8). Se aprecia diferente morfología en el perfil de desorción de las especies CO, CO₂ e H₂, que puede estar relacionada con las diferentes especies entre las que se establece diferente interacción entre el óxido de cerio y la alúmina con el catalizador **PtCeAc** y el catalizador **PtCeLaA**.

La banda de absorción del carbonilo en forma lineal sobre el Pt, en el catalizador **PtCeLaA**, se ha desplazado a números de onda superiores con respecto al catalizador **PtLaA**, lo cual indica que se ha fortalecido el enlace C-O, y, por tanto, se debilita la interacción Pt-CO. Sin embargo, este comportamiento no se detecta en el catalizador **PtCeAc**.

En los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** se detecta de forma débil la adsorción del carbonilo en forma puente, debido al aumento en la dispersión de las partículas de Pt en los catalizadores promovidos con respecto a los no promovidos **PtAc** (Fig. 3.14) y **PtLaA** (Fig. 3.15). Otra modificación debida al óxido de cerio en el catalizador **PtCeLaA**, es la adsorción del CO sobre los grupos hidroxilos formando especies formiato y la ausencia de especies carbonato bidentado sobre el La₂O₃. Este fenómeno puede ser debido a que el óxido de cerio encapsule el La₂O₃ y evite la formación de carbonatos bidentados. En el catalizador **PtCeAc**, la adición de óxido de cerio no ha provocado significativas modificaciones en las especies superficiales, puesto que la adsorción de CO se realiza del mismo modo que en el catalizador **PtAc** (Fig. 3.13).

b) Adsorción de CO en cubrimientos sucesivos

Se presentan los espectros de FTIR en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** para diferentes cubrimientos sucesivos de CO, llevados a cabo a 25 °C en la región 1500-2500 cm^{-1} .

Los espectros de FTIR correspondientes al catalizador **PtCeAc** a diferentes cubrimientos de CO se muestran en la Fig. 4.11.

Se observa la banda de absorción a 2080 cm^{-1} , correspondiente a la molécula de CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO), y la banda de tensión a 1840 cm^{-1} , debida al enlace puente la molécula de CO sobre dos átomos de Pt. Se detecta que la sucesiva adsorción de CO para diferentes cubrimientos crecientes de CO, sobre la muestra de catalizador, no provoca variación apreciable en la intensidad del enlace lineal (Tabla 4.5), por lo que podría pensarse que a partir del primer cubrimiento se ha alcanzado la monocapa. Para los diferentes cubrimientos, tampoco se produce desplazamiento a diferentes números de onda de las bandas de absorción de CO, lo que significa estabilidad de la vibración en la molécula de CO sin alterarse el enlace Pt-CO, no existiendo interacción dipolo-dipolo.

La banda de absorción de 1580 cm^{-1} está presente en los espectros de la muestra reducida, antes de estar puesta en contacto con el CO, por lo que no se considera.

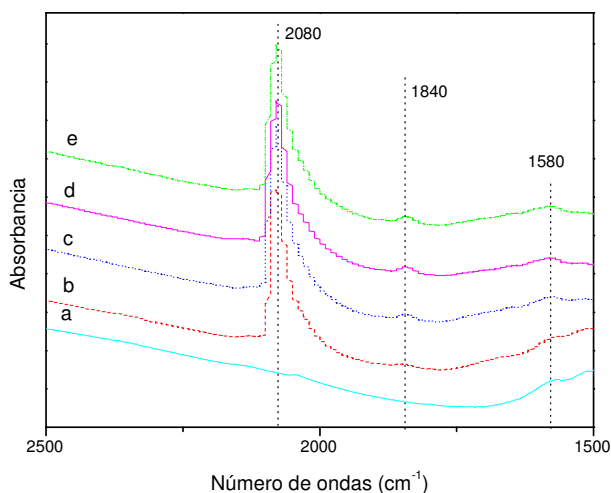


Fig. 4.11. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtCeAc** a 25 °C después de cubrimientos sucesivos de CO; a) s.r.; b) $\theta=0,22$; c) $\theta=1,5$; d) $\theta=3,7$; e) $\theta=6,8$.

Tabla 4.5. Absorbancia de **PtCeAc** para cubrimientos sucesivos de CO.

Ensayo	θ	Intensidad Pt-CO (u.a.)
b	0,22	0,519
c	1,5	0,556
d	3,7	0,500
e	6,8	0,521

Los espectros obtenidos en la región $1500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ sobre la muestra **PtCeLaA** a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestran en la Fig. 4.12, después de varios tratamientos de cubrimiento con CO como se recoge en la Tabla 4.6.

Se observa la banda de absorción a 2070 cm^{-1} , correspondiente a la molécula de CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt (Pt-CO), y la banda de absorción a 1840 cm^{-1} , debida al enlace puente la molécula de CO sobre dos átomos de Pt. La sucesiva adsorción de CO para diferentes cubrimientos crecientes de CO sobre la muestra de catalizador, no provoca desplazamiento en las bandas de absorción a 2070 y 1840 cm^{-1} . Este comportamiento justifica la característica estabilizadora del óxido de cerio sin que se modifique el enlace Pt-CO.

La intensidad de la absorbancia para el enlace lineal se ve ligeramente aumentada al elevar el cubrimiento de CO, pasando de $0,244$ u.a., para valores inferiores o iguales a la monocapa, a $0,275$ u.a. para un cubrimiento superior (Tabla 4.6)

La banda de absorción de CO a 1580 cm^{-1} , y que no está presente en la muestra reducida sin previa adsorción de CO, se atribuye a la adsorción de CO sobre los grupos OH formando especies formiato.

Las bandas de tensión a 2340 y 2370 cm^{-1} corresponden a CO_2 en fase gas [10]; aparecen tanto en la muestra reducida sin ningún cubrimiento como en las muestras recubiertas, sin cambio aparente en la intensidad de la banda de absorbancia; este CO_2 puede proceder del ambiente.

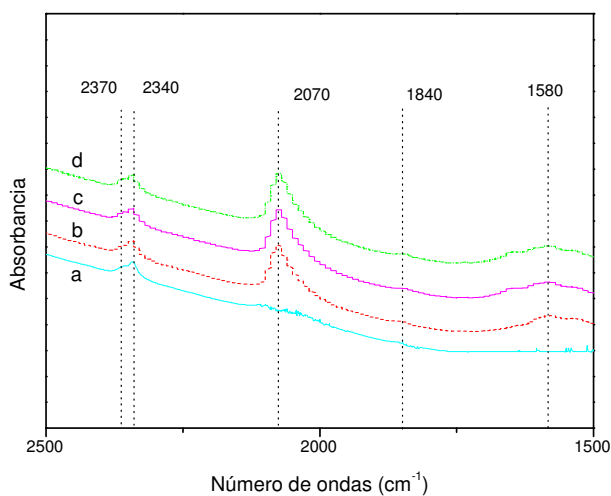


Fig. 4.12. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtCeLaA** a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ después de cubrimientos sucesivos de CO; a) s.r.; b) $\theta=0,3$; c) $\theta=0,7$; d) $\theta=2,2$

Tabla 4.6. Absorbancia de **PtCeLaA** para cubrimientos sucesivos de CO.

Ensayo	θ	Intensidad Pt-CO (u.a.)
b	0,3	0,244
b	0,7	0,249
d	2,2	0,275

Comparando la intensidad de absorbancia del catalizador **PtCeAc** (Tabla 4.5) con la del catalizador **PtCeLaA** (Tabla 4.6), se observa que con **PtCeLaA** es aproximadamente la mitad a cambio de la formación de otra banda de absorción a 1580 cm^{-1} .

El óxido de cerio ha modificado la relación intensidad-cubrimiento si se analizan los resultados de los catalizadores promovidos (Tabla 3.8-3.9) con respecto a los que no lo están (Tabla 4.5-4.6). El efecto es más significativo en el catalizador **PtCeAc**, puesto que disminuye la intensidad de la absorción para cubrimientos de CO realizados de forma similar, lo cual podría indicar que la adsorción de CO está desfavorecida en presencia de óxido de cerio a pesar de aumentar éste la dispersión del Pt. Este efecto no es tan notorio con el catalizador **PtCeLaA**, lo cual puede ser debido a la presencia de La_2O_3 , que aporta un efecto estabilizador en la superficie de la alúmina.

Los espectros de FTIR están en consonancia con los perfiles de TPD que muestran los catalizadores **PtCeAc** (Fig. 4.7) y **PtCeLaA** (Fig. 4.8), en los que se observa la diferencia de morfología de la desorción de las especies CO, CO_2 e H_2 con el catalizador **PtCeAc** en comparación con el catalizador **PtAc** (Fig. 3.13), y el catalizador **PtCeLaA** con el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.14).

e) Desorción a diferente temperatura programada

Una vez que se ha superado cubrimiento de CO de la monocapa con los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA**, se someten a desorciones programadas a diferentes temperaturas, siguiendo el procedimiento del Apartado 2.2.2.7. Se registra el espectro FTIR como medidas complementarias con objeto de identificar las especies que se desorben (TPD) con las que quedan adsorbidas (FTIR) a cada temperatura.

En el perfil de TPD obtenido tras calentar el catalizador **PtCeAc** desde 25 °C hasta 125 °C y manteniéndolo a 125 °C durante 10 minutos (Fig. 4.13.I), se observa que la desorción de CO comienza a 115 °C , mostrando el máximo de desorción transcurridos 5 min del periodo isoterma. Se detecta desorción de CO_2 en el periodo isoterma, pero desplazada a tiempo ligeramente superior, sin detectarse desorción de H_2 .

Analizando el espectro de infrarrojo a 25 °C de la muestra recubierta (Fig. 4.14. I.b) y de la muestra tras la desorción a 125 °C (Fig. 4.14.I.c), no se aprecia variación en las bandas de absorción de los grupos hidroxilos, lo que justifica que 125 °C de temperatura no activan la

reacción de los grupos OH, como se observa en el TPD por la ausencia en el registro de especies que contienen hidrógeno. Por tanto, el oxígeno que interviene para oxidar el CO procede del soporte y no de los grupos hidroxilos.

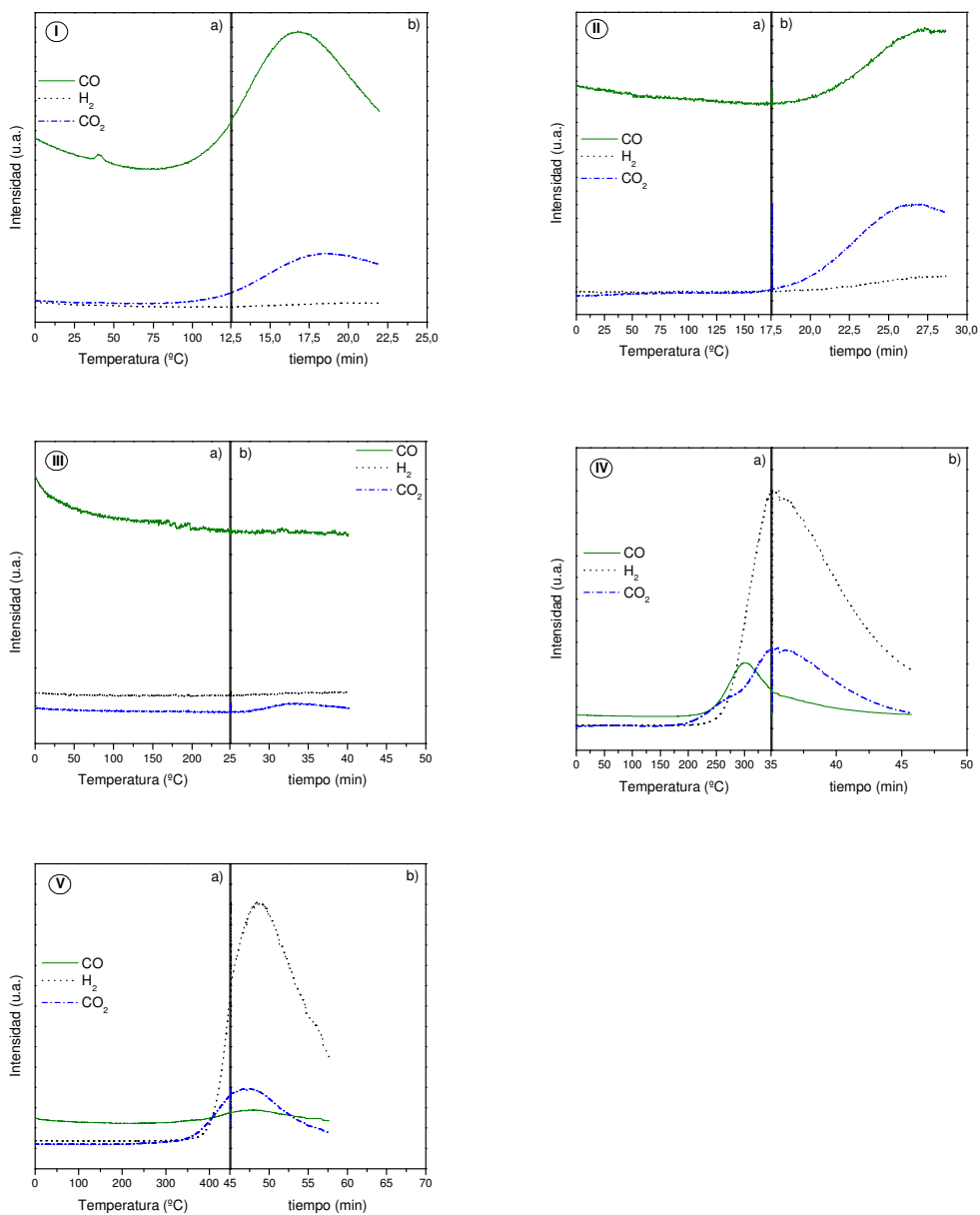


Fig. 4.13. Perfil de TPD para el catalizador **PtCeAc**: a) calentamiento, b) isoterma. A diferentes temperaturas: I) 125 °C, II) 175 °C, III) 250 °C, IV) 350 °C y V) 450 °C.

Los espectros obtenidos en la región $1500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ sobre la muestra **PtCeAc** a 25 °C se muestran en la Fig. 4.14.II, en la que se compara la evolución de la desorción de CO a diferentes temperaturas. Destaca el desplazamiento progresivo de 2080 a 2040 cm^{-1} que experimenta la

banda de absorción de CO de enlace tipo lineal al calentar la muestra, y la desaparición de la banda correspondiente al enlace puente debido a la desorción a temperatura de 125 °C. La disminución de la banda de absorción de CO hacia números de onda inferiores es debida al debilitamiento del enlace de la molécula de CO y, por tanto, el fortalecimiento del enlace Pt-CO, como consecuencia del calentamiento de la muestra y de la disminución del cubrimiento a causa de la desorción [11].

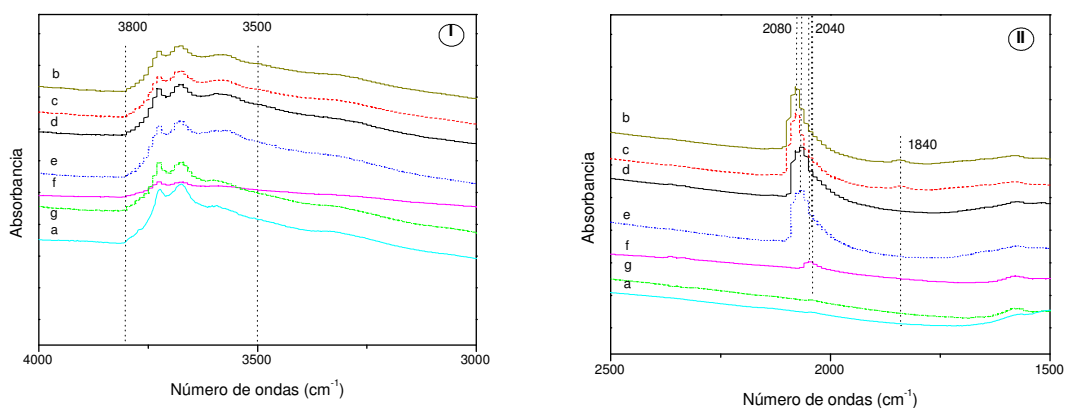


Fig. 4.14. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtCeAc** a 25 °C después de desorciones a temperatura determinada: a) sin recubrimiento, b) totalmente recubierta, c) 125 °C, d) 175 °C, e) 250 °C, f) 350 °C, g) 450 °C. Región espectral: I) 4000 a 3000 cm^{-1} y II) 2500 a 1500 cm^{-1} .

En el catalizador **PtCeAc**, el calentamiento hasta 175 °C provoca la desorción de CO y CO₂ a aproximadamente 8,5 min en el periodo isoterma (Fig. 4.13.II), sin registrarse desorción en el calentamiento hasta 250 °C (Fig. 4.13.III).

El perfil de TPD hasta 350 °C recoge la desorción de CO a 300 °C y la posterior desorción de CO₂ e H₂ de forma simultánea a 350 °C con el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.13.IV), lo cual indica que se ha activado la reacción de los grupos OH⁻ para oxidar el CO lineal adsorbido y producir CO₂ e H₂.

En la Fig. 4.13.V se observa la desorción de CO, CO₂ e H₂ a partir de 350 °C en el calentamiento hasta 450 °C y el periodo isoterma. Cabe destacar que prácticamente todo el CO reacciona para formar CO₂, debido a la suave desorción de CO que se registra. El máximo de CO₂ desorbido y de H₂ coinciden a la misma temperatura, por lo que se forman a partir de los grupos hidroxilo.

El espectro de FTIR no indica variación significativa en las bandas de absorción correspondientes a los grupos hidroxilo (Fig. 4.14.I) hasta que se realiza el TPD a 350 °C, tras el cual se detecta disminución considerable de la intensidad en las bandas (Fig. 4.15.I.f). Los grupos OH⁻ de la superficie del soporte reaccionan y se regeneran, como se observa por la

intensidad que vuelven a alcanzar las bandas con posterioridad al calentamiento a 450 °C (Fig. 4.15.I.g).

La intensidad de la absorbancia de la molécula de CO enlazada de forma lineal sobre el Pt, tras la desorción a 125 °C, 175 °C, 250 °C, no varía significativamente (Tabla 4.7), manteniéndose el valor de 0,42-0,41 u.a., hasta que la desorción se realiza a 350 °C, tras la cual la intensidad de la banda desciende a 0,072 u.a. debido la reacción para formar CO₂, sin llegar a desaparecer totalmente a 450 °C (0,018 u.a.). A 450 °C, no se ha completado la desorción de CO quimisorbido en la muestra, puesto que se detecta en el FTIR realizado con posterioridad.

Tabla 4.7. Absorbancia de **PtCeAc** para desorciones a calentamientos sucesivos

Ensayo	T (°C)	Intensidad Pt-CO (u.a.)
c	125	0,420
d	175	0,411
e	250	0,410
f	350	0,072
g	450	0,018

En el catalizador **PtCeLaA**, la desorción de CO y CO₂ comienzan de forma simultánea y a temperatura inferior a 100 °C, presentando un máximo transcurridos 5 min del periodo isoterma, aunque la intensidad de desorción de CO₂ supera a la de CO (Fig. 4.15.I). Se registra una ligera desorción de H₂.

En el espectro de FTIR en la región de 4000-3000 cm⁻¹ (Fig. 4.16.I), se observa un suave descenso en la intensidad de las bandas de absorción de los grupos hidroxilo, lo cual está relacionado con la activación de estas especies para reaccionar con el CO adsorbido en centros adyacentes y producir CO₂ e H₂.

Los espectros obtenidos en la región 2500-1500 cm⁻¹ sobre la muestra **PtCeLaA** a 25 °C se muestran en la Fig. 4.16.II, en la que se compara la evolución de la desorción de CO a diferentes temperaturas. En primer lugar, hay que destacar el desplazamiento de 2070 a 2060 cm⁻¹ que experimenta la banda de absorción de CO de enlace lineal al calentar la muestra, lo cual se explica por el debilitamiento del enlace C-O. Además, se observa la desaparición de la banda de absorción correspondiente al enlace de CO en forma puente sobre las partículas de Pt, lo que significa que el CO quimisorbido en forma puente es muy inestable, y que 125 °C de temperatura es suficiente para romper ese enlace.

A medida que aumenta la temperatura de desorción, disminuye la intensidad de la absorción de C-O (Tabla 4.8) debido a la disminución del contenido de CO quimisorbido, desapareciendo la banda de absorción de CO de tipo lineal sobre el Pt tras la desorción a 350 °C, lo que representa la total eliminación de CO a esta temperatura. La intensidad de la banda de absorción de CO a 125 °C es coincidente con la intensidad de la muestra con el mayor cubrimiento de CO

(0,28 u.a.), por lo que el CO desorbido y el que reacciona para producir CO₂ es el CO adsorbido en forma puente sobre el platino.

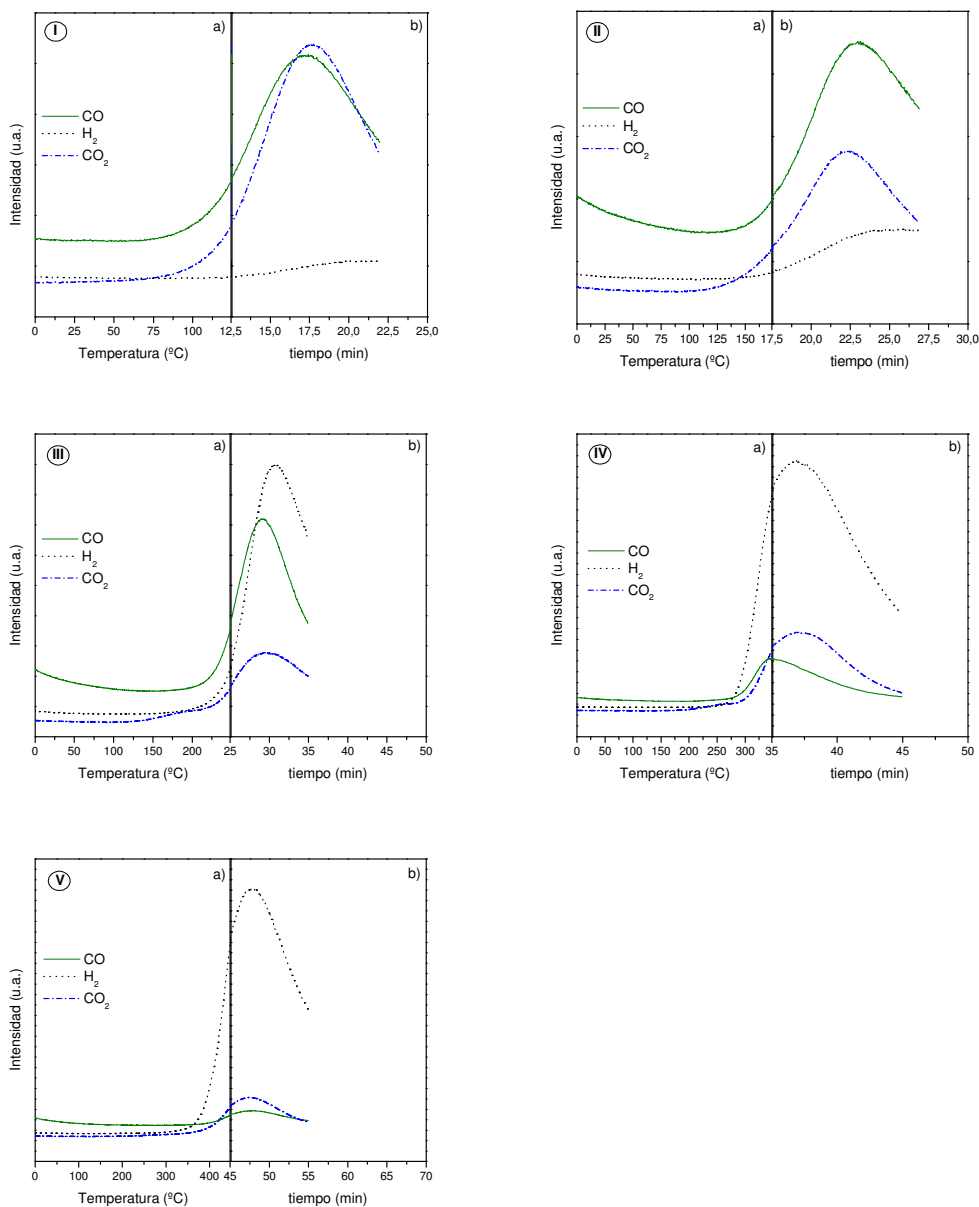


Fig. 4.15. Perfil de TPD para el catalizador **PtCeLaA**: a) calentamiento, b) isoterma. A diferentes temperaturas: I) 125 °C, II) 175 °C, III) 250 °C, IV) 350 °C y V) 450 °C.

El perfil de desorción con el catalizador **PtCeLaA** en el periodo isoterma a 175 °C muestra la desorción de CO, CO₂ e H₂ (Fig. 4.15.II). El máximo de desorción de CO₂ no coincide con el de H₂, lo que indica que parte del CO₂ desorbido procede de la reacción del carbonilo lineal con oxígeno del soporte, y otra parte de la reacción con los grupos hidroxilos. La intensidad de la

banda de absorción del carbonilo lineal descendiendo a 0,17 u.a. (Fig. 4.16.II.d). A esta temperatura, se desorbe el carbonilo lineal, y parte de éste reacciona formando CO_2 , que se detecta de forma simultánea al H_2 .

En el catalizador **PtCeLaA** a $250\text{ }^\circ\text{C}$ se detecta CO , CO_2 e H_2 . A esta temperatura vuelven a estar descentrados los máximos de desorción de CO_2 e H_2 , lo que indica la contribución en la desorción de CO_2 de dos tipos de especies; por un lado, el CO adsorbido que reacciona con el oxígeno del soporte, y por otro, el que reacciona con los grupos OH^- .

La intensidad de la banda de absorción de CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt después de calentar la muestra a $250\text{ }^\circ\text{C}$ descendiendo hasta 0,1 u.a..

A $350\text{ }^\circ\text{C}$ se desorbe de forma simultánea el CO_2 y el H_2 (Fig. 4.15.IV), por lo que el oxígeno que participa en la oxidación de CO procede de los grupos OH^- . A esta temperatura no se recoge en el espectro de FTIR la banda de absorción de CO (Fig. 4.16.II.f), por lo que el CO se considera totalmente desorbido; obteniendo CO_2 que todavía no se ha desorbido, o formado a partir de las especies formiato.

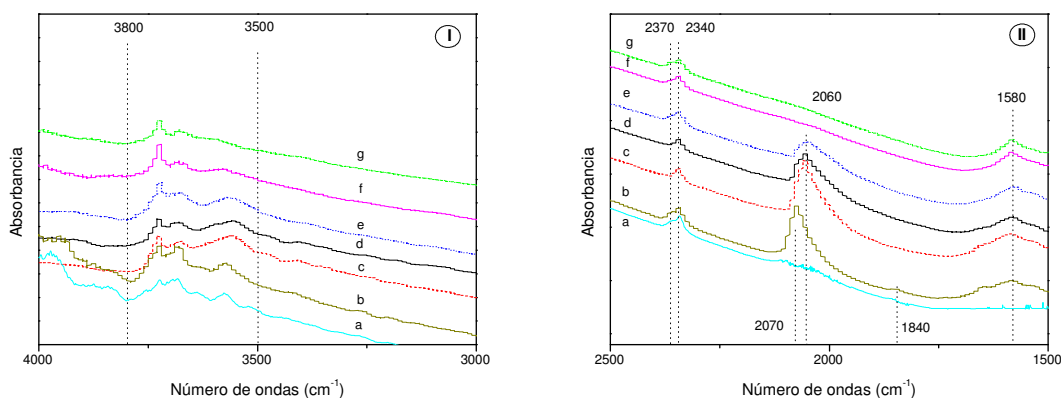


Fig. 4.16. Espectros FTIR obtenidos sobre **PtCeLaA** a $25\text{ }^\circ\text{C}$ después de desorciones a temperatura determinada: a) sin recubrimiento, b) totalmente recubierta, c) $125\text{ }^\circ\text{C}$, d) $175\text{ }^\circ\text{C}$, e) $250\text{ }^\circ\text{C}$, f) $350\text{ }^\circ\text{C}$, g) $450\text{ }^\circ\text{C}$. Región espectral: I) 4000 a 3000 cm^{-1} y II) 2500 a 1500 cm^{-1} .

El TPD realizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ registra suavemente CO , en mayor proporción CO_2 y una significativa señal del H_2 , que puede proceder de la reacción de las especies formiato, que presentan mayor estabilidad térmica, puesto que se observa una ligera disminución de la banda de absorción a 1580 cm^{-1} . La banda de absorción a 1580 cm^{-1} no presenta desplazamientos y la intensidad disminuye suavemente, debido a la estabilidad térmica de las especies formiato formadas en la superficie del catalizador por adsorción de CO sobre grupos OH^- [9] que se lleva a cabo en presencia de óxido de cerio. Por tanto, estos formiatos sólo participan ligeramente a elevada temperatura en la desorción de las especies CO y CO_2 que se registran en los perfiles TPD del catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.15).

Las bandas de tensión a 2340 y 2370 cm^{-1} corresponden a CO_2 en fase gas [10]; aparecen tanto en la muestra reducida sin ningún cubrimiento, como en la muestra recubierta y tienden a desaparecer tras los progresivos calentamientos en los que se realizan las desorciones.

Tabla 4.8. Absorbancia de **PtCeLaA** para desorciones a calentamientos sucesivos.

Ensayo	T (°C)	Intensidad Pt-CO (u.a.)
c	125	0,28
d	175	0,168
e	250	0,106
f	350	-
g	450	-

En este estudio se observa que los grupos hidroxilo del soporte en el catalizador **PtCeLaA** son más activos a inferior temperatura que en el catalizador **PtCeAc**, puesto que se detecta desorción de H_2 en el TPD a 125 °C en el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.15.I), siendo necesario aumentar la temperatura hasta 350 °C en el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.15.IV). Este hecho puede estar relacionado con la menor acidez y fuerza ácida del soporte **LaA** frente al **Ac**, que favorece la reactividad de los grupos OH. Comparando los espectros de FTIR correspondientes a las bandas de absorción de los grupos OH, se observa que la intensidad de absorción disminuye sucesivamente en el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.16.I) frente al catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.14.I), en el que desciende y se regeneran, lo que manifiesta el diferente comportamiento de este tipo de especies.

En el catalizador **PtCeLaA**, la desorción de CO y CO_2 comienza a temperatura inferior que en el catalizador **PtCeAc**, y la intensidad de desorción de CO_2 supera a la de CO, lo que indica que, en ausencia de O_2 en fase gas, se activa a menor temperatura la oxidación del CO adsorbido con el oxígeno del soporte en el catalizador **PtCeLaA**.

A medida que aumenta la temperatura de desorción disminuye la intensidad de la absorción de C-O de tipo lineal sobre el Pt en ambos catalizadores (Tabla 4.7-4.8), debido a la disminución del contenido de CO quimisorbido. No obstante, en el catalizador **PtCeAc**, a 450 °C aún permanece CO quimisorbido, habiéndose desorbido por completo el CO a 350 °C en el catalizador **PtCeLaA**.

La presencia de óxido de cerio ha disminuido la temperatura a la cual se desorbe completamente el CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt en el catalizador **PtCeLaA** con respecto al catalizador **PtLaA** (Tabla 3.11), y en el caso del catalizador **PtCeAc**, a 450 °C permanece menor cantidad de CO adsorbido que en el catalizador **PtAc** (Tabla 3.10). Esto indica que el óxido de cerio disminuye la temperatura a la cual se desorbe el CO.

Se realiza una comparativa de la desorción de CO en los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA** en los diferentes calentamientos (Fig.4.17). Cuando se realiza el

calentamiento hasta 125 °C, se aprecia que comienza la desorción de CO en todos los catalizadores, a partir de los 115 °C (Fig. 4.17.I.a), alcanzándose un máximo de desorción transcurridos 5 min. del periodo isoterma (Fig. 4.17.I.b), tiempo al cual las cuatro muestras presentan un máximo igualmente, aunque el de mayor intensidad tiene lugar en el catalizador **PtAc**.

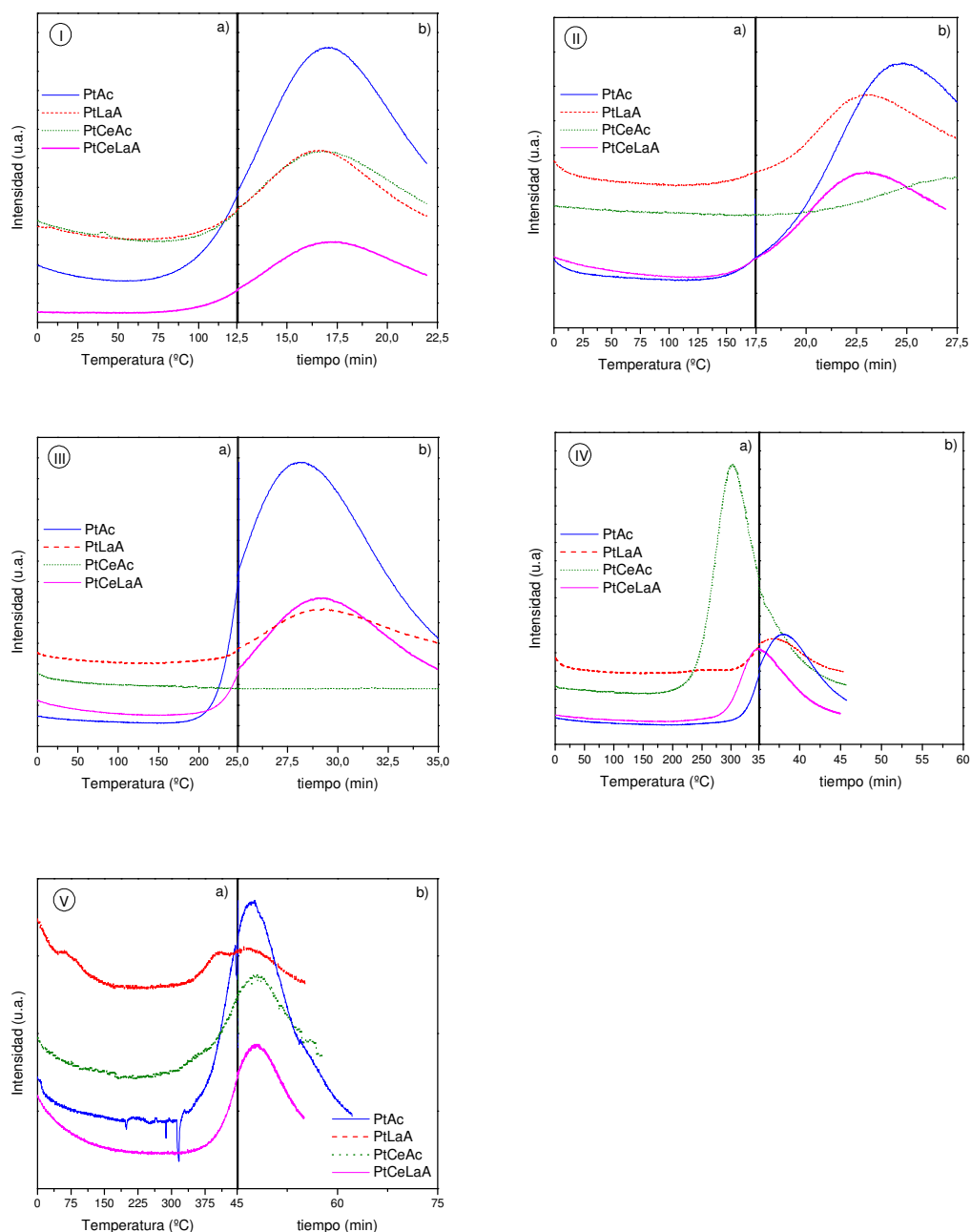


Fig. 4.17. Perfil de TPD para los catalizadores **PtAc**, **PtLaA**, **PtCeAc** y **PtCeLaA**: a) calentamiento; b) isoterma. A diferentes temperaturas: I) 125 °C, II) 175 °C, III) 250 °C, IV) 350 °C y V) 450 °C.

En el calentamiento hasta 175 °C, la desorción de CO se detecta transcurridos 5 min para **PtLaA** y **PtCeLaA**, y 7,5 min para **PtAc**, sin observarse desorción de CO en la muestra **PtCeAc** (Fig. 4.17.II.b). Se observa que con el catalizador **PtCeAc** se retrasa el pico, necesitando mayor tiempo en isoterma con respecto al catalizador **PtAc** sin promover; en cambio, a esta temperatura con el catalizador **PtLaA** y **PtCeLaA**, los picos de desorción de CO tienen lugar de forma simultánea, indicando diferencia del efecto del óxido de cerio en los catalizadores promovidos con óxido de cerio.

Calentando la muestra hasta 250 °C (Fig. 4.17.III), de nuevo se observa que las muestras **PtLaA** y **PtCeLaA** desorben el CO de forma simultánea, y la muestra **PtCeAc** no registra desorción de CO, por lo que el CO está adsorbido con mayor intensidad, provocando el retraso de la desorción de CO.

El carbonilo lineal adsorbido en la fase metálica de la muestra **PtCeAc** requiere un calentamiento más severo (300 °C), para activarse la desorción (Fig. 4.17.IV), temperatura a la cual está prácticamente desorbido todo el CO quimisorbido de forma lineal en las muestras **PtLaA** (Fig. 3.18.II) y **PtCeLaA** (Fig. 4.16.II).

En isoterma, a 450 °C, aún continúa desorbiéndose CO de la muestra **PtAc**, como se observa en la Fig. 4.17.V y también se aprecia en el espectro de FTIR (Fig. 3.18.II).

4.2.8 ANÁLISIS CON MOLÉCULAS MARCADAS ISOTÓPICAMENTE

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos de quimisorción de $C^{16}O$, H_2 y $^{18}O_2$ realizados sobre el catalizador **PtCeLaA** con objeto de analizar el efecto del óxido de cerio con respecto al catalizador **PtLaA**, junto con los perfiles de TPD obtenidos. El procedimiento seguido en la quimisorción está expuesto en el Apartado 2.2.2.6, aunque cabe puntualizar que en primer lugar se realiza la quimisorción de $C^{16}O$, posteriormente se realiza quimisorción sucesiva sobre la misma muestra en el orden H_2 y $C^{16}O$, y finalmente $^{18}O_2$ y $C^{16}O$, desgasificando la muestra entre cada una de las diferentes quimisorciones. A continuación de cada quimisorción se realiza un ensayo de TPD en el que se registran las especies desorbidas.

a) Quimisorción de $C^{16}O$ y quimisorción de H_2

El número de moles de gas adsorbido/gramo de catalizador para formar la monocapa se ha calculado por extrapolación a presión cero de la parte recta de la isoterma.

Se observa que, para alcanzar la monocapa de CO en el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.18), se adsorben $48 \mu\text{molCO/g}_{\text{cat}}$, similar a la capacidad para adsorber H_2 ($41 \mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$). La cantidad de centros superficiales de Pt expuestos en el catalizador **PtCeLaA** se ha calculado considerando una estequiometría de adsorción de $H_{2\text{ad}}:\text{Pt}_s = 1:2$, como resultado de la adsorción disociativa de la molécula de H_2 sobre el Pt, y una estequiometría $\text{CO}_{\text{ad}}:\text{Pt}_s = 1:1,15$, por la

consideración de que un 15% del CO quimisorbido lo hace de forma puenteada. En la adsorción de H₂ se obtiene un valor de 82 $\mu\text{molPt/g}_{\text{cat}}$, y en la adsorción de CO se obtiene un valor de 41,7 $\mu\text{molPt/g}_{\text{cat}}$. La adsorción de H₂ muestra un valor excesivo y superior al obtenido con la técnica de quimisorción por pulsos (Tabla 4.4), puede ser debida al *spill-over* de H₂. El transporte de H₂ a través de la superficie, es un fenómeno que puede tener gran influencia en la catálisis heterogénea. El *spill-over* aporta una nueva perspectiva en las interacciones que pueden ocurrir entre las fases en sistemas catalíticos. El platino ha aumentado su dispersión en presencia de óxido de cerio, aportando mayor relación superficie/volumen, a través de la cual el fenómeno *spill-over* está favorecido [12]. La similitud de resultados indica que, tanto H₂ como CO se adsorben sobre distinto tipo de centros superficiales en el **PtCeLaA** y como ocurre con el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.23).

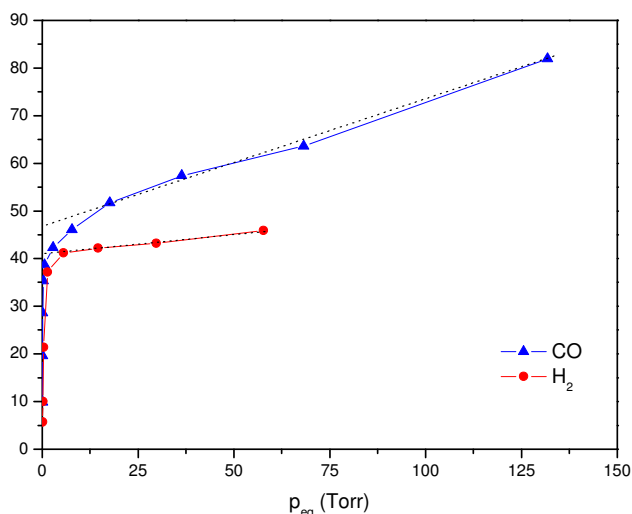


Fig. 4.18. Isoterma de adsorción de CO e H₂, catalizador **PtCeLaA**

b) Desorción térmica programada de la adsorción de C¹⁶O

Los perfiles de TPD de C¹⁶O en el catalizador **PtCeLaA** se muestran en el Apartado 4.2.6, (Fig. 4.8) donde han sido presentados y comentados, y se utilizarán posteriormente para su comparación en este nuevo estudio.

c) Desorción térmica programada de la adsorción de H₂ y de C¹⁶O

El perfil de TPD de H₂ en el catalizador **PtCeLaA** en el que se ha quimisorbido H₂ y C¹⁶O (Fig. 4.19) muestra dos picos. La desorción se detecta a 105 °C, alcanzando el primer máximo a 155 °C, en el que parte del H₂ quimisorbido se desorbe, y otra parte se desorbe en el segundo máximo a partir de 250 °C. Por tanto, entre 155 °C y 400 °C el H₂, permanece adsorbido.

La desorción de $C^{16}O$ comienza de forma simultánea a la de H_2 , aunque el máximo se registra a temperatura ligeramente inferior al H_2 , y la desorción se registra en un amplio rango de temperatura. Cuando la quimisorción de $C^{16}O$ se realiza de forma sucesiva a la quimisorción de H_2 , en el TPD de CO se observa la contribución de tres especies de adsorción (155 °C, 225 °C y 450 °C), que tienen lugar a diferente temperatura con respecto al catalizador **PtCeLaA** sin previa quimisorción de H_2 (110 °C, 250 °C y 500°C); esto significa que la quimisorción de H_2 ha modificado la adsorción de $C^{16}O$, retrasando el comienzo de la desorción de $C^{16}O$ a temperaturas superiores. La adsorción de H_2 ha provocado el descenso de intensidad de desorción de CO, que se desorbía a 250 °C y 500 °C (Fig. 4.8), lo que indica que el H_2 se ha adsorbido en esas especies en las que se adsorbía el CO en ausencia de H_2 . Por tanto, en presencia de H_2 , se quimisorbe menos CO, lo que indica que CO e H_2 compiten por el mismo tipo de centros.

La desorción de H_2 a elevada temperatura comienza a 250 °C, temperatura inferior a la desorción en ausencia de H_2 debida a la reacción de los grupos OH. Es decir, el máximo de desorción de H_2 a alta temperatura, existe la contribución del H_2 quimisorbido y anclado más fuertemente y del que procede de la reacción de los grupos OH. La desorción de $C^{16}O_2$ coincide con el máximo de desorción de H_2 a elevada temperatura, lo que significa que $C^{16}O_2$ e H_2 proceden del mismo tipo de centros, que como se ha comentado con anterioridad corresponde a los grupos OH⁻ de la alúmina. Es destacable que la adsorción de H_2 interfiere en la adsorción de $C^{16}O$, puesto que la desorción de $C^{16}O_2$ sólo empieza a detectarse en un máximo, a diferencia de lo que ocurre con este catalizador cuando se realiza la quimisorción de $C^{16}O$ en la superficie limpia del catalizador. A partir de 425 °C, comienza a detectarse H_2O , pudiendo ser producto de la combinación de grupos OH⁻, registrando una señal similar a la del catalizador **PtLaA**, por lo que el oxígeno que aporta el óxido de cerio no reacciona con el H_2 quimisorbido para producir agua en ausencia de O_2 en fase gas.

Comparando estos resultados con los del catalizador **PtLaA** (Fig. 3.25), se observan diferencias inherentes a la adición de óxido de cerio previa a la de Pt en la preparación del catalizador. Existe la presencia de tres tipos de centros de adsorción de $C^{16}O$ por la contribución al perfil de tres máximos, aunque en el caso del catalizador **PtCeLaA** desplazados a temperaturas inferiores. Este mismo efecto es el que se observa en la desorción de H_2 , que comienza a inferior temperatura para ambos picos. La desorción de $C^{16}O_2$, por el contrario, con el catalizador **PtCeLaA** se retrasa a temperatura superior.

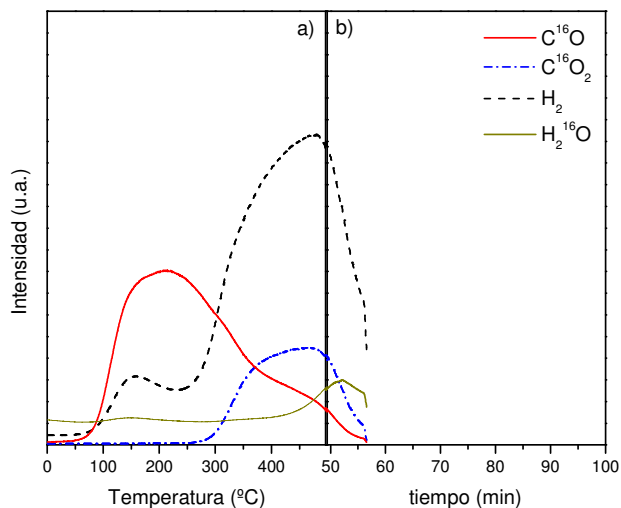


Fig. 4.19. Perfil de TPD para el catalizador **PtCeLaA** posterior a la adsorción de H_2 y $C^{16}O$: a) de 25 a 500 °C; b) 500 °C isoterma durante 10 min

d) Desorción térmica programada de la adsorción de $^{18}O_2$ y de $C^{16}O$

Los perfiles de TPD obtenidos en el catalizador **PtCeLaA** de la adsorción sucesiva de $^{18}O_2$ y $C^{16}O$, se muestran en la Fig. 4.20.

El perfil de desorción de CO presenta la contribución de tres máximos (155 °C, 355 °C y 445 °C), como ocurre en el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.27), pero en este caso de intensidad inferior. A 170 °C se observa la desorción de tres especies. La desorción más intensa corresponde al $C^{16}O_2$; el siguiente en intensidad que se detecta es $C^{18}O^{16}O$, indicando la participación de $^{18}O_2$; y muy débilmente se desorbe $H_2^{16}O$. Por tanto, la desorción simultánea indica que las especies desorbidas están relacionadas con el mismo tipo de centros de adsorción. El CO quimisorbido reacciona con el oxígeno del soporte y con parte del oxígeno del óxido de cerio, debido a la facilidad de reducirse y oxidarse aportando oxígeno, y se produce $C^{16}O_2$, apareciendo dos máximos de desorción a 170 °C y a 380 °C, respectivamente, aunque se observa la contribución de varias especies por la asimetría del TPD. A 380 °C, además del oxígeno procedente del óxido de cerio, existe el oxígeno que aportan los grupos OH^- , puesto que de forma simultánea a la desorción de $C^{16}O_2$ se desorbe H_2 . La desorción de H_2 se adelanta a inferior temperatura con respecto al catalizador **PtLaA** en condiciones similares, a la vez que se detecta una elevada intensidad de desorción de CO_2 , por lo que se ve favorecida la reactividad de los grupos OH^- en presencia de óxido de cerio, o se ha activado la descomposición de las especies formiato de elevada estabilidad térmica, lo cual podría explicar la asimetría del TPD.

En el catalizador **PtCeLaA**, prácticamente no se detecta desorción de $C^{18}O_2$, como ocurre en el catalizador **PtLaA** (Fig. 3.27), y no se aprecia la desorción de $^{18}O_2$, por lo que se

quimisorbe disociativamente y se intercambia con el oxígeno (^{16}O) del soporte, puesto que se detecta $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ y aumenta la desorción de C^{16}O_2 .

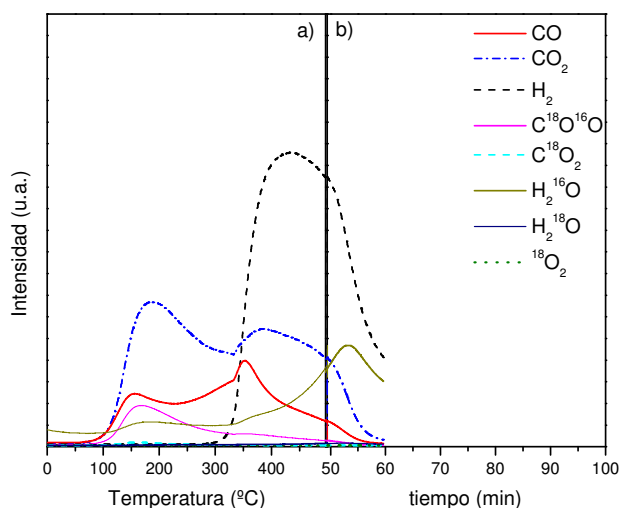


Fig. 4.20. Perfil de desorción térmica programada para el catalizador **PtCeLaA** posterior a la adsorción de $^{18}\text{O}_2$ y CO: a) de 25 a 500 °C; b) 500 °C isoterma durante 10 min

La ausencia de H_2 y la presencia de $^{18}\text{O}_2$, favorece la adsorción de C^{16}O y la reacción con el oxígeno del soporte, como pone de manifiesto el perfil de desorción de C^{16}O_2 incluso a temperaturas bajas, a diferencia de lo que ocurre en ausencia de oxígeno en fase gas. A la vista de estos resultados se observa que, en presencia de oxígeno en fase gas en torno a 150 °C el C^{16}O adsorbido reacciona con el oxígeno del soporte, obteniéndose C^{16}O_2 , principalmente. Se ha observado que el H_2 permanece adsorbido entre 150 y 400 °C, y que se adsorbe sobre las mismas especies que se adsorbe el CO que se desorbe a 250 °C. Por tanto, la adsorción competitiva de H_2 y CO se observa sobre especies que no son tan reactivas, como las especies de CO quimisorbidas a 150 °C, por lo que no afecta significativamente a la reactividad del CO con el oxígeno del soporte.

4.3 ENSAYOS CATALITICOS

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos catalíticos llevados a cabo con los catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA** que se han realizado en las condiciones de reacción especificadas en el Apartado 2.2.3.2.

4.3.1 INFLUENCIA EN LA CONVERSIÓN

La conversión de CO y O₂ con el catalizador **PtCeAc** en función de la temperatura (Fig. 4.21) muestra que a 95 °C se produce el encendido del catalizador, alcanzando la máxima conversión de CO (45%) a 106 °C, temperatura a partir de la cual la conversión experimenta un descenso hasta 25% a 205 °C, debido a la dificultad para la adsorción de CO. A partir de 205 °C, la conversión de CO comienza a aumentar suavemente hasta alcanzar 29,5 % a los 255 °C. Se descarta que este aumento esté relacionado con la reacción en fase homogénea de CO con O₂ a elevada temperatura, puesto que se han realizado ensayos en blanco con el soporte **Ac** y no se detecta conversión de CO superior al 5%, incluso a elevada temperatura.

Por lo que respecta a la conversión de oxígeno, su comportamiento es totalmente diferente, activándose la adsorción de O₂ de forma similar a la de CO hasta los 100 °C, temperatura a partir de la cual la conversión de CO y de O₂ tienen perfiles diferentes, llegando la conversión de O₂ a ser total a 105 °C y manteniéndose en el 100% a temperaturas superiores. El óxido de cerio ha reducido la temperatura a la que se convierte totalmente el O₂, pasando de 150 °C para el catalizador **PtAc**, a 100 °C para el catalizador promovido con óxido de cerio (**PtCeAc**).

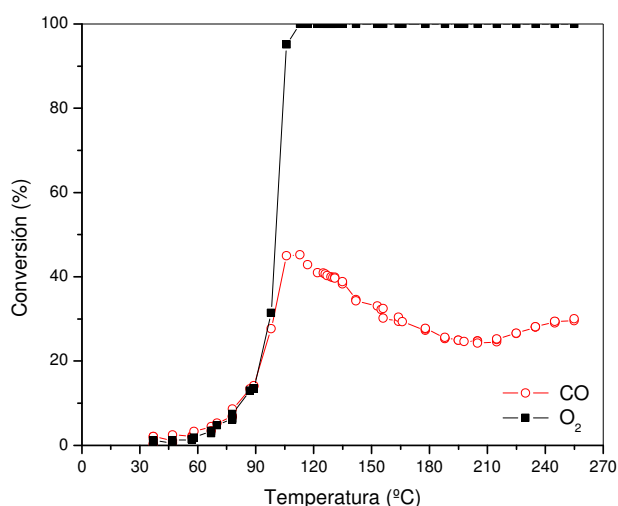


Fig. 4.21. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtCeAc**.

El óxido de cerio en el catalizador **PtCeAc**, aumenta la dispersión del Pt (Tabla 4.4) con respecto al catalizador **PtAc** (Tabla 3.6), no provoca descenso significativo en el tamaño de

poro del catalizador **PtCeAc** (Tabla 4.2) frente al catalizador **PtAc** (Tabla 3.3) y mejora la reducibilidad de las especies PtO_x . Analizando los espectros de FTIR, se observa que el CO se encuentra más fuertemente adsorbido en el catalizador **PtAc** (Tabla 3.10) que en el catalizador **PtCeAc** (Tabla 4.7), por lo que el efecto en la menor conversión de CO podría ser debido a la adsorción preferente del O_2 sobre el Pt bloqueando la adsorción de CO. El promotor óxido de cerio proporciona movilidad de oxígeno por su característica de fácil reducción-oxidación, favoreciendo la adsorción de O_2 y dificultando la adsorción de CO.

La conversión de CO con el catalizador **PtCeMgA** en función de la temperatura (Fig. 4.22) muestra que, a 120 °C, se produce el encendido del catalizador, alcanzando la máxima conversión de CO (66,3%) a 135 °C, temperatura a partir de la cual la conversión de CO desciende.

La conversión de O_2 (Fig. 4.22) presenta un comportamiento totalmente diferente, activándose la adsorción de O_2 de forma similar a la de CO hasta los 120 °C, temperatura a partir de la cual la conversión de CO y de O_2 tienen perfiles diferentes, llegando la conversión de O_2 a ser total a 165 °C y manteniéndose en el 100% a temperaturas superiores. El efecto que el promotor óxido de cerio aporta al catalizador **PtCeMgA** es similar al encontrado en el catalizador **PtCeAc**, tanto para la conversión de CO como para la de O_2 . Sin embargo, en este catalizador, el óxido de cerio produce una modificación textural reduciendo la superficie específica en un 70% y disminuyendo el diámetro de poro en un 50% como se recoge en la Tabla 4.2 para el catalizador **PtCeMgA** en comparación con el catalizador **PtMgA** (Tabla 3.3).

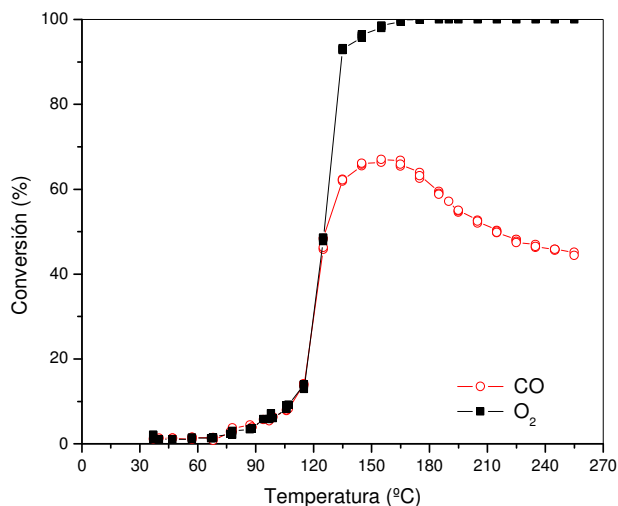


Fig. 4.22. Conversión de CO y O_2 en función de la temperatura, catalizador **PtCeMgA**.

En el catalizador **PtCeSiA** (Fig. 4.23) la conversión de CO muestra una fuerte relación con la temperatura; a 175 °C se produce el encendido del catalizador, alcanzando una conversión de CO del 98% a 216 °C, temperatura a partir de la cual la conversión de CO desciende.

Por lo que respecta a la conversión de O_2 (Fig. 4.23), se observa un comportamiento similar a la conversión de CO hasta los 216 °C, temperatura a partir de la cual la conversión de O_2 se mantiene constante y en torno a 100%.

El efecto del óxido de cerio ha modificado el perfil de conversión de O_2 , facilitando la adsorción de O_2 , con respecto al catalizador **PtSiA** (Fig. 3.30), ya que con el catalizador **PtCeSiA** se alcanza conversión total de O_2 . Además, provoca un aumento de la temperatura a la que se alcanza la conversión máxima de CO, pasando de 202 °C, con el catalizador **PtSiA** (Fig. 3.30) a 216 °C en el caso del catalizador promovido.

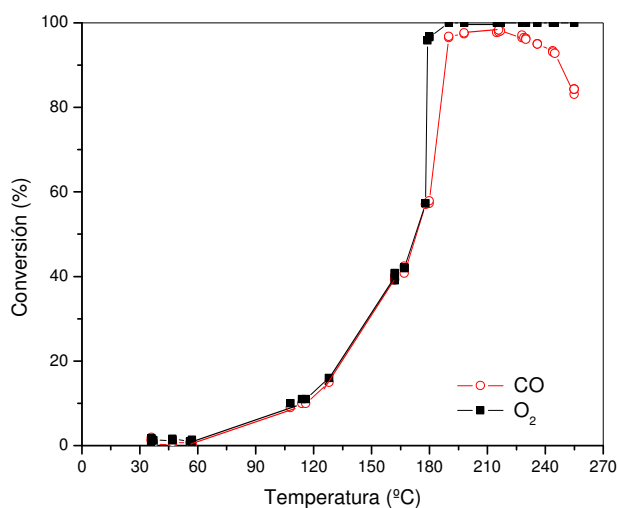


Fig. 4.23. Conversión de CO y O_2 en función de la temperatura, catalizador **PtCeSiA**.

La conversión de CO con el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.23) en función de la temperatura muestra que, a 150 °C, se produce el encendido del catalizador, alcanzando 99,5% de conversión de CO a 185 °C, manteniéndose constante hasta 195 °C, a partir de la cual disminuye.

La conversión de O_2 muestra un comportamiento paralelo a la conversión de CO hasta 215 °C, siendo ésta total, y manteniéndose constante para temperaturas superiores.

En este caso, con óxido de cerio es necesaria una mayor temperatura para obtener los máximos niveles de conversión de CO (99%), lo que se corresponde con el desplazamiento de los picos de desorción de CO_2 e H_2 en el catalizador **PtCeLaA** (Fig.4.8) con respecto al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.12).

A diferencia del catalizador **PtLaA** (Fig. 3.31), en el catalizador **PtCeLaA** se favorece la desorción de CO a partir de los 215 °C, ya que la conversión desciende a temperaturas superiores y la conversión de O_2 es total.

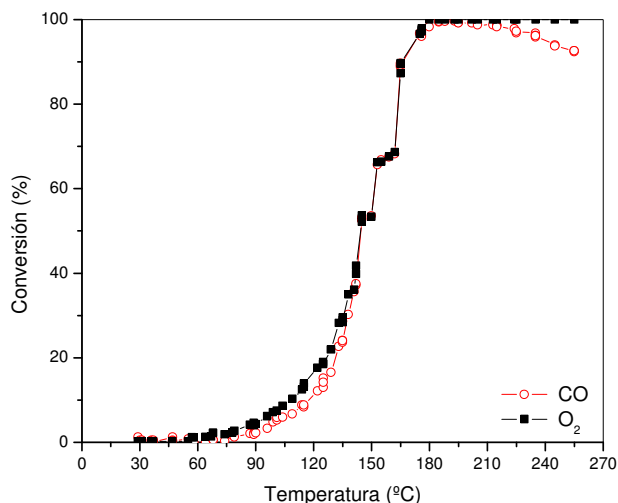


Fig. 4.24. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtCeLaA**.

4.3.2 INFLUENCIA EN LA SELECTIVIDAD

Se ha estimado la selectividad hacia la formación de CO₂ y formación de H₂O (Fig. 4.25) como se define en el Apartado 2.2.3.3. A bajas temperaturas, la selectividad a CO₂ es prácticamente total, pero a medida que aumenta la temperatura se observan dos tendencias diferentes. Con los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA**, a partir de 70 °C la selectividad a CO₂ desciende drásticamente hasta aproximadamente 120 °C, temperatura a partir de la cual el descenso de selectividad es más suave. Comportamiento totalmente diferente muestran los catalizadores **PtCeSiA** y **PtCeLaA**, en los que a una temperatura determinada desciende la selectividad a CO₂ hasta aproximadamente 80% y con el aumento de la temperatura la selectividad aumenta hasta niveles de 100%, con el catalizador **PtCeLaA**, y hasta niveles de 90% con **PtCeSiA**.

El descenso de selectividad a CO₂ a partir de 70 °C con los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA** está relacionado con la activación de la oxidación del H₂ presente en fase gas con el oxígeno que proporciona el óxido de cerio, puesto que a esta temperatura no está favorecida la desorción de CO, dejando centros accesibles a la adsorción de H₂. En torno a 120 °C, el descenso de selectividad a CO₂ con la temperatura es menos acusado; a esta temperatura comienza a desorberse el CO adsorbido, como se observa en el perfil de TPD (Fig. 4.7), facilitando la adsorción de oxígeno y dificultando la reacción de CO con el oxígeno como se observa en la conversión de CO (Fig. 4.21).

Con el catalizador **PtCeSiA**, la selectividad a CO₂ desciende a partir de 160 °C a 80% hasta 180°C, temperatura a partir de la cual la selectividad aumenta hasta 90%; este descenso se produce coincidiendo con la temperatura de encendido del catalizador (Fig. 4.23) pudiéndose

formar puntos calientes que desencadenan la oxidación de H_2 , situación que se estabiliza a partir de los $180^\circ C$, temperatura a la cual la oxidación de CO está favorecida frente a la oxidación de H_2 . El descenso de selectividad con el catalizador **PtCeLaA** entre $45^\circ C$ y $115^\circ C$ se debe a un efecto diferente, puesto que la selectividad a CO_2 recupera los valores próximos a 100% ; probablemente sea debido a la presencia de H_2 residual quimisorbido que se ocasionó en la etapa de reducción.

Cabe destacar que la presencia de óxido de cerio en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA** ha activado la oxidación de H_2 para producir H_2O a baja temperatura, provocando un descenso acusado en la selectividad de CO_2 con respecto a los catalizadores **PtAc** y **PtMgA** (Fig.3.32), en los que la selectividad a CO_2 es prácticamente total. El óxido de cerio activa la oxidación de H_2 en el catalizador **PtCeSiA** a partir de $160^\circ C$. Sin embargo, en el catalizador **PtCeLaA**, la selectividad a CO_2 se mantiene en valores próximos al 100% , a excepción del descenso que tiene lugar a $45^\circ C$, comentado anteriormente.

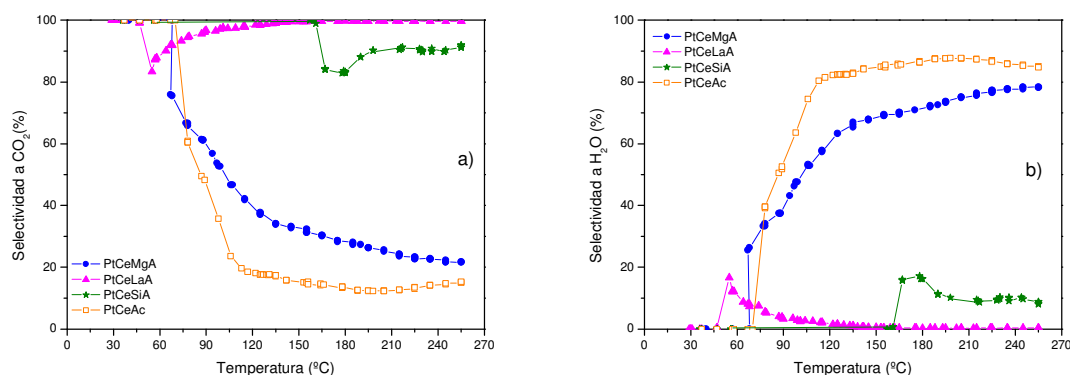


Fig. 4.25. Selectividad en función de la temperatura, catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**. a) CO_2 , b) H_2O .

A la vista de estos resultados, el catalizador **PtCeLaA** muestra selectividad prácticamente total a CO_2 y se presenta como un catalizador selectivo a la oxidación de CO en presencia de H_2 .

4.3.3 ESTUDIO COMPARATIVO

Se presentan otros parámetros interesantes como la temperatura a la que la conversión de CO es del 10% (T_{10}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{10} , la actividad catalítica, la temperatura a la cual la conversión de CO es del 50% (T_{50}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{50} , y la energía de activación aparente. Se han incluido los datos obtenidos con los catalizadores en ausencia de óxido de cerio (**PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**) con fines comparativos.

Analizando la T_{10} (Fig. 4.26) se observa que el catalizador **PtCeAc** es el que requiere menor temperatura para convertir el 10 % de CO (87 °C), seguido por el catalizador **PtCeSiA** (108 °C) y los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeLaA** (115 °C). Por lo general, la presencia de óxido de cerio en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeSiA**, ha provocado un descenso en la T_{10} , con respecto a los catalizadores **PtAc** (122 °C) y **PtSiA** (137 °C), lo cual indica que el óxido de cerio activa la reacción de oxidación de CO. En los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeLaA** no se manifiesta este comportamiento, puesto que no ha modificado la T_{10} con respecto a **PtMgA** y **PtLaA**, por lo que a T_{10} la influencia del óxido de cerio en estos catalizadores no se ha detectado.

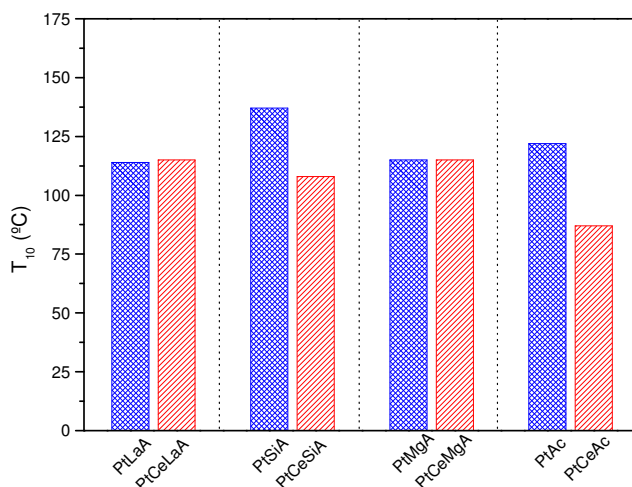


Fig. 4.26. Efecto de la adición de óxido de cerio sobre la T_{10} para los distintos catalizadores.

La T_{10} está directamente relacionada con la actividad catalítica. La actividad catalítica se ha estimado con el procedimiento expuesto en el Apartado 2.2.3.3.

En la Fig. 4.27 se observa que el catalizador **PtCeLaA** sólo convierte 0,10 $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$, seguido del catalizador **PtCeMgA** que asciende a 0,14 $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$, presentando prácticamente el doble el catalizador **PtCeSiA**, y siendo el catalizador **PtCeAc** el que muestra mayor actividad catalítica (0,47 $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$). El orden ascendente de actividad catalítica está en concordancia con el orden descendente de los valores de T_{10} .

Comparando con los catalizadores sin adición de óxido de cerio, el catalizador **PtCeLaA** es el que se ve afectado negativamente de forma más severa, ya que la actividad desciende de 0,455 a 0,1 $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$, respectivamente, seguido de **PtCeMgA**. La actividad catalítica para el catalizador **PtCeSiA** promovido con óxido de cerio, en cambio se ve aumentada con respecto al catalizador sin promover, aumento que es considerablemente superior para el catalizador **PtCeAc**, puesto que pasa de convertir 0,33 a 0,47 $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$.

El aumento de actividad en el catalizador **PtCeSiA** es debido a que el óxido de cerio activa la adsorción de O_2 , facilitando la reacción de oxidación de CO en el catalizador **PtCeSiA** frente al catalizador **PtSiA**, en el que se registraba oxígeno a la salida del reactor estando impedida su adsorción (Fig. 3.30.). En el catalizador **PtCeAc**, a baja temperatura el óxido de cerio provoca el mismo efecto; sin embargo, a partir de 70 °C el óxido de cerio activa la oxidación competitiva de H_2 , produciendo agua e impidiendo que se alcancen conversiones de CO superiores al 45 %.

En los catalizadores **PtCeLaA** y **PtCeMgA** desciende la actividad catalítica. En el catalizador **PtCeLaA** se explica porque la actividad se estima en la región en la que desciende suavemente la selectividad a CO_2 formándose trazas de agua con el H_2 residual presente en la muestra, no disminuyendo la T_{10} con respecto a los catalizadores **PtLaA**. Por lo que respecta al catalizador **PtCeMgA**, el descenso de actividad catalítica está relacionado con las modificaciones estructurales y superficiales que el óxido de cerio provoca en el catalizador **PtCeMgA**.

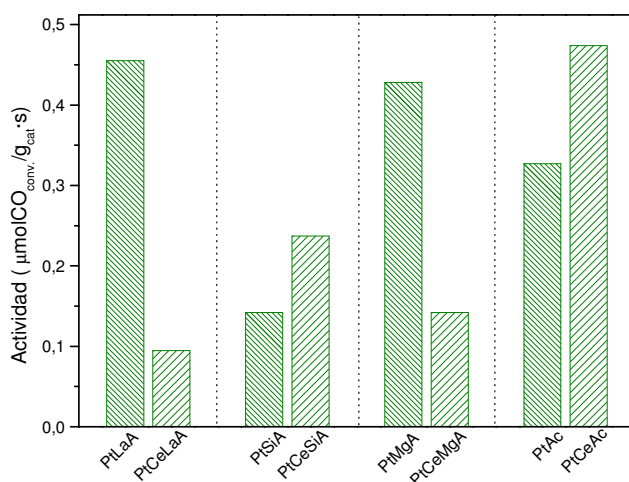


Fig. 4.27. Efecto de la adición de óxido de cerio sobre la actividad catalítica para los distintos catalizadores.

En la Fig. 4.28 se representa la selectividad a CO_2 y a H_2O a T_{10} para cada catalizador con objeto de comparar la competencia de la oxidación de CO frente a la oxidación de H_2 . Se observa que los catalizadores **PtCeLaA** y **PtCeSiA** (Fig. 4.28.a) a T_{10} muestran selectividad prácticamente total a CO_2 ; sin embargo, con los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeAc**, incluso a la temperatura a la cual la conversión de CO es del 10%, la oxidación de H_2 alcanza valores considerables. La selectividad a CO_2 y H_2O con el catalizador **PtCeAc** es aproximadamente del 50% para ambas reacciones de oxidación; y con el catalizador **PtCeMgA** la selectividad a H_2O supera a la de CO_2 .

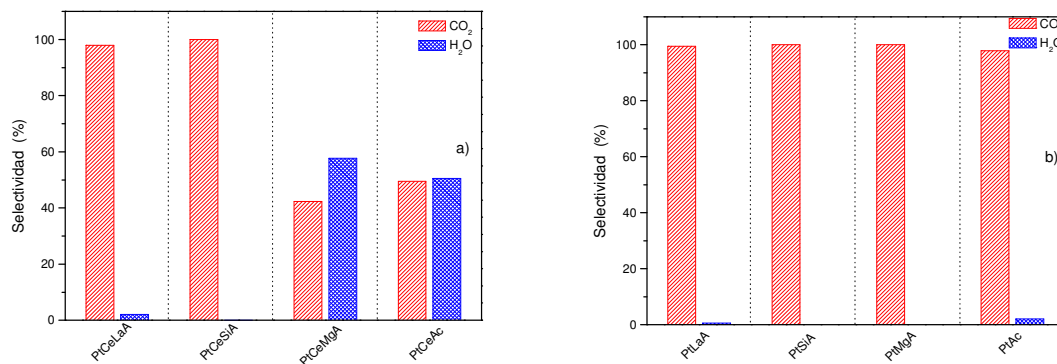


Fig. 4.28. Selectividad a CO₂ y H₂O a T₁₀. a) catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**. b) catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**

Cabe destacar que el óxido de cerio ha provocado la activación de la oxidación de H₂ en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA** con respecto a los catalizadores **PtAc** y **PtMgA** (Fig. 4.28.b), sin afectar de forma notoria a la selectividad de CO₂ a T₁₀ en los catalizadores **PtCeSiA** y **PtCeLaA**, debido a que el óxido de cerio facilita la movilidad de oxígeno.

El parámetro T₅₀ es significativo puesto que delimita la zona de control cinético y control difusional en la reacción de oxidación de CO. En la representación de la ecuación de Arrhenius, la T₅₀ indica el punto de cambio de pendiente entre la región de control cinético a bajas temperaturas y la región de control difusional que tiene lugar a altas temperaturas. Analizando la T₅₀ con los catalizadores que contienen óxido de cerio (Fig. 4.29), se observa que el catalizador que requiere mayor temperatura para alcanzar una conversión de CO del 50% es el **PtCeSiA** a 167 °C, seguido del catalizador **PtCeLaA** con T₅₀ 150 °C y el catalizador **PtCeMgA** que alcanza la conversión de CO de 50% a 130 °C. No se recoge el valor de T₅₀ para el catalizador **PtCeAc** puesto que no llega a alcanzar conversiones de CO del 50%. Se observa que la adición de óxido de cerio no disminuye el valor de T₅₀, como cabría esperar a consecuencia del aumento de actividad. Este comportamiento se explica por el efecto de dilución del óxido de cerio sobre el Pt, puesto que se adiciona la cantidad de sal precursora de óxido de cerio suficiente para obtener un contenido de óxido de cerio del 5% en peso. Por tanto, en la misma masa de catalizador la cantidad total de platino es inferior [13].

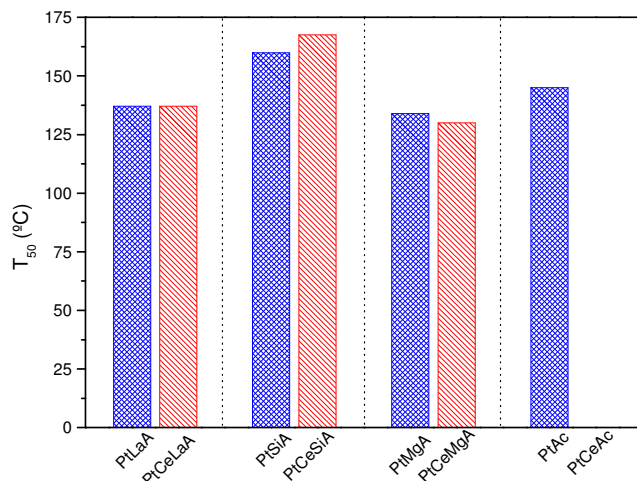


Fig. 4.29. Efecto de la adición de óxido de cerio sobre la T_{50} para los distintos catalizadores.

Se ha representado la selectividad a CO_2 y a H_2O para T_{50} con cada catalizador (Fig. 4.30). Se observa que a T_{50} , el catalizador **PtCeLaA** muestra selectividad prácticamente total hacia la formación de CO_2 ; sin embargo el catalizador **PtCeSiA** a T_{50} ha activado la oxidación de H_2 , con una selectividad a H_2O del 16%. Con el catalizador **PtCeMgA** se observa oxidación significativa de H_2 (62%) frente a la de CO (38%). El efecto de la presencia de óxido de cerio a T_{50} en los catalizadores **PtCeSiA**, **PtCeMgA** y **PtCeAc** (Fig. 4.31.a) con respecto a los catalizadores **PtSiA**, **PtMgA** y **PtAc** (Fig. 4.31.b) es más relevante que a inferior temperatura (T_{10}), puesto que a temperatura superior se activa en mayor medida la oxidación de H_2 .

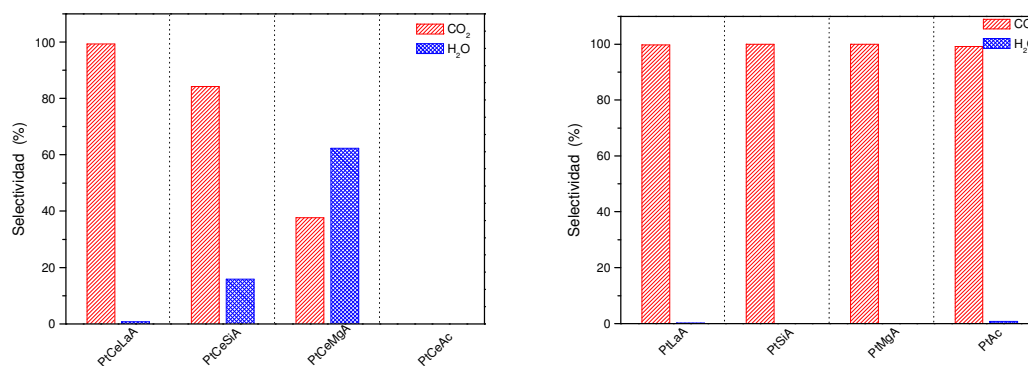


Fig. 4.30. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{50} . a) catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**, b) catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**.

A la vista de estos resultados, parece ser que al adicionar óxido de cerio como promotor en los catalizadores de Pt impregnado en diferentes soportes con alto contenido en alúmina, se

puede activar la oxidación de hidrógeno, siendo más significativa en el catalizador **PtCeAc**, seguido del catalizador **PtCeMgA** y **PtCeSiA**, sin ser relevante este efecto en el catalizador **PtCeLaA**.

La energía de activación aparente para la oxidación de CO, con los catalizadores promovidos con cerio se muestra en la Fig. 4.31. El catalizador **PtCeSiA** es el que requiere menor energía para comenzar la oxidación de CO (46,04 kJ/mol), seguido de **PtCeLaA**, **PtCeMgA** y **PtCeAc**, que presentan valores en torno a 55 kJ/mol.

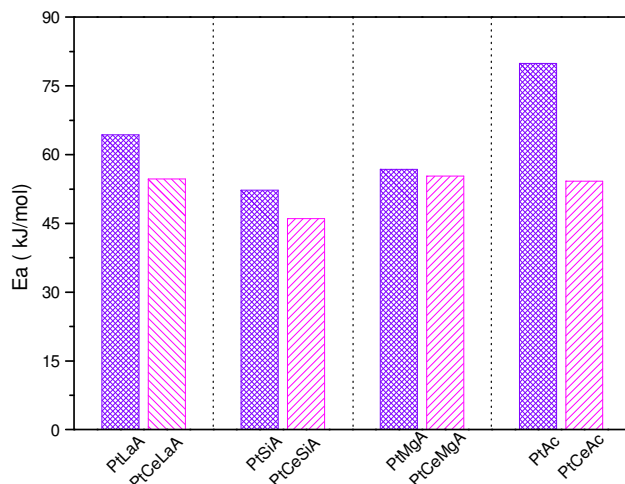


Fig. 4.31. Efecto de la adición de óxido de cerio sobre la energía de activación para los distintos catalizadores.

Cabe destacar que el óxido de cerio ha disminuido la energía de activación de la oxidación de CO, haciendo los sistemas más activos. La disminución de la energía de activación en presencia de óxido de cerio es debida a que se activa la adsorción de oxígeno.

4.4 RESUMEN Y VALORACIÓN

Los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos presentados en el Apartado 4.3 revelan un efecto significativo del óxido de cerio en los catalizadores preparados (**PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**). Estos resultados están en consonancia con la modificación textural, estructural y las características superficiales de los catalizadores.

La adición de óxido de cerio a los catalizadores ha provocado una disminución del área específica (Tabla 4.2), con respecto a los catalizadores en ausencia de óxido de cerio (Tabla 3.3), tal y como ha sido recogido por otros autores en la literatura [4-5, 13 -15], siendo más relevante en el catalizador **PtCeMgA**. No obstante, el óxido de cerio ha aumentado la dispersión metálica de Pt (Tabla 4.4) debido a la generación de núcleos o gérmenes de cristalización [5,13].

Como resultado del aumento de dispersión de las partículas de Pt y de la interacción que se establece entre el óxido de cerio que se dispersa de forma elevada en la alúmina, disminuye la

interacción Pt-alúmina [4]. Este hecho ha sido comprobado en esta serie de catalizadores al observarse una mayor reducibilidad de las especies de PtO_x presentes (Fig. 4.6).

Por lo que respecta a la caracterización de DRX, la presencia de CeO_2 únicamente se detecta en el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.2), lo que podría ser debido a la formación de CeO_2 en la superficie del soporte, formando partículas de CeO_2 de mayor tamaño detectables por difracción de rayos X. Este efecto ha sido observado por otros autores [4-5], en el caso de catalizadores preparados con contenido en CeO_2 ligeramente superior al utilizado en este trabajo y calcinados a mayor temperatura. El perfil de TPR del catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.6) indica que la reducción de las especies se produce a temperatura superior que en el caso de catalizadores **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA**, lo cual puede ser resultado de la menor dispersión de óxido de cerio en la superficie de este catalizador, y con ello de la mayor interacción Pt- Al_2O_3 , que se debilita en presencia de óxido de cerio altamente disperso. En los catalizadores **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA** no se detectan las bandas de difracción de rayos X correspondientes a compuestos de cerio (Fig. 4.3-4.5), lo que indica la formación de un óxido muy disperso y amorfo, posiblemente debido a la formación de vacantes de oxígeno, resultados que son acordes con otros trabajos presentados en bibliografía [16-17]. Estas vacantes de oxígeno son estabilizadas por la transferencia electrónica del metal al óxido de cerio. En el catalizador **PtCeMgA** (Fig. 4.3) se detecta por DRX que el óxido de cerio ha provocado la formación del compuesto MgAl_2O_4 y ha desplazado las bandas de mayor intensidad a ángulos 2θ mayores, haciendo coincidir las bandas con el patrón de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La disminución del área específica del catalizador **PtCeMgA** con respecto al catalizador **PtMgA** puede ser debida a la formación del aluminato de magnesio.

Los ensayos de TPR muestran que la presencia de óxido de cerio ha promovido la reducción del platino, y que la reducción del óxido de cerio es también promovida por la presencia de platino [1, 4, 6]. Los consumos de H_2 asociados a la reducción de las especies de óxido de cerio se solapan con los correspondientes a la reducción de las especies de platino, observándose en la gráfica picos asimétricos debidos a este fenómeno (Fig. 4.6.a). Además, el área resultante de la integración de tales picos representa un consumo de H_2 superior al teórico, calculado en función del contenido de platino y cerio en la muestra. Este hecho podría ser representativo de fenómenos de *spill-over* tanto directo como inverso [1].

La diferente distribución del óxido de cerio en la superficie de los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** puede ser la causa de la diferencia en la desorción de las especies CO , CO_2 e H_2 , como se observa en los perfiles de TPD obtenidos tras la adsorción de CO (Fig. 4.7-4.8). La presencia de óxido de cerio en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** ha aumentado el intervalo de temperaturas en las que el CO está adsorbido con respecto a los catalizadores **PtAc** y **PtLaA** (Fig. 3.9 y 3.12), disminuyendo la temperatura de comienzo, por un lado, y aumentando la

temperatura final de desorción de CO, por otro. Este hecho es indicativo de un cambio en la estructura superficial de los catalizadores.

En el catalizador **PtCeLaA**, la desorción de CO₂ en ausencia de O₂ en fase gas se registra a temperaturas superiores a 250 °C (Fig. 4.8), lo cual indica que a bajas temperaturas (<200 °C) no se activa el aporte de oxígeno procedente del óxido de cerio, y además se dificulta el aporte de oxígeno del soporte. A temperaturas superiores (>300 °C), se activa la participación del oxígeno del óxido de cerio, de forma más significativa en el catalizador **PtCeAc**, puesto que la intensidad de desorción de CO₂ toma relevancia frente a la de CO (Fig. 4.7), comportamiento menos acusado en el catalizador **PtCeLaA**. La desorción de H₂ en presencia de óxido de cerio se retrasa a temperaturas superiores, siendo más evidente en el catalizador **PtCeAc**, lo cual indica que el óxido de cerio estabiliza los grupos OH⁻ de la alúmina retardando la reacción de los grupos OH⁻, y con ello la producción de H₂. En el catalizador **PtCeAc**, el oxígeno procedente de los grupos OH⁻ que reaccionan se intercambia en el óxido de cerio y no reacciona directamente con el carbonilo para producir CO₂, puesto que el máximo de desorción de CO₂ no coincide con el máximo de desorción de H₂. En cambio, en el catalizador **PtCeLaA**, el H₂ y el CO₂ procede de la reacción de los grupos OH⁻, por tanto el mecanismo de reacción es diferente.

De la comparativa de desorción de CO de los catalizadores **PtCeAc**, **PtCeLaA** con los que no contienen óxido de cerio (**PtAc** y **PtLaA**) a diferentes temperaturas (Fig. 4.17), se extrae que los catalizadores soportados sobre **Ac**, de naturaleza más ácida, son los que requieren una mayor temperatura para la desorción de CO.

Los ensayos de FTIR (Fig. 4.9-4.10) en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeLaA** confirman la elevada dispersión que muestra el Pt en presencia de óxido cerio, puesto que la adsorción de CO se realiza mayoritariamente de forma lineal sobre el Pt [5, 8] y es prácticamente imperceptible la banda de absorción correspondiente al enlace tipo puente. En el catalizador **PtCeLaA**, además de la banda de absorción de CO de tipo lineal, se presenta la banda de absorción de especies formiato al reaccionar el CO con los grupos OH⁻ del soporte [9]. Este hecho diferenciador podría explicar el perfil de desorción diferente que presenta el catalizador **PtCeLaA** con respecto al catalizador **PtCeAc**, y que sería la causa del diferente mecanismo de reacción. Las especies formiato presentan una elevada estabilidad térmica y, por tanto, una baja reactividad, asegurando la presencia de CO adsorbido incluso a elevadas temperaturas, lo que posibilita la oxidación de CO en un mayor rango de temperatura.

Se ha realizado un análisis comparativo de los resultados de los espectros de FITR obtenidos a diferentes temperaturas -en los que se observan las especies que permanecen adsorbidas-, con los obtenidos por TPD -en los que se registran las especies que se van desorbiendo-. De estos ensayos se puede extraer que la desorción de CO en el catalizador **PtCeAc** (Fig. 4.13-4.14), en todos los casos, se corresponde con la desorción en primer lugar del carbonilo adsorbido en forma puente sobre el Pt, seguido de la desorción del carbonilo

adsorbido de forma lineal. A baja temperatura, la adición de óxido de cerio en el catalizador **PtCeAc** no influye significativamente en la desorción de CO₂, puesto que en ambos casos el CO₂ procedente de la reacción del CO adsorbido con el oxígeno del soporte comienza a desorberse a la misma temperatura. A elevada temperatura, la adición de óxido de cerio disminuye la reactividad de los grupos OH⁻, produciendo no sólo un desplazamiento a temperatura superior del pico correspondiente a la desorción de H₂, sino un descenso en la intensidad del mismo (Fig. 4.13) comparado con el catalizador **PtAc** (Fig. 3.17). Este efecto se puede observar analizando los espectros de FTIR en la región espectral 4000-3000 cm⁻¹, zona en la que aparecen las bandas de absorción correspondientes a los grupos OH⁻ (Fig. 4.14.I). El descenso de intensidad se produce a partir de 350 °C, temperatura que desciende en el caso del catalizador **PtAc** hasta 175 °C (Fig. 3.18.I). En ambos catalizadores, el aumento de temperatura facilita la regeneración de los grupos OH⁻, como se muestra en los espectros de FTIR.

En el catalizador **PtCeLaA** (Fig. 4.15-4.16), a baja temperatura, la desorción de CO y CO₂ es debida en primer lugar a la desorción de los carbonilos adsorbidos en forma puente; a continuación, se desorbe el carbonilo lineal; y a elevada temperatura, la desorción de CO y CO₂ procede de la reacción de la especie formiato, puesto que se detecta una ligera disminución de la intensidad de la banda de absorción asociada a estas especies en el espectro FTIR.

En cuanto a los resultados obtenidos de la adsorción de H₂ previa a la adsorción de CO en el catalizador **PtCeLaA**, cabe destacar que el perfil de TPD (Fig. 4.19) revela que la adsorción de H₂ modifica la adsorción de CO, puesto que el H₂ se adsorbe sobre los centros en los que se adsorbía CO y que se desorbían a 250 °C, provocando diferencias en la desorción de CO y CO₂. La adición de óxido de cerio disminuye tanto la temperatura a la cual comienza la desorción de H₂ en ambos picos (tanto del H₂ adsorbido como del procedente de los OH⁻), como la desorción de CO. El perfil de desorción de H₂ y CO₂ no se ha modificado con respecto al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.25), por lo que el oxígeno procedente del óxido de cerio no participa en la formación de CO₂, ya que el perfil de TPD de H₂ y CO₂ presentan elevado paralelismo, lo que indica que el O₂ para formar el CO₂ procede de los grupos OH⁻ presentes en la alúmina. Por tanto, en el catalizador **PtCeLaA**, el óxido de cerio no participa de forma apreciable en la reacción, sino que influye únicamente aumentando la dispersión metálica.

La adsorción de ¹⁸O₂ sobre el catalizador **PtCeLaA** previa a la adsorción de C¹⁶O, no afecta a la temperatura de desorción de C¹⁶O, de C¹⁶O₂, ni de C¹⁸O¹⁶O (Fig. 4.20). A baja temperatura no se observa contribución apreciable de la presencia de óxido de cerio, puesto que no se detecta desplazamiento de los picos de desorción con respecto al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.27). Sin embargo, en presencia de óxido de cerio, a elevada temperatura los grupos OH⁻ son más reactivos, por ello se detecta la desorción de H₂ a inferior temperatura, indicando que la formación de C¹⁶O₂ se debe a la reacción del C¹⁶O adsorbido con los grupos OH⁻. En principio se podría pensar que el aumento de la reactividad de los grupos OH⁻ superficiales podría ser

debida a la menor acidez superficial de los catalizadores promovidos con óxido de cerio; sin embargo, el análisis de los TPD realizado con la adsorción de CO exclusivamente (Fig. 4.8), revela el efecto contrario, ya que se desplaza la desorción de H₂ a mayor temperatura con respecto al catalizador **PtLaA** (Fig. 3.12). Este aspecto también ha sido detectado por la evolución de las bandas correspondientes a los grupos OH⁻ en los espectros FTIR (Fig. 4.16.-3.20). Por tanto, el aumento de la reactividad de los grupos OH⁻ se debe al aumento de la capacidad de intercambio del oxígeno del soporte con el oxígeno procedente de la fase gas.

La presencia de óxido de cerio en los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeSiA** promueve la actividad de oxidación de CO, como muestra la disminución de T₁₀, (Fig. 4.26), y el aumento de actividad catalítica (Fig. 4.27), con respecto a los catalizadores **PtAc** y **PtSiA** [5, 18]. La adición de óxido de cerio no modifica el valor T₁₀ en los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeLaA**, y disminuye la actividad catalítica. Este comportamiento se explica por el efecto de dilución del óxido de cerio sobre el Pt [13]. Sin embargo, el óxido de cerio en todos los catalizadores hace que disminuya la energía de activación (Fig. 4.31), que es otro parámetro indicativo del aumento de actividad inherente al óxido de cerio. La característica más relevante del óxido de cerio es su alta movilidad de oxígeno [18-19] y la adsorción de oxígeno en la interfase creada entre el óxido de cerio y el Pt en la cual se lleva a cabo la reacción [13], facilitando la oxidación de CO en presencia de O₂ en fase gas a baja temperatura por la participación del oxígeno del óxido de cerio en la reacción [20-21]. Los resultados de estudios de intercambio isotópico isotermo (ISIE) realizados por Martín y col. [22], muestran que el óxido de cerio presenta una movilidad de O₂, expresada con el coeficiente de difusión de oxígeno superficial, al menos 60 veces superior a la del MgO, siendo esta diferencia aún mayor si se compara con el Al₂O₃, valor prácticamente nulo para el SiO₂. Esta influencia se manifiesta en el descenso generalizado de energía de activación aparente de los catalizadores promovidos con cerio con respecto a los no promovidos, lo que podría significar un beneficio en la actividad catalítica.

Otro efecto del óxido de cerio es la disminución del orden de reacción con respecto al CO y la independencia de la adsorción de oxígeno sobre el Pt para llevar a cabo la reacción, como observan Oran y col. [13].

La discrepancia que se establece para los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeLaA** en los que la T₁₀ no está influenciada por la presencia de óxido de cerio, e incluso la actividad catalítica desciende, frente al descenso de energía de activación que tiene lugar, se explica por diferencias en el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. En el factor pre-exponencial se consideran el coeficiente de colisión, los cambios de entropía debidos a la adsorción, reacción y desorción, y el número y geometría de centros activos. El aumento de actividad es debido a la mayor de movilidad de oxígeno que aporta el óxido de cerio y al diferente mecanismo de reacción con el que se lleva a cabo la reacción con respecto a los catalizadores en ausencia de óxido de cerio [13].

La influencia de la presencia de óxido de cerio en la selectividad a CO₂ y a H₂O estimada con los catalizadores **PtCeAc**, **PtCeMgA**, **PtCeSiA** y **PtCeLaA** a T₁₀ (Fig. 4.28) y a T₅₀ (Fig. 4.30), respectivamente, desvela que el óxido de cerio favorece la oxidación de H₂ para formar H₂O. Efecto que se hace más notorio a medida que aumenta la temperatura, puesto que activa la oxidación de CO y la oxidación de H₂. Este resultado empieza a ser significativo a T₁₀ con los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeAc** (Fig. 4.28), y es más drástico a T₅₀ con los catalizadores **PtCeAc** y **PtCeMgA**, comenzando a detectarse con el catalizador **PtCeSiA**. No obstante, al catalizador **PtCeLaA** no le afecta de forma tan severa la presencia de óxido de cerio, puesto que la selectividad a CO₂ es prácticamente total.

La presencia de óxido de cerio en los catalizadores preparados para oxidación selectiva de CO, presenta el inconveniente de que facilita la oxidación del hidrógeno que está presente en alta concentración en la corriente que alimenta el reactor de COPROX.

En los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeAc**, el incremento del agua con la temperatura es significativo, lo cual se detecta por la baja selectividad de estos catalizadores y en el descenso del perfil de selectividad a CO₂ a temperaturas superiores. Por tanto, los catalizadores **PtCeMgA** y **PtCeAc** no son selectivos a la oxidación de CO en las condiciones probadas, puesto que oxidan tanto el CO como el H₂, con la pérdida de eficiencia del sistema que ello supone.

El catalizador **PtCeSiA** es selectivo a CO₂ a temperaturas inferiores a 160 °C, activándose la oxidación de H₂ a partir de esta temperatura, con lo que para temperaturas superiores la selectividad a CO₂ no supera niveles del 90%.

De los catalizadores estudiados en este apartado, el catalizador **PtCeLaA** muestra ser altamente selectivo a la oxidación de CO, puesto que no se detecta formación de agua hasta la máxima temperatura ensayada (255 °C), como muestra la selectividad a H₂O (Fig. 4.25).

Como síntesis de los resultados obtenidos, y del análisis bibliográfico, se observa que el mecanismo de reacción con el catalizador **PtCeAc** es diferente al que sigue el catalizador **PtCeLaA**.

En el catalizador **PtCeAc**, a baja temperatura, la reacción catalítica se lleva a cabo en la interfase que existe entre las partículas de Pt reducidas que se encuentran superficialmente distribuidas en el soporte y el óxido de cerio no estequiométrico que existe adyacente a las partículas de Pt. En la interfase que se genera, reacciona el CO adsorbido sobre el Pt con el oxígeno de fase gas que el óxido de cerio aproxima al CO adsorbido produciendo CO₂, que a continuación se desorbe en la fase gas. A medida que aumenta la temperatura se activa la desorción de CO adsorbido en la superficie del Pt, dejando centros activos libres para la adsorción disociativa de O₂ y posteriormente de H₂. A una temperatura determinada, además de la oxidación de CO adsorbido con el oxígeno que gestiona el óxido de cerio, se activa la

oxidación con el oxígeno procedente del soporte favorecida por la presencia de óxido de cerio, produciéndose un intercambio de oxígeno de la fase gas al soporte.

El mecanismo de reacción con el catalizador **PtCeLaA** a baja temperatura es similar al catalizador **PtCeAc**, pero a medida que aumenta la temperatura, se activan las especies formiato que se habían formado en la adsorción del CO sobre los grupos hidroxilos de la alúmina formando CO₂ e H₂, manteniendo una selectividad a CO₂ prácticamente total.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

1. A. Martínez-Arias, J.M. Coronado, R. Cataluña, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4357-4365.
2. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (4) (1985) 603.
3. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
4. B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, J. M. Bueno, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5349-5358.
5. A.C.S.F. Santos, s. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B.Noronha, F.B. Passos, J.M.C.Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 290 (2005) 123-132.
6. R. S. Monteiro, F. B. Noroña, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Gen.*, 131 (1995) 89-106.
7. M.J.Tiernan, O.E. Finlayson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 19 (1998) 23-25.
8. V. H. Sandoval, C. E. Gigoló, *Appl. Catal. A: Gen.*, 148 (1996) 81-96.
9. A. A. Davydov, "Infrared spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides". John Wiley & Sons, Canada, 1984, ISBN 047191813X.
10. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32-40.
11. R. Barth, R. Pitchai, R. L. Anderson, X. E. Verkios, *J. Catal.*, 116 (1989) 61-70.
12. P.A. Sermón, G.C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 76 (1980) 889.
13. U. Oran, D. Uner, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54 (2004) 183-191.
14. A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 167 (2001) 91-99.
15. L.S.F.Feio, C.E.Hori, S.Damyanova, F.B. Noroña, W.H. Cassinelli, C.M.P.Marques, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 316 (2007) 107-116.
16. M. Ricken, J. Nölting, *J. Solid State Chem.*, 54 (1984) 89-99.
17. R. Korner, M. Ricken, J. Nölting, *J. Solid State Chem.*, 78 (1989) 136-147.
18. W. li, F. J. García, E. E. Wolf, *Catal. Today*, 81 (2003) 437-447.
19. F. Mariño, C. Descorne, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54 (2004) 59-66.
20. R. Taha, D. Martin, S. Kacimi, D. Duprez, *Catal. Today*, 29 (1996) 89-92.
21. T. Bunluesin, R. J. Gorte, G.W. Gram., *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 105-115.
22. D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 9429-9438.

Capítulo 5. Influencia de las condiciones de operación

5.1	ANÁLISIS MULTIFACTORIAL.....	167
5.2	VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	181
5.2.1	INFLUENCIA DE LA RELACIÓN O ₂ /CO.....	181
5.2.2	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA	191
5.2.3	INFLUENCIA DE LA RELACION W/F	193
5.3	RESUMEN Y VALORACIÓN.....	201
5.4	BIBLIOGRAFÍA	205

Capítulo 5. Influencia de las condiciones de
operación

En este capítulo se aborda el estudio de la influencia de las condiciones de operación. Se comienza con los resultados del estudio multifactorial realizado con el catalizador **PtLaA** en el que se contemplan como variables la relación O₂/CO, la velocidad espacial, la presión, la temperatura de reacción y el tamaño de partícula, para analizar cómo influyen en la actividad catalítica de la reacción de oxidación selectiva de monóxido de carbono. A continuación, y en base a los resultados del análisis multifactorial, se llevan a cabo los ensayos de actividad catalítica para determinar de manera detallada la influencia de la relación O₂/CO, temperatura de reacción y velocidad espacial con tres de los catalizadores anteriormente presentados: **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**.

5.1 ANÁLISIS MULTIFACTORIAL

En este apartado se va a determinar la magnitud del efecto de cada variable y, a diferencia de una planificación de experimentos convencional, se determina el efecto cruzado de las variables sobre la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO con el catalizador **PtLaA**. Se van a cuantificar los efectos haciendo uso del diseño de experimentos y el análisis de la varianza minimizando el número de experimentos. El análisis de tal número de variables siguiendo un método de experimentación convencional, supondría un gran número de experimentos a realizar y una gran dedicación de tiempo. Con el diseño de experimentos se planifica un conjunto de experimentos, de manera que los resultados obtenidos experimentalmente se puedan analizar estadísticamente. En este apartado se va a estimar la influencia de las variables: temperatura de reacción, presión, relación O₂/CO (λ), relación W/F y diámetro de partícula (d_p).

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el diseño multifactorial en el que se consideran las diferentes posibilidades de combinación de los valores de los factores o variables.

En primer lugar se ha considerado un diseño factorial fraccionado 2^{N-1} puesto que es una manera de reducir el número de experimentos cuando se trabaja con un alto número de variables sin perder información valiosa [1]. En nuestro caso fue del tipo (2^{5-1}) puesto que se consideraron 5 variables (temperatura de reacción, presión, relación O₂/CO, relación W/F y diámetro de partícula), en dos niveles (valor máximo y mínimo del intervalo para cada variable) y con repetición del punto central 3 veces (valor intermedio de cada variable), con 1 respuesta (conversión de CO). Los valores para cada variable corresponden con el valor máximo, central y mínimo que han sido seleccionados como se justifica en el Apartado 2.2.4. En la tabla de diseño (Tabla 5.1) se recogen los experimentos planificados. En cada fila se representa el valor de cada variable para un ensayo determinado, que se realizará experimentalmente en el equipo de

reacción. De los 19 experimentos planificados, se representa por “1-C” los experimentos a realizar en el punto central del intervalo acotado por el nivel máximo y mínimo de una variable. El resto de los experimentos o ensayos muestra la variación de todos los parámetros. Los experimentos se llevan a cabo en orden aleatorio.

Los ensayos planificados con este tipo de diseño multifactorial (2^{5-1}), no se llegaron a realizar experimentalmente puesto que se desestimó la presión como variable debido a que en oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ se opera a presión atmosférica.

Tabla 5.1. *Tabla de diseño de experimentos planificada por statgraphics para 2^{5-1} .*

Ensayo	T reacción (°C)	Presión (bar)	λ	W/F (g _{cat} ·s/ml, c.n.)	dp (µm)
1-C	170	1,5	2,5	0,056	0,42>dp>0,5
1	90	1	1	0,022	0,59>dp>0,71
1	250	1	1	0,022	0,074>dp>0,25
1	90	2	1	0,022	0,074>dp>0,25
1	250	2	1	0,022	0,59>dp>0,71
1	90	1	4	0,022	0,074>dp>0,25
1	250	1	4	0,022	0,59>dp>0,71
1	90	2	4	0,022	0,59>dp>0,71
1	250	2	4	0,022	0,074>dp>0,25
1-C	170	1,5	2,5	0,056	0,42>dp>0,5
1	90	1	1	0,09	0,074>dp>0,25
1	250	1	1	0,09	0,59>dp>0,71
1	90	2	1	0,09	0,59>dp>0,71
1	250	2	1	0,09	0,074>dp>0,25
1	90	1	4	0,09	0,59>dp>0,71
1	250	1	4	0,09	0,074>dp>0,25
1	90	2	4	0,09	0,074>dp>0,25
1	250	2	4	0,09	0,59>dp>0,71
1-C	170	1,5	2,5	0,056	0,42>dp>0,5

Posteriormente, considerando la presión una constante en el proceso, se ha realizado el diseño factorial fraccionado “ 2^{4-1} ”, se ha aumentado hasta 4 veces la repetición del punto central y se han seleccionado 2 respuestas, la conversión de CO y la conversión de O₂. En este nuevo diseño, el número de experimentos planificados a realizar fue de 12.

Se han realizado los ensayos planificados en la tabla de diseño (Tabla 5.2). Para cada ensayo se ha seleccionado el valor de temperatura de reacción, λ , relación W/F y dp indicado en la tabla. La tabla se ha completado, una vez realizados los ensayos, con los resultados experimentales de conversión de CO y de O₂ obtenidos en el laboratorio.

Tabla 5.2. Tabla de diseño de experimentos planificada por Statgraphics para 2⁴⁻¹ y resultados experimentales.

Planificación previa					Resultados experimentales	
Ensayo	T reacción (°C)	λ	W/F (g _{cat} /s/ml, c.n.)	dp (μm)	X _{CO} (%)	X _{O₂} (%)
1	90	1	0,022	0,074>dp>0,25	2,2	11,4
1	250	1	0,022	0,59>dp>0,71	44,3	97,1
1	90	4	0,022	0,59>dp>0,71	0,7	1,1
1	250	4	0,022	0,074>dp>0,25	90,7	99,8
1	90	1	0,09	0,59>dp>0,71	2,95	13,9
1	250	1	0,09	0,074>dp>0,25	50,5	98,9
1	90	4	0,09	0,074>dp>0,25	3,19	3,25
1	250	4	0,09	0,59>dp>0,71	97,3	99,5
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	99,7	99,6
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	99,7	99,4
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	97,7	97,4
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	98,6	98,5

Se procesan los resultados del diseño de experimentos de manera estadística empleando el programa informático *Statgraphics* y se obtiene el análisis de los resultados experimentales, en el que se recogen los efectos individuales de cada variable y las interacciones de dos en dos variables en la conversión de CO (Tabla 5.3). El programa asigna cada variable a una letra, cuya correspondencia se muestra en la Tabla 5.3, y combinación de letras en las que se estudia el efecto combinado de varias variables; por ejemplo, las letras AB se refieren al efecto combinado de la variable temperatura con λ en la conversión de CO.

Tabla 5.3. Correspondencia entre variables y letras que se asignan.

Variable	Letra asignada
temperatura	A
lambda (λ)	B
W/F	C
diámetro de partícula (dp)	D
temperatura- lambda (λ)	AB
temperatura- W/F	AC

Los efectos y sus errores se calculan en base a las ecuaciones (17-18) del Apartado 2.2.4 [1-2]. Los efectos estimados (Tabla 5.4) están ordenados de forma descendente en importancia; así, se observa que la temperatura (variable A) es la variable con mayor efecto (68,4), seguida del parámetro λ (variable B), con un efecto de 23,0 sobre la conversión de CO.

Tabla 5.4. Efectos estimados para la conversión de CO.

Variable	Efecto estimado	Error
A:temperatura	68,4	+/- 36,0
B:lambda	23,0	+/- 36,0
C:W/F	4,0	+/- 36,0
D:dp	-0,35	+/- 36,0
AB+CD	23,6	+/- 36,0
AC+BD	2,35	+/- 36,0
AD+BC	0,5	+/- 36,0
Promedio	57,3	+/- 14,7

Para el análisis de resultados se han utilizado gráficos estadísticos. El diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Fig. 5.1) permite diferenciar los efectos más importantes de las variables en la conversión de CO en este caso [1]. Se representan los efectos ordenados en forma descendente de acuerdo con su magnitud estandarizada; la estandarización se realiza con respecto al error, de modo que aumenta la diferencia entre los efectos más significativos y los menos significativos. En el diagrama de Pareto se observa que la temperatura influye de modo determinante, seguida al mismo nivel por el efecto combinado de temperatura- λ con la relación W/F-tamaño de partícula. La línea vertical marca la significancia o credibilidad predefinida correspondiente al 95%; es decir, que las variables que pasen esta línea se consideran realmente significativas. A la vista de estos resultados se observa que todos los efectos quedan a la izquierda, es decir, por debajo de la significancia. Con este tipo de diseño no se obtiene claramente cuáles son las variables realmente importantes, por lo que se tiene que llevar a cabo un diseño más complejo que distinga las interacciones de variables dos a dos.

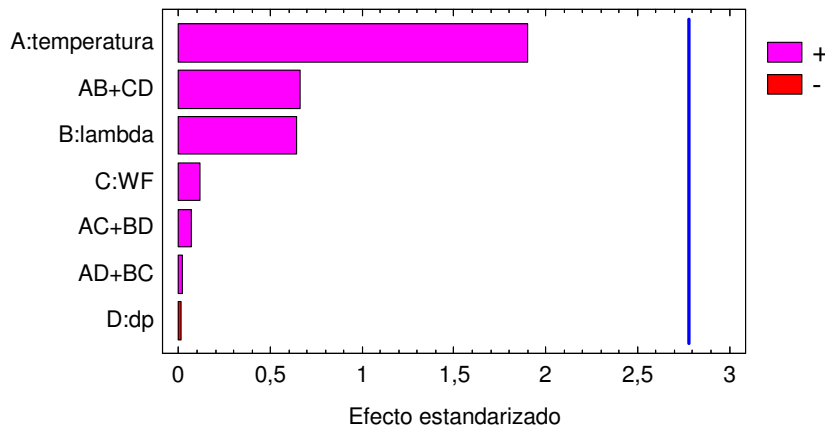


Fig. 5.1. Diagrama de Pareto de efectos para el diseño 2^{4-1}

En el gráfico de Daniel o de probabilidad normal (Fig. 5.2) se visualiza qué efectos pueden ser más significativos; así, cuanto más se aleje un punto de la línea, más importante es el efecto correspondiente. Los efectos no significativos o normales están distribuidos alrededor de cero

en un gráfico normal de efectos, los cuales tienden a formar una línea recta en un gráfico probabilístico normal. Los efectos que se alejan de la línea, están alejados de la normalidad, lo que indica que son debidos a la existencia de efectos reales que influyen en la respuesta. En este gráfico se observa que la temperatura, nuevamente, parece ser la variable que más afecta a la conversión de CO, seguida de λ y del efecto combinado de temperatura- λ y la relación W/F-tamaño de partícula.

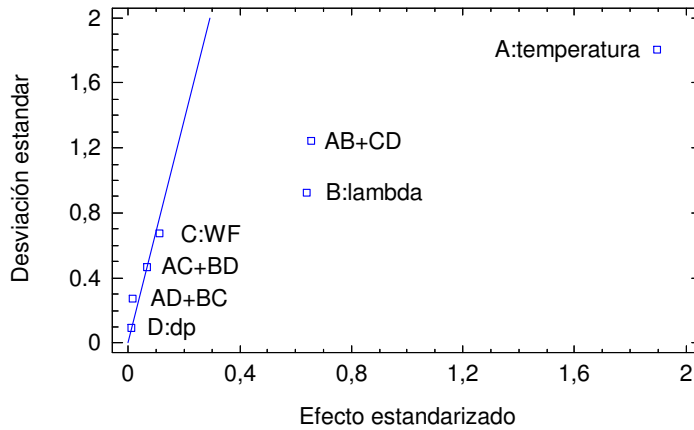


Fig. 5.2. Diagrama de Daniel de efectos para el diseño 2^{4-1} .

El análisis de la varianza para la conversión de CO se muestra en la Tabla 5.5, en la que se recoge la suma de cuadrados (SC), los grados de libertad (GL), los cuadrados medios (CM), el Valor-F y la significancia calculada (Valor-p), para las variables temperatura, λ , W/F y dp, así como para la combinación entre ellas. El análisis de la varianza se obtiene con las ecuaciones (19-28) que se exponen en el Apartado 2.2.4. Se observa que ninguna variable o combinación de variables tiene un Valor-p inferior a 0,05, lo que indica que ninguna variable o interacción tiene probabilidad del 95% de que afecte a la conversión de CO.

Tabla 5.5. Análisis de la varianza para la conversión de CO para el diseño 2^{4-1} .

Variable	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Cuadrados medios (CM)	Valor-F	Valor-p
A:temperatura	9370,81	1	9370,8	3,61	0,1304
B:lambda	1058,0	1	1058,0	0,41	0,5581
C:W/F	32,0	1	32,0	0,01	0,9170
D:dp	0,245	1	0,245	0,00	0,9927
AB+CD	1118,6	1	1118,6	0,43	0,5476
AC+BD	11,045	1	11,045	0,00	0,9511
AD+BC	0,5	1	0,5	0,00	0,9896
Error total	10394,5	4	2598,6	-	-
Error corregido	21985,7	11	-	-	-

Analizando los resultados de este tipo de diseño se observa que, aunque la temperatura es la variable más significativa seguida de λ , existen efectos que se confunden, sin estar clara la influencia de cada variable, puesto que ninguna variable o interacción entre ellas es realmente significativa; es por ello por lo que se tiene que realizar un diseño en el que se evalúen los efectos de cada variable y los efectos de cada par de variables de forma independiente.

Así pues, se ha vuelto a aplicar el diseño de experimentos para un tipo de diseño más general, ampliándolo a tipo “ 2^4 ”, lo que supone la realización de 20 experimentos, como muestra la tabla de diseño generada (Tabla 5.6). En el equipo de microactividad catalítica, en el laboratorio, se realizan los experimentos planificados en la tabla de diseño. Cabe decir que se amplía el número de experimentos a realizar pero los resultados de gran parte de ellos los tenemos de los diseños planificados anteriormente. Se introducen en la tabla de diseño los resultados experimentales obtenidos de conversión de CO y de O₂ de cada experimento hasta completar la tabla (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. *Tabla de diseño de experimentos planificada por Statgraphics para 2^4 y resultados experimentales.*

Planificación previa					Resultados experimentales	
Ensayo	T reacción (°C)	λ	W/F (g _{cat} /s/ml, c.n.)	dp (µm)	X _{CO} (%)	X _{O₂} (%)
1	90	1	0,022	0,074>dp>0,25	2,2	11,4
1	250	1	0,022	0,074>dp>0,25	44,7	98,89
1	90	4	0,022	0,074>dp>0,25	1,38	1,13
1	250	4	0,022	0,074>dp>0,25	90,7	99,7
1	90	1	0,09	0,074>dp>0,25	4,41	10,07
1	250	1	0,09	0,074>dp>0,25	50,5	98,9
1	90	4	0,09	0,074>dp>0,25	3,2	3,2
1	250	4	0,09	0,074>dp>0,25	96,79	99,67
1	90	1	0,022	0,59>dp>0,71	0,27	7,31
1	250	1	0,022	0,59>dp>0,71	44,3	97,1
1	90	4	0,022	0,59>dp>0,71	0,7	1,1
1	250	4	0,022	0,59>dp>0,71	96,54	99,46
1	90	1	0,09	0,59>dp>0,71	3	13,9
1	250	1	0,09	0,59>dp>0,71	53,9	98,3
1	90	4	0,09	0,59>dp>0,71	4,43	4,34
1	250	4	0,09	0,59>dp>0,71	97,3	99,5
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	99,7	99,6
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	99,7	99,4
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	97,7	97,4
1-C	170	2,5	0,056	0,42>dp>0,5	98,6	98,5

Los efectos estimados de cada variable y de cada par de variables para este tipo de diseño se muestran en la Tabla 5.7, en la que se observa que los efectos de cada variable individual son prácticamente iguales en el diseño factorial fraccionado (2^{4-1}) que en el diseño factorial puro (2^4) -temperatura 68,4 en 2^{4-1} frente a 69,4 en 2^4 -; y el desglose de las interacciones de las variables dos a dos permite visualizar que la interacción de temperatura- λ tiene un efecto elevado en la

conversión de CO de nivel similar al efecto individual de λ (23,4). Además, se observa que el error estimado en el diseño 2^4 ha disminuido a la mitad (+/-18,4) con respecto al diseño 2^{4+1} (+/-36,0).

Tabla 5.7. *Efectos estimados para la conversión de CO para el diseño 2^4 .*

Variable	Efecto estimado	Error
A:temperatura	69,4	+/- 18,4
B:lambda	23,4	+/- 18,4
C:W/F	4,08	+/- 18,4
D:dp	0,81	+/- 18,4
AB	23,5	+/- 18,4
AC	1,46	+/- 18,4
AD	1,50	+/- 18,4
BC	-1,00	+/- 18,4
BD	0,89	+/- 18,4
CD	0,1275	+/- 18,4
Promedio	49,5	+/- 8,24

Los efectos obtenidos para cada variable y cada par de variables (Tabla 5.7) de procesar los resultados experimentales de conversión de CO y O₂ introducidos en la tabla de diseño (Tabla 5.6), muestran que la temperatura de reacción presenta el mayor efecto sobre la conversión de CO (69,4), seguido del efecto combinado temperatura- λ (23,5) y del efecto de λ (23,4).

Estos resultados se muestran gráficamente en el diagrama de Pareto estandarizado (Fig. 5.3), en el que se observa que la variable independiente temperatura sobrepasa la línea de significancia del efecto estandarizado de 95% de confianza. Además, hay que destacar que todas las variables y combinación en pares presentan efecto positivo en la conversión de CO, excepto el efecto cruzado de λ -W/F que muestra efecto negativo en la variable de respuesta. Un efecto negativo quiere decir que, el aumento de λ y W/F simultáneamente, ocasionan un descenso en la conversión de CO. Por otro lado, se observa que el tamaño de partícula, representado por su diámetro (dp), prácticamente no afecta a la conversión de CO en todo el intervalo de temperaturas estudiado (90-250 °C), ni tampoco la combinación de esta variable con λ o W/F, siendo los efectos los más pequeños (<1), no superando el 1,5 en la combinación de dp y temperatura. A la vista de estos resultados se puede decir que en el rango de dp estudiado no existen fenómenos de difusión interna.

En el diagrama de Daniel (Fig. 5.4) se observa el mismo resultado, pero representando la desviación estandar de la normal media en función del efecto estandarizado, siendo el efecto más significativo el que más se aleja de la línea normal, en este caso la temperatura, seguido de λ y de la interacción temperatura- λ .

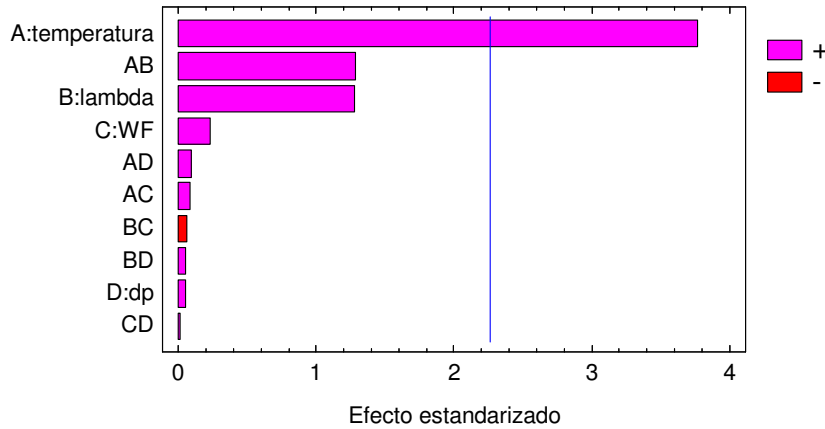


Fig. 5.3. Diagrama de Pareto de efectos para el diseño 2^4 .

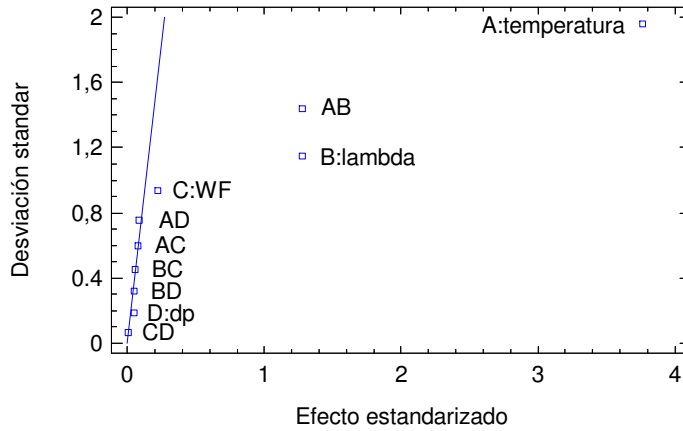


Fig. 5.4. Diagrama de Daniel de efectos para el diseño 2^4 .

El diagrama de efectos principales (Fig. 5.5) o efectos individuales de cada variable sobre la conversión de CO, muestra relación de tipo lineal para todas las variables en el rango de valores fijado (entre el nivel máximo y nivel mínimo), presentando pendiente positiva. La mayor pendiente la presenta la temperatura, por lo que se confirma que es la variable que influye más significativamente en la conversión de CO, como ya se había observado.

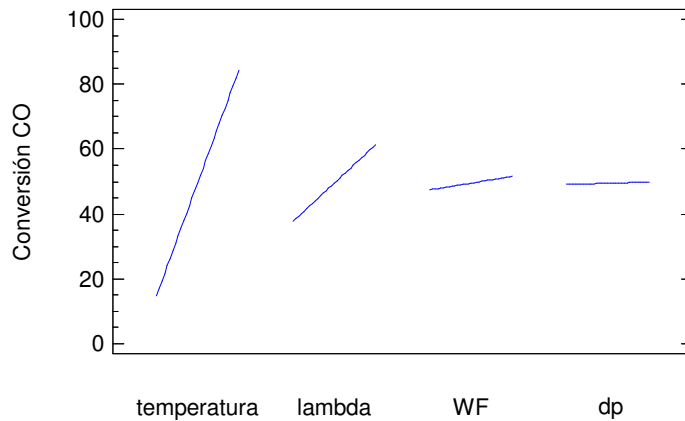


Fig. 5.5. Diagrama de efectos principales para el diseño 2^4

La interacción de cada par de variables (Fig. 5.6) muestra, por un lado, que presentan efecto positivo en la conversión de CO cuando interaccionan el nivel máximo de cada variable; es decir, que se obtiene mayor conversión de CO cuando se combina la mayor temperatura (A) y la mayor λ (B); y por otro, que la conversión de CO muestra relación lineal para los efectos de todos los pares de variables, puesto que las pendientes de cada par son prácticamente iguales, excepto para la interacción AB (temperatura- λ). La diferencia de pendiente de cada efecto en la interacción de las variables A y B indica que existe una relación no lineal entre la interacción AB y la conversión de CO; es decir, que la superficie de respuesta generada por la interacción de estas dos variables para valores determinados de relación W/F y de diámetro de partícula, no es un plano sino una superficie con cierta curvatura.

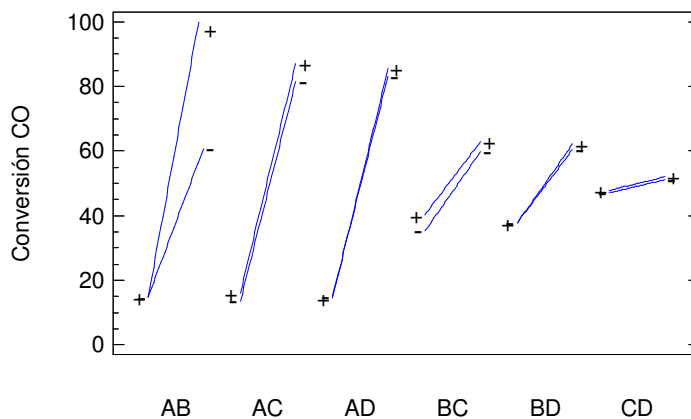


Fig. 5.6. Diagrama de interacciones de cada par de variables para el diseño 2^4 . AB (temperatura- λ), AC (temperatura-W/F), AD (temperatura-dp), BC (λ -W/F), BD (λ -dp) y CD (dp-W/F)

En la Tabla 5.8 se presenta el análisis de la varianza y se observa que la variable temperatura es la única que muestra un Valor-p inferior a 0,05 (0,0044); es decir, que con un 95% de confianza se puede afirmar que afecta a la conversión de CO.

Tabla 5.8. *Análisis de la varianza para la conversión de CO para el diseño 2⁴.*

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	Valor-p
A:temperatura	19269,6	1	19269,6	14,18	0,0044
B:lambda	2205,24	1	2205,24	1,62	0,2346
C:W/F	66,6672	1	66,6672	0,05	0,8297
D:dp	2,6244	1	2,6244	0,00	0,9659
AB	2213,23	1	2213,23	1,63	0,2338
AC	8,5264	1	8,5264	0,01	0,9386
AD	9,09022	1	9,09022	0,01	0,9366
BC	4,06022	1	4,06022	0,00	0,9576
BD	3,1684	1	3,1684	0,00	0,9625
CD	0,065025	1	0,065025	0,00	0,9946
Error total	12230,3	9	1358,92	-	-
Error corregido	36012,6	19	-	-	-

Cuando existe efecto significativo de las interacciones, como se observó en la tabla de efectos estimados (Tabla 5.7), y en el diagrama de interacciones (Fig. 5.6), la superficie de respuesta generada por los efectos de las variables en la conversión de CO, que describe el comportamiento de la respuesta promedio (conversión de CO) en cada punto de la región experimental, no se ajusta a un plano sino que tiene cierta curvatura.

Para obtener la superficie de respuesta, es necesario crear un nuevo diseño de experimentos; un diseño de segundo orden que permita estudiar, además de los efectos lineales y de interacción, los efectos cuadráticos y de curvatura. Se van a considerar como variables las que presentan mayor efecto en la conversión de CO: temperatura y λ . Así, el diseño que se elige en este caso es del tipo “2²+puntos centrales+puntos estrella y una variable de respuesta”. El punto central es el centro de la cara formada por los diferentes niveles de las variables, y los puntos estrella son unos puntos adicionales que se generan a una distancia determinada del centro, los cuales proporcionan el efecto de curvatura.

Hasta ahora se ha venido realizando el diseño para el intervalo de temperaturas de 90 °C a 250 °C, pero la región realmente importante es en la que existe control cinético. Por ello, en el nuevo diseño, que se realiza para la obtención de la superficie de respuesta, se considera el intervalo de temperatura entre 70 °C y 170 °C. Con estos datos de partida, se genera una nueva la tabla de diseño (Tabla 5.9), en la que se introducen los resultados experimentales de conversión de CO obtenidos tras la realización de los experimentos planificados en la tabla. En la tabla de diseño se denotan como “1-E” los experimentos en posición estrella, y como “1-C”

los experimentos del punto central. En este caso sólo se replica dos veces el punto central (mínimo número de réplicas), porque en los diseños anteriores se ha observado reproducibilidad suficiente de los datos.

Tabla 5.9. *Tabla de diseño de experimentos planificada por statgraphics para el diseño 2^2+E+C y resultados experimentales.*

Planificación previa			Resultados experimentales
Ensayo	T reacción (°C)	λ	X_{CO} (%)
1	170	4	97,3
1-E	49,3	2,5	1,0
1-E	120	4,62	2,72
1	70	1	3,5
1-E	190,7	2,5	99,6
1	170	1	39,6
1	70	4	1,75
1-E	120	0,37	4,95
1-C	120	2,5	8,13
1-C	120	2,5	8,13

En este tipo de diseño, y en el intervalo de temperaturas 70 °C a 170 °C, el efecto estimado (Tabla 5.10) de la temperatura es prácticamente igual que en el diseño 2^4 (67,7 para 2^2+E+C frente a 69,4 para 2^4), y es el efecto más significativo. El efecto de la interacción de temperatura- λ también es similar en ambos modelos (29,7 para 2^2+E+C frente a 23,5 para 2^4); sin embargo, el efecto de λ disminuye de 23,4 hasta 13,2 al pasar de un diseño 2^4 para el intervalo de temperatura 90-250 °C a un diseño 2^2+E+C a 70-170 °C. Cabe destacar que el efecto de temperatura (67,7) y el efecto combinado de temperatura- λ (29,7) son más significativos que el efecto de λ considerado de modo independiente (13,2). Se observa que, además de los efectos de las variables independientes (temperatura y λ), se consideran los efectos cuadráticos (AA y BB), que representan un término en el modelo de segundo orden que genera la superficie de respuesta. Es de destacar que los efectos cuadráticos tienen un efecto considerable en la conversión de CO (46,4 para AA y 29,7 para BB), lo que justifica que la superficie de respuesta no sea un plan, sino que presenta una curvatura apreciable.

Tabla 5.10. *Efectos estimados para la conversión de CO para el diseño 2^2+E+C .*

Variable	Efecto estimado	Error
A:temperatura	67,7	+/- 8,58
B:lambda	13,2	+/- 8,58
AA	46,4	+/- 11,3
AB	29,7	+/- 12,1
BB	-0,0524	+/- 11,3
Promedio	8,13	+/- 8,58

El diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Fig. 5.7) con el diseño 2^2+E+C representa gráficamente que la temperatura es la variable clave en la conversión de CO, puesto que sobrepasa en gran medida la línea de significancia o credibilidad predefinida correspondiente a 95%. Cabe destacar que, el efecto de temperatura y el efecto combinado de temperatura- λ , que está próximo a la línea de significancia establecida, son más significativos que el efecto de λ por separado; este resultado se puede apreciar debido al uso del diseño de experimentos y análisis de la varianza, que con un diseño convencional podría pasar desapercibido.

En el gráfico de Daniel o de probabilidad normal (Fig. 5.8) se visualiza que la temperatura de nuevo es la variable que más afecta a la conversión de CO.

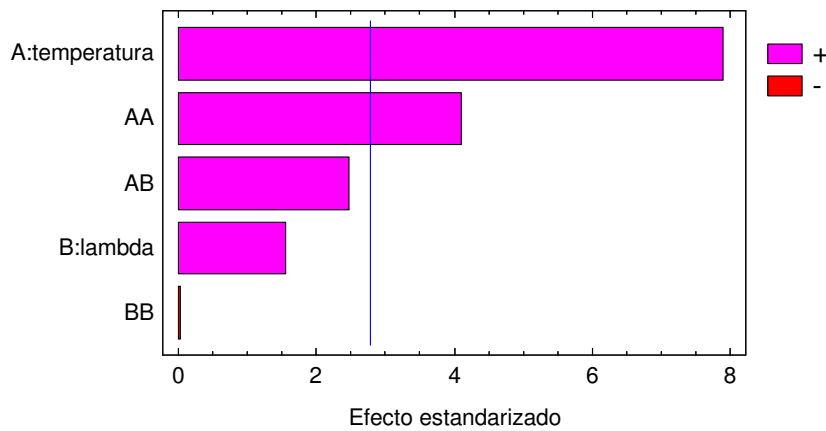


Fig. 5.7. Diagrama de Pareto de efectos para el diseño 2^2+E+C .

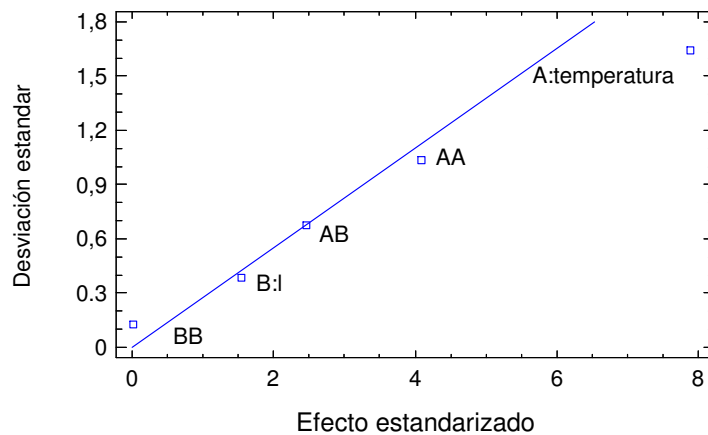


Fig. 5.8. Diagrama de Daniel de efectos para el diseño 2^2+E+C .

El diagrama de efectos principales (Fig. 5.9) o efectos individuales de cada variable sobre la conversión de CO, muestra relación de tipo no lineal para la conversión de CO en función de la temperatura entre el nivel mínimo (70 °C) y el nivel máximo (170 °C), y tipo lineal en función

de λ , ambas presentando pendiente positiva. La mayor pendiente la presenta la temperatura, por lo que se confirma que es la variable que influye más significativamente en la conversión de CO, como ya se había observado.

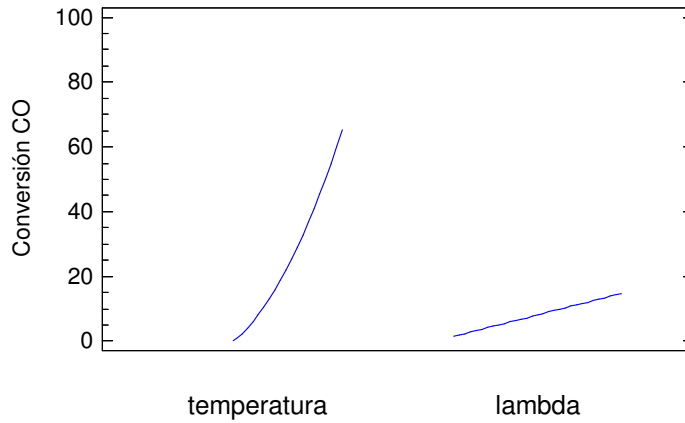


Fig. 5.9. Diagrama de efectos principales para el diseño 2^2+E+C .

El Valor-p obtenido del análisis de la varianza (Tabla 5.11) muestra que la variable temperatura y el efecto cuadrático de la temperatura (AA) presentan un valor inferior a 0,05 (0,0014 y 0,015, respectivamente); es decir, que con un 95% de confianza se puede afirmar que la temperatura afecta a la conversión de CO, y que la temperatura es la variable que más afecta al efecto de curvatura de la superficie de respuesta.

Tabla 5.11. Análisis de la varianza para la conversión de CO para el diseño 2^2+E+C .

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F	Valor-p
A:temperatura	9190,35	1	9190,35	62,4	0,0014
B:lambda	349,224	1	349,224	2,37	0,1984
AA	2461,84	1	2461,84	16,7	0,015
AB	885,36	1	885,36	6,01	0,070
BB	0,0031	1	0,0031	0,00	0,996
Error total	589,0	4	147,2	-	-
Error corregido	14032,7	9	-	-	-

A partir de los datos experimentales se estima el modelo de segundo orden que origina un polinomio en el que se consideran los efectos lineales de cada variable, los efectos de interacción, los efectos cuadráticos y de curvatura.

La ecuación del modelo para la obtención de la conversión de CO en función de las variables con efecto más significativo (temperatura y λ), es la que se muestra a continuación.

$$X_{CO} = 108,87 - 2,0458 \cdot T - 19,341 \cdot \lambda + 0,009282 \cdot T^2 + 0,1983 \cdot T \cdot \lambda - 0,0116 \cdot \lambda^2$$

en la que T es la temperatura de operación.

La representación gráfica del modelo obtenido genera una superficie de respuesta para la conversión de CO en función de la temperatura y λ en el intervalo de temperaturas 70-170 °C y λ 1-4, como se observa en la Fig. 5.10.

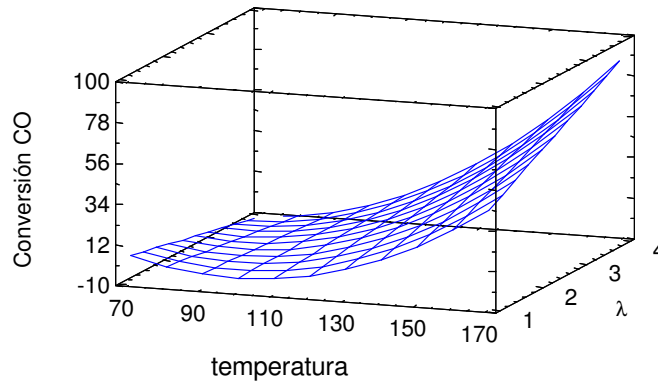


Fig. 5.10. Superficie de respuesta de la conversión de CO descrita por las variables temperatura y λ , para el diseño 2^2+E+C .

Se han introducido los puntos experimentales obtenidos, en la superficie de respuesta generada por el modelo (Fig. 5.11), y se observa que los resultados experimentales se ajustan satisfactoriamente.

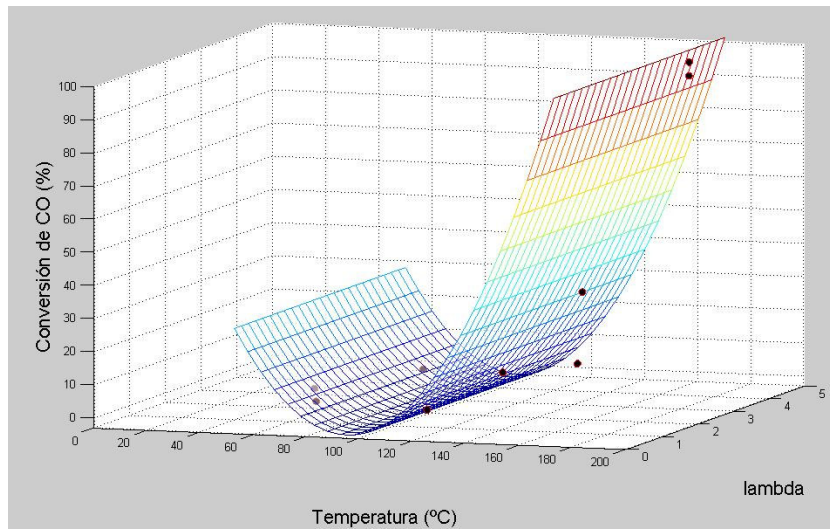


Fig. 5.11. Representación de los puntos experimentales en la superficie de respuesta modelo de la conversión de CO descrita por las variables temperatura y λ , para el diseño 2^2+E+C .

A la vista de estos resultados, se puede decir que la temperatura es la variable que afecta de forma más significativa, seguida de la interacción de temperatura- λ , a la actividad catalítica de la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ con el catalizador **PtLaA**. Además, se ha obtenido el modelo matemático de la superficie de respuesta de la conversión de CO en función de las variables realmente representativas con un número de experimentos reducido.

Cabe destacar que en la conversión de CO, la temperatura presenta el efecto más importante y, en concreto, es un efecto cuadrático (T^2); además, la interacción temperatura- λ , afecta de forma más relevante que λ , efectos que no se hubiesen podido cuantificar siguiendo un diseño de experimentos convencional.

Los datos experimentales se ajustan al modelo matemático obtenido mediante el diseño de experimentos y el análisis estadístico de los resultados, lo cual permite conocer el valor de conversión de CO en función de la temperatura y λ . De ahí la importancia en el diseño y operación del reactor de oxidación selectiva de CO, puesto que nos permite simular la conversión de CO para unas condiciones determinadas de temperatura y λ . Esto representa un beneficio en cuanto al ahorro de tiempo para la optimización de las condiciones de operación, ya que se reduce el número de experimentos.

5.2 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

A partir de los resultados obtenidos en estudio multifactorial con el catalizador **PtLaA**, y con objeto de realizar la validación experimental, se analiza cómo afecta a la conversión de CO y O₂, así como en la selectividad a CO₂ y H₂O, la variación de λ en función de la temperatura, manteniendo constantes el diámetro de partícula y la relación W/F. A continuación se estudia la influencia de la temperatura manteniendo constantes el resto de las variables; y por último se estudia la influencia de la relación W/F. Los ensayos se llevan a cabo con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**.

5.2.1 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN O₂/CO

Con objeto de determinar la cantidad de O₂ necesaria para llevar a cabo la oxidación de CO y optimizar su consumo, se han realizado una serie de experimentos en los que se varía la relación O₂/CO (λ). Además de optimizar el consumo de O₂, otro factor importante a tener en cuenta es la oxidación de H₂, reacción competitiva con la oxidación de CO, que un exceso de O₂ podría favorecer.

Normalmente se suele trabajar a valores altos de λ -entre 2 y 8- [3-6]; como consecuencia de ello en algunos casos se produce la oxidación de H₂ con conversión total de O₂, o bien se

consigue evitar la oxidación de H₂ –total o parcialmente- pero en la corriente de salida queda un porcentaje de O₂ que puede ser perjudicial en el proceso que tenga lugar aguas abajo.

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo con una alimentación constituida por 1% CO, 0,5-1%O₂, 41% H₂, en N₂, relación W/F=0,09 g_{cat.} ·s/ml y se ha realizado barrido de temperatura de 25 a 255 °C, con incremento de temperatura de 10 °C, permaneciendo en cada temperatura el tiempo necesario para la realización de 5 análisis. En cuanto a la relación O₂/CO, se ha trabajado con tres valores de λ : 1 (estequiométrico), 1,5 (intermedio) y 2 (doble del estequiométrico).

a) Influencia en la conversión

En la Fig. 5.12 se muestra la conversión de CO y de O₂ en función de la temperatura de reacción con el catalizador **PtAc**, para las diferentes relaciones O₂/CO. Se observa que para las diferentes λ , la conversión de CO muestra dependencia directa con la temperatura. La diferencia de conversión de CO es más acusada a elevadas temperaturas; a 205 °C con $\lambda=1$ se alcanza una conversión de CO de 42,5%, que aumenta a $\lambda=1,5$ hasta 67,8%, llegando a 97,7% de conversión de CO para $\lambda=2$. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto importante de temperatura- λ , observado en el estudio multifactorial.

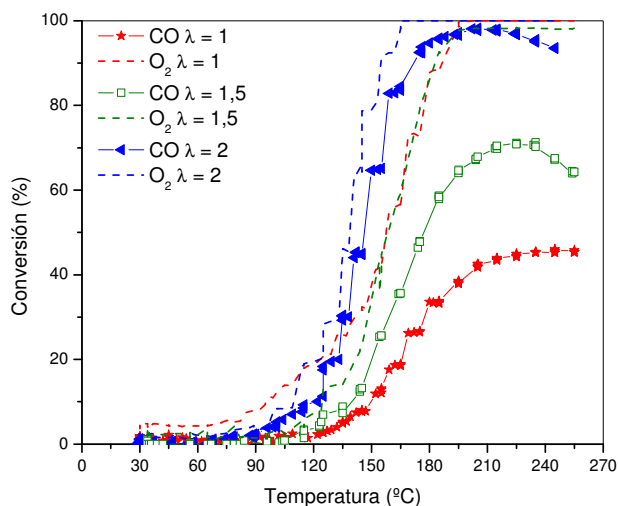


Fig. 5.12. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtAc** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

Por lo que respecta al oxígeno, en todos los casos se ha alcanzado conversión total.

La diferencia en el perfil de conversión de O₂ con respecto a la de CO es indicativo de la influencia en la selectividad hacia la oxidación de CO. Cabe destacar que la conversión máxima de CO para λ superiores se desplaza a temperaturas inferiores: 255 °C, 225 °C y 205 °C para

$\lambda=1, 1,5$ y 2 , respectivamente. Por tanto, existen dos efectos para que la conversión de CO aumente con el aumento de λ y con la temperatura; por un lado, la concentración de O_2 posibilita el desplazamiento de CO quimisorbido sobre el catalizador haciendo posible la reacción, y por otro, a elevada temperatura se favorece la desorción parcial de CO, facilitando la reacción.

Como se ha puesto de manifiesto en el análisis multifactorial, el efecto sinérgico de temperatura y λ tiene una influencia directa en la conversión de CO. El aumento de λ provoca el desplazamiento del CO quimisorbido y facilita la adsorción de O_2 para que tenga lugar la reacción de oxidación. De otro lado, el aumento de temperatura favorece este fenómeno. Sin embargo, un aumento excesivo de temperatura, si bien reduce el cubrimiento o favorece la desorción de CO, también puede favorecer la adsorción de H_2 provocando su oxidación. La interacción temperatura- λ permite aumentar la conversión de CO evitando la oxidación de H_2 .

El catalizador **PtSiA** (Fig. 5.13) muestra un comportamiento similar al catalizador **PtAc**, en cuanto a la conversión de CO, pero desplazadas a temperaturas superiores. Así, la conversión de CO a $205\text{ }^\circ\text{C}$ para $\lambda=1$ es de $24,9\%$, que aumenta hasta $47,9\%$ a $\lambda=1,5$ y llega a convertir el $96,2\%$ de CO con $\lambda=2$. A partir de $205\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se alcanza el máximo de conversión para $\lambda=2$, la conversión de CO desciende. La conversión de O_2 muestra un perfil diferente, quedando O_2 residual a la salida del reactor para $\lambda=2$; sin embargo, cuando se reduce la cantidad de O_2 alimentado hasta $\lambda=1,5$, el oxígeno alimentado se convierte totalmente. Con el catalizador **PtSiA**, parece ser que no es necesario trabajar con concentraciones de O_2 tan elevadas ($\lambda=2$).

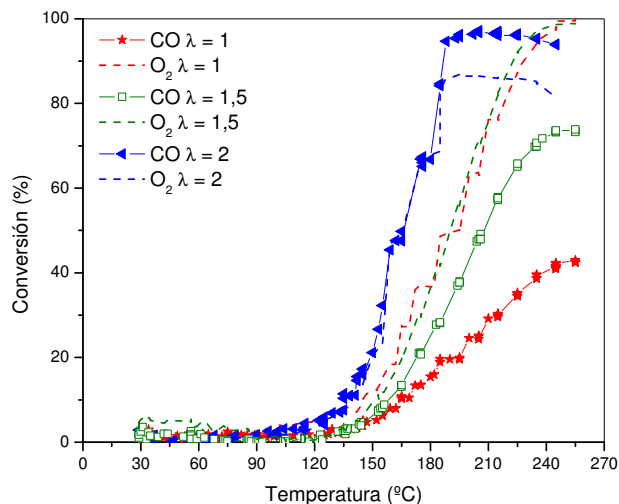


Fig. 5.13. Conversión de CO y O_2 en función de la temperatura, catalizador **PtSiA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

Con el catalizador **PtLaA** (Fig. 5.14) y $\lambda=2$, la temperatura no es la responsable de modificar la proporción de CO y O₂ adsorbido, puesto que existe paralelismo entre la conversión de CO y la conversión de O₂ en todo el intervalo de temperaturas. Sin embargo, la disminución de λ a 1,5 y a 1, provoca diferencias en los perfiles de conversión de CO con respecto a los de oxígeno, siendo superior la conversión de O₂. La semejanza que existe en la conversión de CO y O₂ indica que el CO y el O₂ se quimisorbe en distinto tipo de centros favoreciendo la adsorción de O₂ sin que sea necesaria la desorción de CO. A medida que disminuye la concentración de O₂, la conversión de CO se ve afectada en mayor medida por la temperatura, como ocurre con los catalizadores **PtAc** y **PtSiA**.

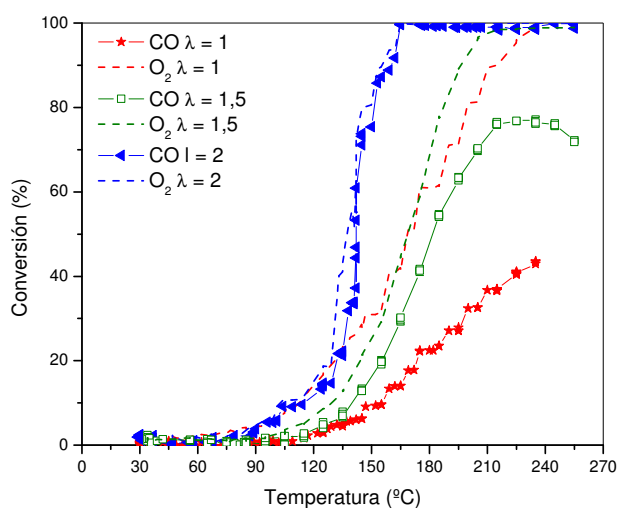


Fig. 5.14. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizador **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

b) Influencia en la selectividad

La selectividad de la reacción de oxidación de monóxido de carbono está influenciada por la concentración de O₂ en la alimentación. En la Fig. 5.15 se muestra la selectividad a la formación de CO₂ (a) y H₂O (b) en función de la temperatura y del valor de λ con el catalizador **PtAc**.

Para $\lambda=1$, se observa un aumento continuo de la selectividad a CO₂ al aumentar la temperatura como consecuencia de la desorción de parte del CO quimisorbido sobre la superficie del catalizador, hasta alcanzar selectividad del 89% a 240 °C. El aumento de λ hasta 1,5 facilita la desorción de CO superficial, lo que se traduce en un aumento de la selectividad a CO₂, especialmente a bajas temperaturas (<120 °C), donde se llega a alcanzar valores del 95%. Un mayor aumento de λ ($\lambda=2$) permite obtener selectividades próximas al 100% a partir de 150 °C.

Por lo que respecta a la selectividad a H_2O , cuando la concentración de O_2 no es suficiente para desplazar al CO quimisorbido en el catalizador, el oxígeno se invierte en la oxidación del H_2 , aumentando la selectividad a H_2O . En este sentido el aumento de λ hasta 2, a bajas temperaturas, tiene como consecuencia niveles de selectividad a H_2O próximos a 0%. El aumento de la temperatura de reacción para $\lambda < 2$ tiene un efecto más significativo que el parámetro λ sobre la selectividad a H_2O , de ahí que la selectividad a H_2O para $\lambda=1$ y 1,5 estén prácticamente solapadas.

El efecto de la temperatura se ha cuantificado en el análisis multifactorial en el que se ha obtenido que la conversión de CO es función de la T^2 ($X_{CO}=f(T^2)$), de ahí su mayor influencia con respecto a λ .

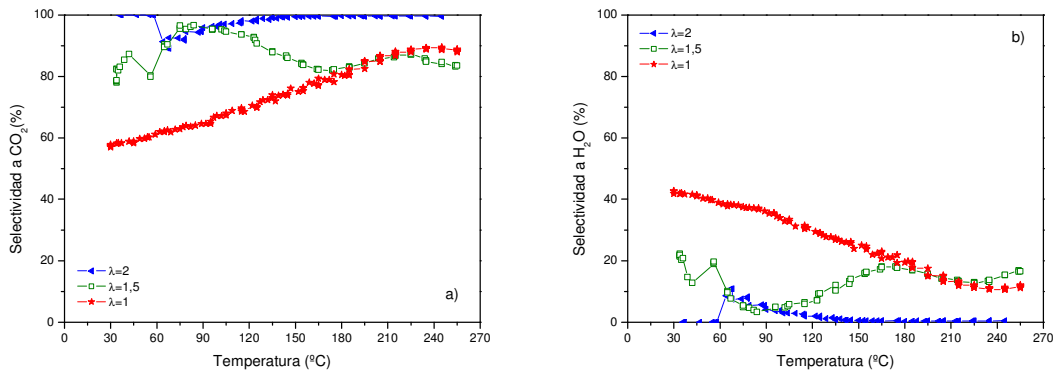


Fig. 5.15. Selectividad en función de la temperatura, catalizador **PtAc** con diferente λ : 1, 1,5 y 2. a) CO_2 , b) H_2O

Con el catalizador **PtSiA** (Fig. 5.16), es posible alcanzar selectividades a CO_2 próximas al 100%, incluso a $\lambda=1$ a 140 °C (Fig. 5.16.a). En este caso, el aumento de la temperatura facilita la desorción de CO con respecto al catalizador anteriormente estudiado, lo que facilita la adsorción de O_2 incluso a bajas concentraciones, favoreciendo la reacción con el CO . Para $\lambda=1$, el aumento de la temperatura hasta 140 °C produce un descenso progresivo de la selectividad a H_2O (Fig. 5.16.b). Para $\lambda > 1$, la selectividad hacia CO_2 a temperatura inferior a 120 °C es prácticamente total. El aumento de la temperatura por encima 140 °C puede dificultar la adsorción de O_2 cuando en el medio de reacción está en bajas concentraciones ($\lambda < 2$), lo que se manifiesta en un leve descenso de la selectividad a CO_2 favoreciendo la oxidación de H_2 .

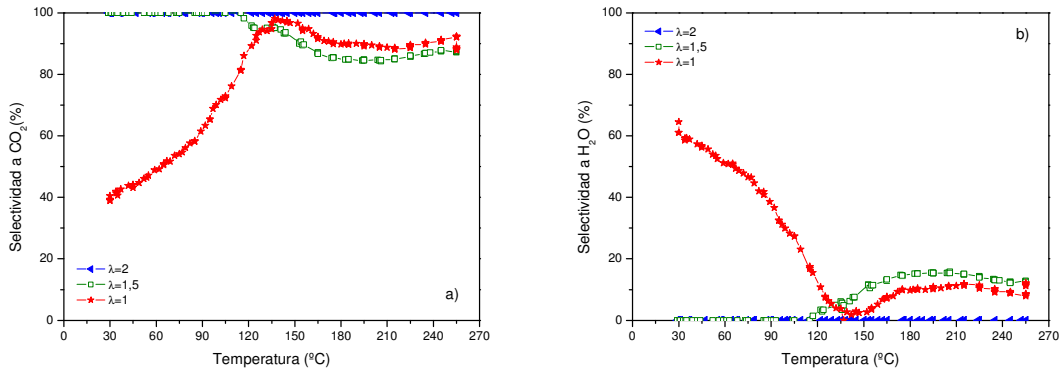


Fig. 5.16. Selectividad en función de la temperatura, catalizador **PtSiA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2. a) CO₂, b) H₂O

La selectividad a CO₂ con el catalizador **PtLaA** (Fig. 5.17), también revela que el aumento de O₂ presente en la alimentación favorece la oxidación de CO, manifestándose en un aumento de la selectividad a la formación de CO₂.

Para $\lambda=1$, el aumento de la temperatura produce un aumento de la selectividad a CO₂ hasta alcanzar el 94% a 235 °C, por lo que el aumento de la temperatura favorece la desorción de CO y facilita la adsorción O₂ y posterior oxidación de CO. Para λ superior a 1, la selectividad a CO₂ muestra valores en torno al 100% a temperaturas inferiores a 115 °C, temperatura a partir de la cual la selectividad a CO₂ desciende con $\lambda=1,5$. A partir de 140 °C, la selectividad a CO₂ para $\lambda=1$ y 1,5 presenta perfiles paralelos, por lo que la influencia de la temperatura es más significativa que el efecto de λ , como ocurre en el catalizador **PtAc**.

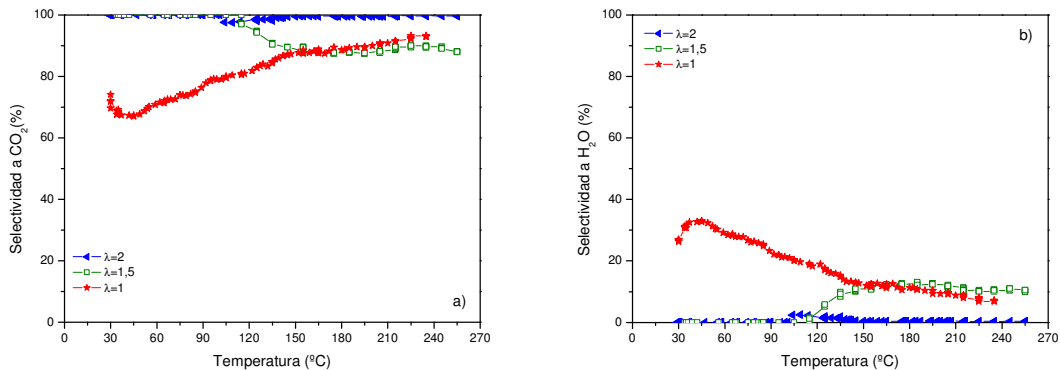


Fig. 5.17. Selectividad en función de la temperatura, catalizador **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2. a) CO₂, b) H₂O

c) Estudio comparativo

Para analizar la influencia de la relación O_2/CO en la actividad y selectividad de los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** en reacción, se ha estimado la T_{10} , la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{10} , la actividad catalítica, la T_{50} , la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{50} , y la energía de activación aparente. Los cálculos se han realizado en base a las ecuaciones expuestas en el Apartado 2.2.3.3.

La temperatura a la cual la conversión de CO es del 10% (T_{10}) con cada catalizador y con los tres valores de λ estudiados (Fig. 5.18) muestra que, a bajas temperaturas, donde existe control cinético de la reacción, los catalizadores **PtAc** y **PtLaA** presentan T_{10} similares e inferiores al catalizador **PtSiA**, manifestándose en mayor medida la influencia de λ en el catalizador **PtLaA**. Así, al aumentar λ de 1 a 1,5, la T_{10} disminuye de 155 °C a 142 °C, alcanzando 10% de conversión de CO a 114 °C con $\lambda=2$.

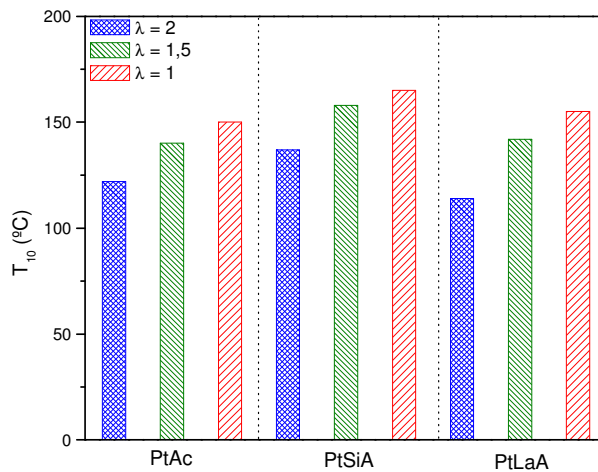


Fig. 5.18. T_{10} , catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2

Se ha estimado la actividad catalítica con cada catalizador para los diferentes valores de λ a 114 °C (Fig. 5.19), y se obtiene que, al aumentar λ de 1 a 1,5, la actividad se ve ligeramente incrementada. Incremento que es mucho más significativo al aumentar λ hasta 2 puesto que la actividad catalítica pasa de valores inferiores a $0,1 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ a valores de $0,14 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$, $0,33 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ y $0,46 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ con los catalizadores **PtSiA**, **PtAc** y **PtLaA**, respectivamente.

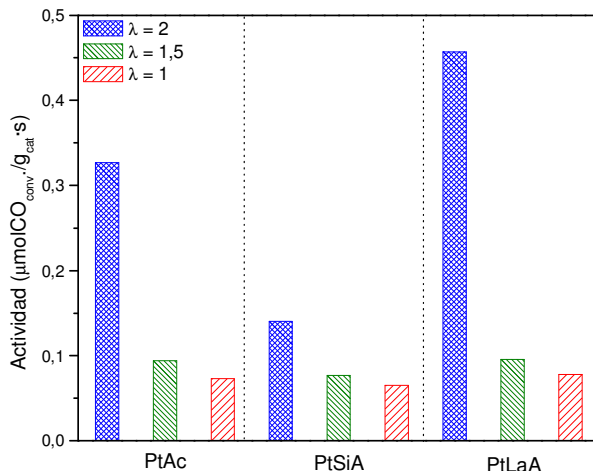


Fig. 5.19. Actividad catalítica, **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

En la Fig. 5.20 se representa la selectividad a CO_2 a T_{10} con cada catalizador y los diferentes valores de λ . Con los catalizadores **PtAc** y **PtLaA**, se observa que, a medida que aumenta λ , la selectividad a CO_2 aumenta (Fig. 5.20.a), y por tanto la selectividad a H_2O disminuye (Fig. 5.20.b). A T_{10} , con el catalizador **PtAc** se produce una ligera oxidación de H_2 , siendo superior para los tres valores de λ ensayados con respecto a los catalizadores **PtSiA** y **PtLaA**. El incremento de selectividad a CO_2 que se experimenta con el catalizador **PtSiA** a $\lambda=1$ entre 120 y 150 °C, hasta niveles próximos del 100%, es el responsable de la tendencia que muestra la selectividad a CO_2 a T_{10} . Una mayor concentración de O_2 en el medio facilita el desplazamiento del CO quimisorbido y, por tanto, favorece la reacción de oxidación de CO , con lo que aumenta la selectividad a CO_2 a T_{10} . Por otro lado, a baja temperatura se ha observado participación de oxígeno procedente del soporte en los ensayos de TPD realizados en los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** en los que se ha quimisorbido CO en ausencia de oxígeno en fase gas (Fig. 3.9, 3.11 y 3.12). Este hecho indica que una mayor concentración de oxígeno en fase gas facilita el intercambio con el oxígeno del soporte y aumenta la producción de CO_2 .

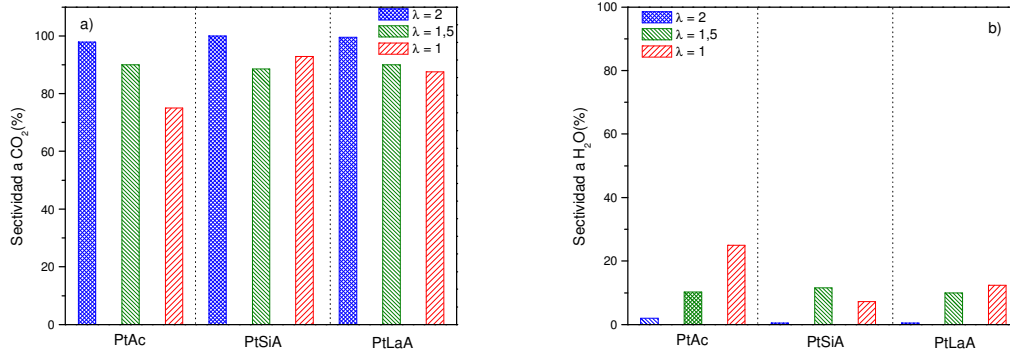


Fig. 5.20. Selectividad a T_{10} , catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

a) CO₂, b) H₂O

La T_{50} con cada catalizador en función de la concentración de O₂ alimentada al sistema (Fig. 5.21) muestra de forma más intuitiva el aumento de temperatura que requieren los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, para obtener conversiones de CO de valores similares; 50% en este caso. Con $\lambda=1$, y hasta 255 °C, no se alcanza conversión de CO del 50% con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**. Para $\lambda=1,5$, la temperatura para la cual la conversión de CO alcanza el 50% es 208 °C, 178 °C y 170 °C con los catalizadores **PtSiA**, **PtAc** y **PtLaA**, respectivamente. Con $\lambda=2$, la T_{50} desciende hasta 165 °C, 145 °C y 137 °C, con los catalizadores **PtSiA**, **PtAc** y **PtLaA**, respectivamente. El orden de T_{50} para estos catalizadores coincide con el orden de actividad catalítica de CO estimado (Fig. 5.19).

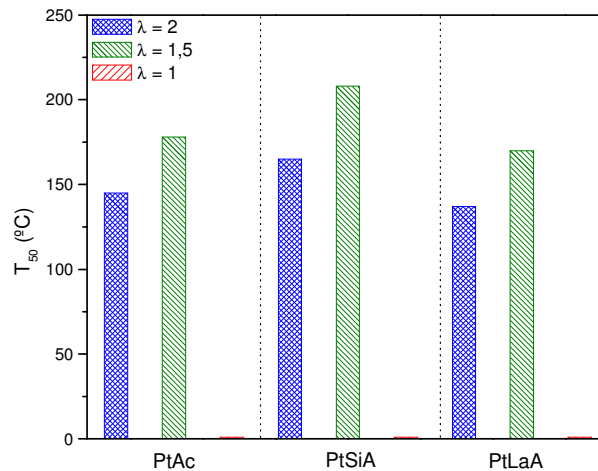


Fig. 5.21. T_{50} , **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

La selectividad a CO_2 a T_{50} (Fig. 5.22.a) para $\lambda=2$ es prácticamente total con todos los catalizadores. El descenso de selectividad a CO_2 con $\lambda=1,5$, a estos niveles de conversión de CO (50%) es más acusado que el que se observa a T_{10} , por lo que la oxidación de H_2 es más significativa (Fig. 5.22.b), alcanzando valores de 17 y 15% con los catalizadores **PtAc** y **PtSiA**, respectivamente. El catalizador **PtLaA** a T_{50} es el más selectivo a la oxidación de CO incluso a $\lambda=1,5$.

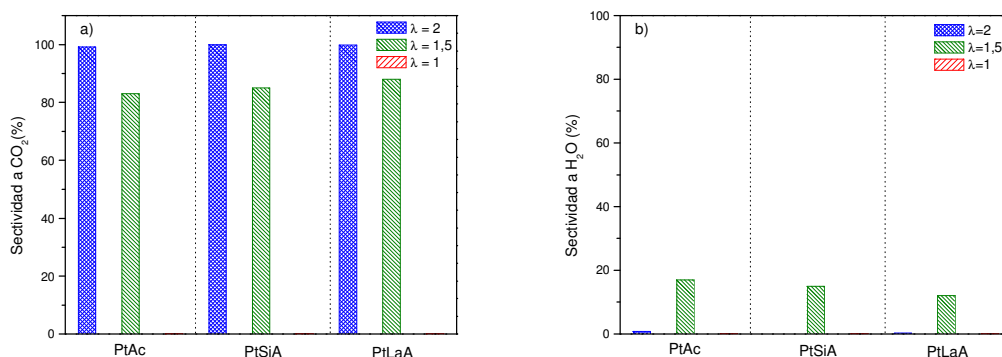


Fig. 5.22. Selectividad a T_{50} , catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2
a) CO_2 , b) H_2O

La energía de activación aparente estimada en la región de bajas temperaturas en la que la reacción está controlada exclusivamente por la cinética, con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** para diferente λ (Fig. 5.23), muestra que los catalizadores son más activos cuando existe mayor concentración de O_2 en el medio de reacción, puesto que requieren menos energía para activar la reacción de conversión de CO en CO_2 . Así, el catalizador **PtAc**, que para $\lambda=1$ necesitaba 86,3 kJ/mol para activarse, al aumentar el O_2 hasta 2 requiere 79,9 kJ/mol. El catalizador **PtSiA** es el que se activa más fácilmente, puesto que es el que presenta menores valores de E_a . De nuevo, con este parámetro vuelve a quedar evidente que el aumento de concentración de O_2 en la reacción de oxidación selectiva de CO , para los catalizadores y las condiciones de operación ensayados, mejora los resultados con respecto a los obtenidos con $\lambda=1$.

A la vista de estos resultados se observa que el catalizador que requiere menor energía para activar la oxidación de CO es el **PtSiA**; no obstante, el catalizador **PtLaA**, con energía de activación ligeramente superior para los valores de λ probados, es más selectivo a la formación de CO_2 .

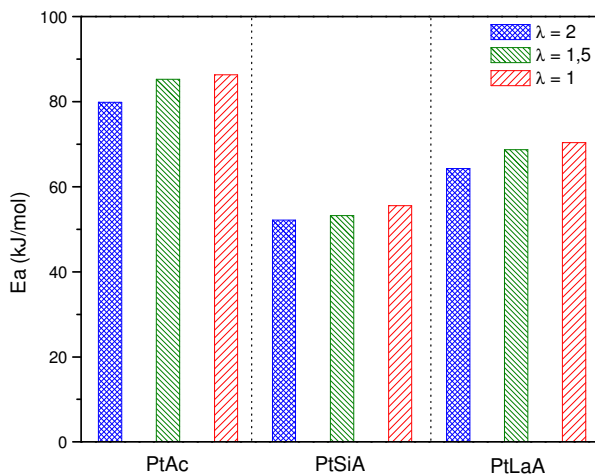


Fig. 5.23. Energía de activación aparente catalítica para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente λ : 1, 1,5 y 2.

5.2.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En la mayor parte de los experimentos con los diferentes catalizadores probados en esta memoria se han realizado ensayos catalíticos haciendo barrido de temperatura de 25 a 255 °C con incrementos de 10 °C. En este apartado se va a llevar a cabo una comparación de la estabilidad en el tiempo de la actividad y selectividad con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** para 4 temperaturas dadas (100 °C, 120 °C, 180 °C y 200 °C). Se han seleccionado estas temperaturas porque dos son temperaturas bajas (100 °C y 120 °C), temperaturas en torno a los valores de T_{10} , y las otras dos, temperaturas altas (180 °C y 200 °C), a las que los catalizadores alcanzan la conversión de CO máxima. No se ha estudiado una temperatura intermedia porque en el encendido del catalizador es muy complejo controlar la temperatura en un valor determinado. Se ha utilizado la alimentación de referencia (Apartado 2.2.3.2) y se ha realizado el primer análisis a los 5 min de comenzar a alcanzar la temperatura establecida con el fin de dar tiempo suficiente para homogeneizar o estabilizar los productos en la corriente de entrada y salida del reactor.

a) Influencia en la conversión

La Fig. 5.24 muestra la conversión de CO en función del tiempo a diferentes temperaturas con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**. Se observa elevada estabilidad de la conversión de CO frente al tiempo y clara dependencia con la temperatura. Los valores de conversión de CO obtenidos para 100 °C, 120 °C, 180 °C y 200 °C son superiores con el catalizador **PtLaA**, seguido por el catalizador **PtAc**, presentando las conversiones de CO inferiores el catalizador **PtSiA**.

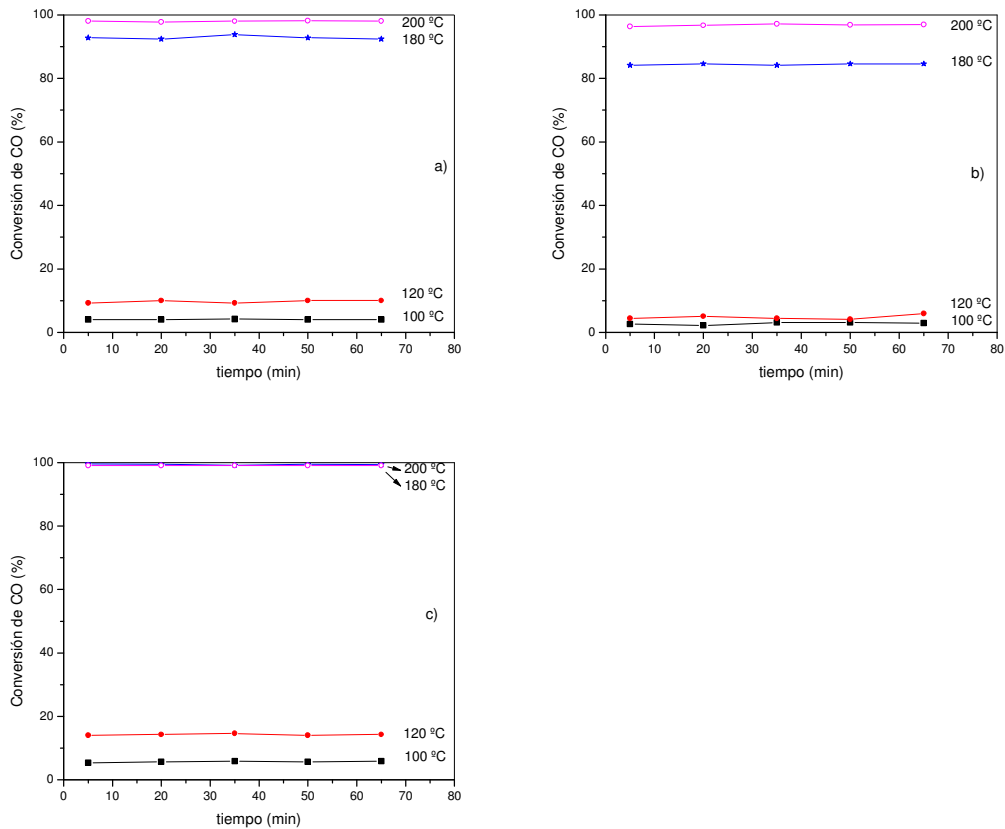


Fig. 5.24. Conversión de CO en función del tiempo en reacción para diferente temperatura. Catalizadores: a) **PtAc**, b) **PtSiA** y c) **PtLaA**.

b) Influencia en la selectividad

Se ha representado la selectividad a CO₂ (Fig. 5.25.I) y a H₂O (Fig. 5.25.II) en función del tiempo para las diferentes temperaturas con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**. Se observa estabilidad en el tiempo. El catalizador **PtSiA** es el más selectivo a la oxidación de CO, presentando valores prácticamente del 100%, seguido por el catalizador **PtLaA** con selectividad a CO₂ superior a 98% a 120 °C, que se hace prácticamente total a 200 °C. Con el catalizador **PtAc** la selectividad a CO₂ aumenta con la temperatura, asciende de 96% a 100 °C a 99,6% para 200 °C.

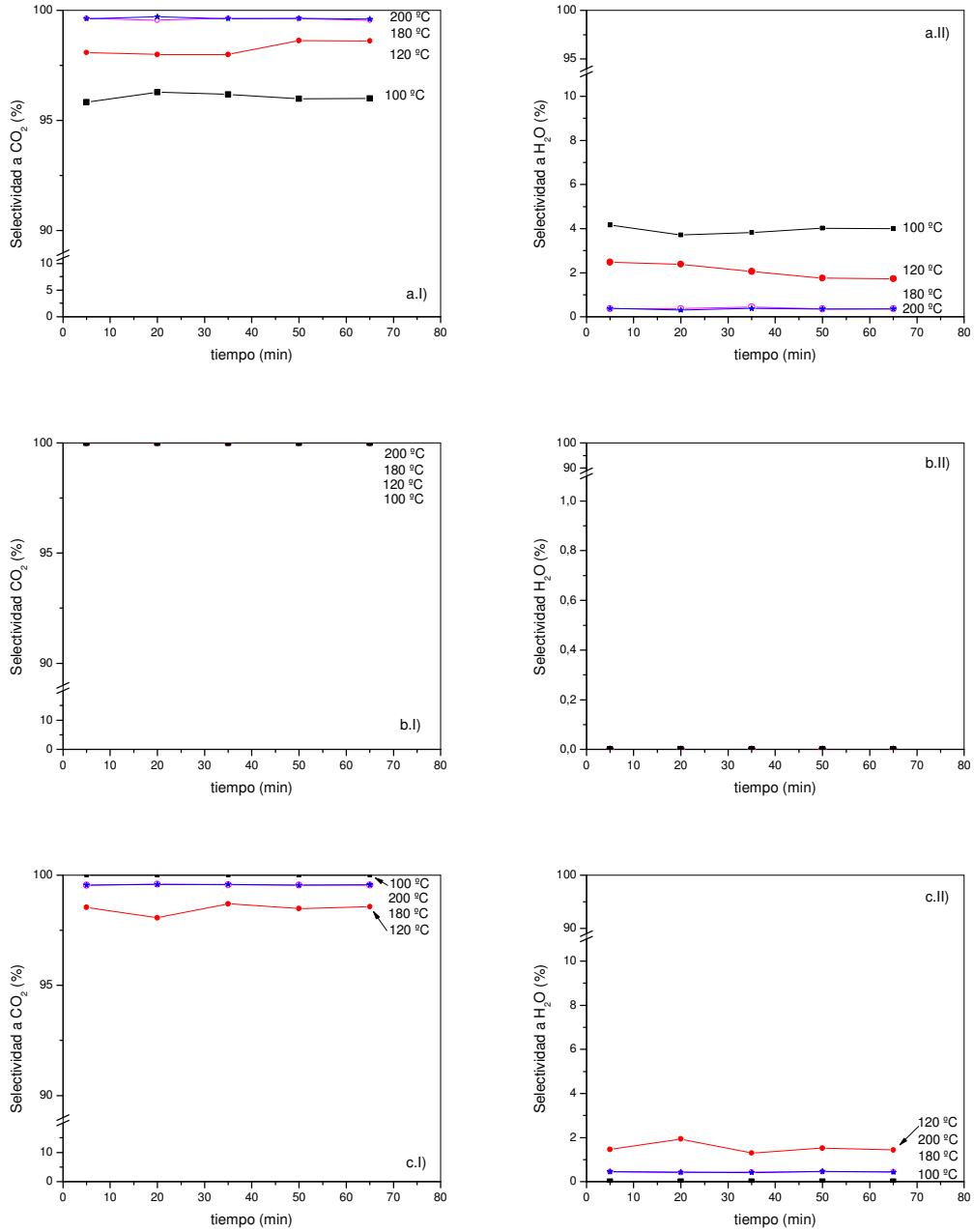


Fig. 5.25. Selectividad en función del tiempo en reacción para diferente temperatura. Catalizadores: a) PtAc b) PtSiA y c) PtLaA. I) CO₂, y II) H₂O.

5.2.3 INFLUENCIA DE LA RELACION W/F

En este apartado se presentan los resultados de la influencia de la relación masa de catalizador con respecto al caudal total alimentado (W/F) en la actividad y selectividad a la oxidación de CO con los catalizadores PtAc, PtSiA y PtLaA. Las condiciones de operación son

las que se detallan en el Apartado 2.2.3.2. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo a dos W/F diferentes: 0,045 g_{cat}·s/ml y a 0,09 g_{cat}·s/ml, que corresponden con una velocidad espacial de 24140 h⁻¹ y 12130 h⁻¹, respectivamente.

a) Influencia en la conversión

En la Fig. 5.26 se representa la conversión de CO y O₂ en función de la temperatura de reacción con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, operando con W/F=0,09 g_{cat}·s/ml y 0,045 g_{cat}·s/ml. Se observa que al suministrar doble caudal de alimentación para la misma masa de catalizador, el perfil de conversión de CO es prácticamente idéntico, pero desplazado a temperaturas ligeramente superiores.

La conversión máxima de CO con el catalizador **PtAc** (Fig. 5.26.a) a W/F=0,09 g_{cat}·s/ml es 97,7% a 205 °C, mientras que para W/F=0,045 g_{cat}·s/ml es 96,7% a 210 °C. Por lo que respecta a la conversión de O₂, es total a temperatura similar para las dos relaciones de W/F (175 °C).

La influencia de la disminución del parámetro W/F con el catalizador **PtSiA** en la conversión de CO y O₂ (Fig. 5.26.b) es más drástica que en el caso anterior, desplazándose los perfiles hacia temperaturas considerablemente superiores. La máxima conversión de CO alcanza idéntico valor (96,8%) para los dos W/F; sin embargo, para W/F=0,09 g_{cat}·s/ml la temperatura es inferior (205 °C) a la temperatura requerida para W/F=0,045 g_{cat}·s/ml (255 °C). Por lo que respecta a la conversión de O₂, para W/F=0,045 g_{cat}·s/ml presenta un perfil diferente a la conversión de CO, resultando superior a igualdad de temperatura.

Con el catalizador **PtLaA** (Fig. 5.26.c), el descenso de W/F en la conversión de CO, no es tan notorio como en el catalizador **PtSiA**. El efecto del desplazamiento de los perfiles de conversión de CO a O₂ a temperaturas ligeramente superiores es similar al que tiene lugar en el catalizador **PtAc**. Cabe destacar que con el catalizador **PtLaA**, para ambos valores de W/F, la conversión de CO, tras alcanzar el máximo, se estabiliza hasta la temperatura máxima estudiada (255 °C), a diferencia de lo que ocurre con los otros catalizadores en los que desciende la conversión de CO. Este comportamiento indica que la adsorción de CO está favorecida en este caso hasta temperaturas superiores.

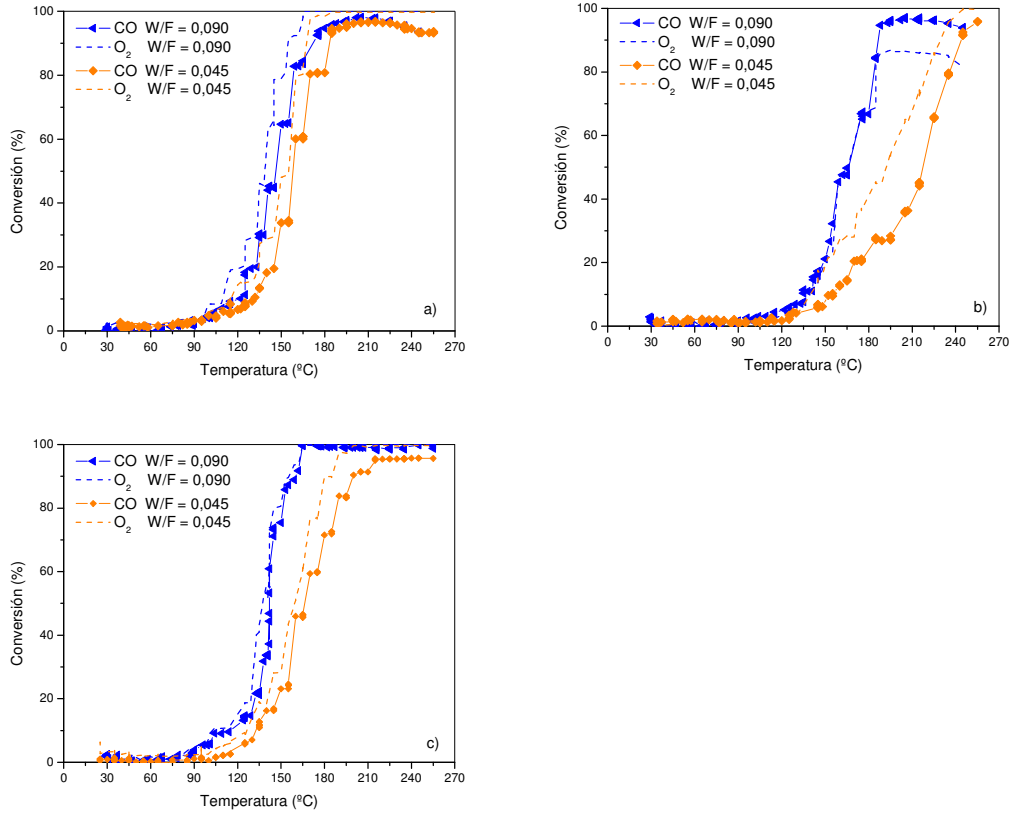


Fig. 5.26. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura con diferente W/F.
Catalizadores: a) **PtAc**, b) **PtSiA** y c) **PtLaA**.

A la vista de los resultados de conversión de CO en función de la temperatura, para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** se puede decir que, la disminución de W/F a la mitad, no ha representado un cambio significativo en cuanto a la conversión máxima de CO obtenida, aunque sí que se ha desplazado a temperaturas superiores.

b) Influencia en la selectividad

En este apartado se estudia la influencia de la relación W/F en la selectividad a CO₂ y a H₂O. Con el catalizador **PtAc** (Fig. 5.27), la selectividad a CO₂ a temperatura inferior a 120 °C es prácticamente total para W/F=0,045 g_{cat}:s/ml, por lo que la oxidación de CO no está limitada por la adsorción de O₂. A partir de 120 °C, la selectividad a CO₂ desciende hasta niveles del 75%. Este descenso puede ser debido a que se activa la adsorción H₂ sobre una fracción del mismo tipo de centros en los que se adsorbe el CO, como se observa en el TPD obtenido tras la adsorción secuencial de H₂ y CO sobre el catalizador **PtAc** (Fig. 3.24). La adsorción de H₂ produce un descenso en el pico de desorción de CO que aparece en torno a 150 °C, en comparación con el TPD realizado previamente con la adsorción de CO (Fig. 3.9). Como

consecuencia de la presencia de H_2 y CO adsorbidos, se detecta un pico de desorción de H_2 a la misma temperatura ($150\text{ }^\circ\text{C}$). Esta temperatura es coincidente con el aumento de la selectividad hacia la formación de H_2O . El aumento de la temperatura de reacción produce la desorción de CO sobre el tipo de centros que serían responsables de la oxidación de CO . El aumento de la relación W/F , si bien no tiene efecto sobre la conversión de CO , facilita la oxidación de H_2 para producir H_2O a temperatura superior a $190\text{ }^\circ\text{C}$.

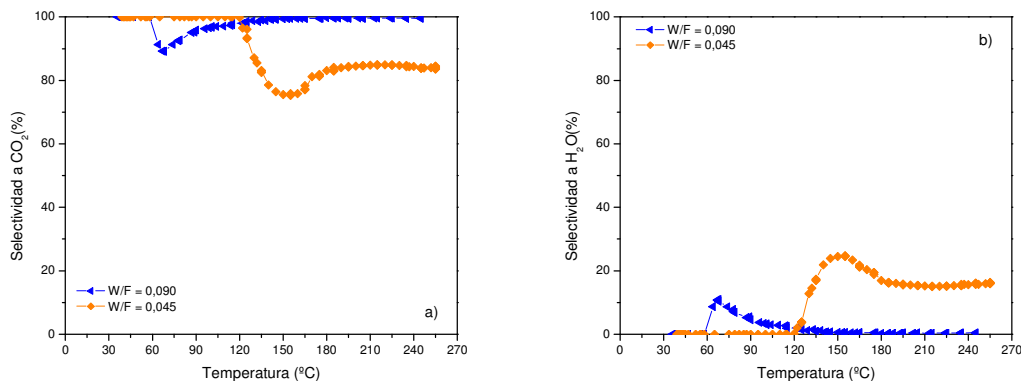


Fig. 5.27. Selectividad en función de la temperatura para el catalizador **PtAc** con diferente W/F . a) CO_2 y b) H_2O .

Con el catalizador **PtSiA** (Fig. 5.28) la selectividad a CO_2 para $W/F=0,045\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ a bajas temperaturas desciende hasta niveles del 50% con respecto a $W/F=0,09\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$. La disminución de la relación W/F implica un aumento del número de moles de CO por centro activo de catalizador. La competencia en la adsorción de CO y O_2 sobre el mismo tipo de centros hace necesario el aumento de la temperatura para facilitar la adsorción de O_2 en los centros que han quedado libres como consecuencia de la desorción de CO .

Ante la dificultad de la adsorción de O_2 , éste reacciona con el H_2 produciendo H_2O , como muestra la elevada selectividad a H_2O a baja temperatura. A medida que aumenta la temperatura, comienza a desorberse el CO adsorbido y comienza la adsorción de O_2 para oxidar el CO , produciéndose así un aumento de la selectividad a CO en función de la temperatura.

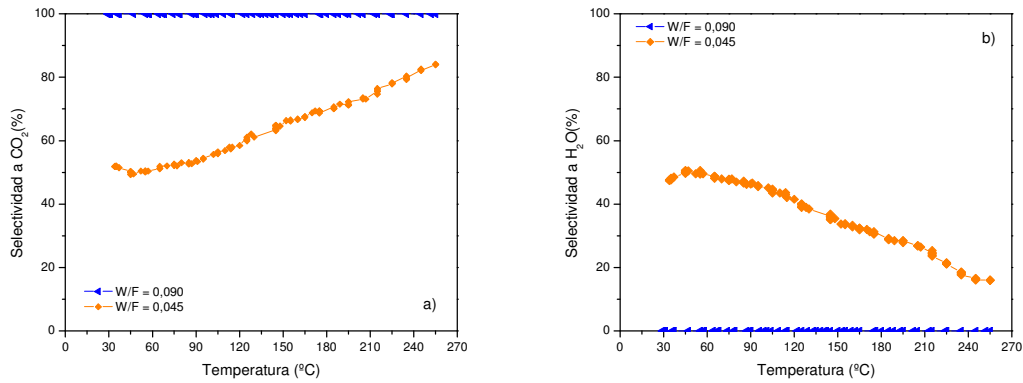


Fig. 5.28. Selectividad en función de la temperatura para el catalizador **PtSiA** con diferente W/F . a) CO_2 y b) H_2O

La selectividad a CO_2 con el catalizador **PtLaA** (Fig. 5.29) no se ve influenciada por el descenso de W/F a temperaturas inferiores a 100 °C, siendo prácticamente total. A partir de 100 °C, se observa un descenso en la selectividad a CO_2 provocado por la oxidación de H_2 , que se ha quimisorbido sobre las mismas especies que se quimisorbe el CO que reacciona a esta temperatura, como muestra el TPD obtenido de la adsorción consecutiva de H_2 y CO (Fig.3.25), en el que se observa el descenso de intensidad en la desorción de CO a baja temperatura con respecto al TPD en ausencia de H_2 (Fig. 3.12). A partir de 140°C, se observa un aumento progresivo de la selectividad a CO_2 con la temperatura, lo cual indica que el H_2 comienza a desorberse y se favorece la oxidación de CO , este efecto se incrementa con el aumento de la temperatura.

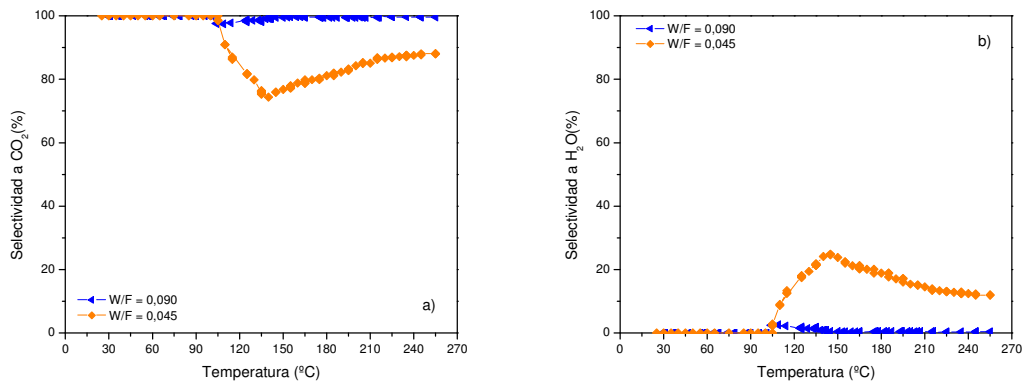


Fig. 5.29. Selectividad en función de la temperatura para el catalizador **PtLaA** con diferente W/F . a) CO_2 y b) H_2O

c) Estudio comparativo

Analizando la T_{10} (Fig. 5.30) se observa que con $W/F=0,045 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$, el catalizador **PtAc** es el que requiere menor temperatura para convertir el 10 % de CO (130 °C), seguido por el catalizador **PtLaA** (133 °C) y el catalizador **PtSiA** (157 °C). Al aumentar W/F a $0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$, disminuye la temperatura a la cual se obtiene el 10% de conversión de CO, siendo el catalizador **PtLaA** el que presenta menor T_{10} (114 °C). Por lo general, el aumento de W/F de $0,045 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ a $0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ en los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, ha provocado un descenso en la T_{10} , lo cual indica que la activación de la reacción de oxidación de CO se produce a menor temperatura con $W/F=0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.

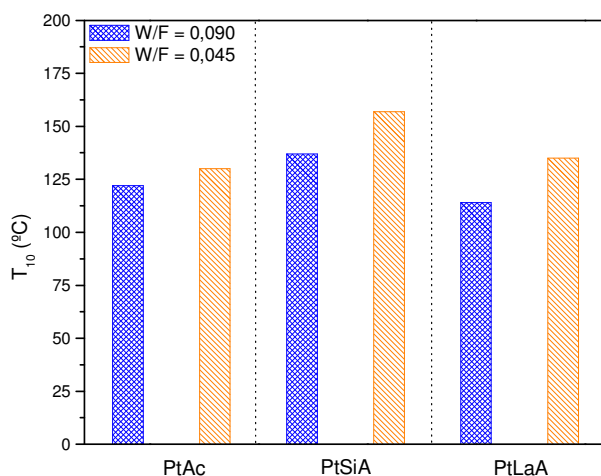


Fig. 5.30. T_{10} para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F .

Se ha estimado la actividad catalítica a 114 °C, para analizar la influencia de la disminución de W/F de $0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ a la mitad, con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**. La reducción del valor de W/F a la mitad es equivalente a alimentar el doble de caudal para la misma masa de catalizador presente en el lecho, conservando las concentraciones de los reactivos. Por tanto, para conversiones de CO próximas, la actividad catalítica tiene que ser superior, como se observa en la Fig. 5.31. Este fenómeno es más notable con el catalizador **PtAc**, en el que la conversión de CO sólo desciende un 1% a elevadas temperaturas, aunque es necesario resaltar que la actividad está calculada a bajas temperaturas. La actividad asciende de $0,32 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ para $W/F=0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ a $0,52 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ para $W/F=0,045 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$. El catalizador **PtSiA** es el que presenta menor actividad y es en el que la actividad catalítica a la oxidación de CO se ve afectada en menor medida. La actividad catalítica es mayor para el catalizador **PtLaA** tanto para $W/F=0,09 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ ($0,45 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$), como para $W/F=0,045 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$ ($0,57 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$).

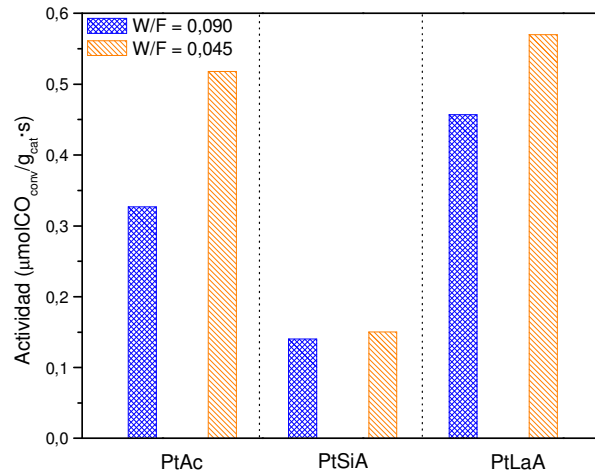


Fig. 5.31. Actividad catalítica para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F .

En la Fig. 5.32 se observa que la selectividad a CO_2 , a T_{10} , desciende con el descenso de la relación W/F . El descenso es más acusado con el catalizador **PtSiA**, en el cual la oxidación de CO está limitada por la adsorción de O_2 . Cabe destacar que a T_{10} con $W/F=0,045 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$, se ha activado la oxidación de H_2 , alcanzando con el catalizador **PtSiA** valores de 33,5%, seguido por el catalizador **PtLaA** y el catalizador **PtAc**.

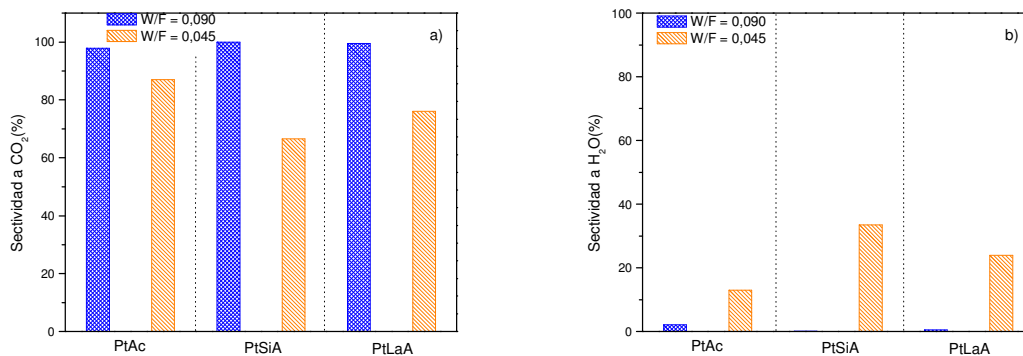


Fig. 5.32. Selectividad a T_{10} , catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F . a) CO_2 y b) H_2O

La variable W/F en la temperatura de encendido del catalizador o T_{50} (Fig. 53.3), para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, muestra el desplazamiento hacia temperaturas superiores para conversión de CO de 50%. Se observa que el catalizador **PtSiA** es el que mayor diferencia de temperaturas presenta cuando el valor de W/F desciende de $0,09 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$ a $0,045 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$ ($160 \text{ }^\circ\text{C}$ y $215 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente). El catalizador **PtLaA**, para ambos valores de W/F , es el que presenta menor T_{50} , $137 \text{ }^\circ\text{C}$ para $0,09 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$ y $160 \text{ }^\circ\text{C}$ para $0,045 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$, seguido del

catalizador **PtSiA** con 145 °C y 165 °C para 0,09 y 0,045 g_{cat}·s/ml, respectivamente. El catalizador **PtLaA** es el que se presenta como más activo a T₅₀.

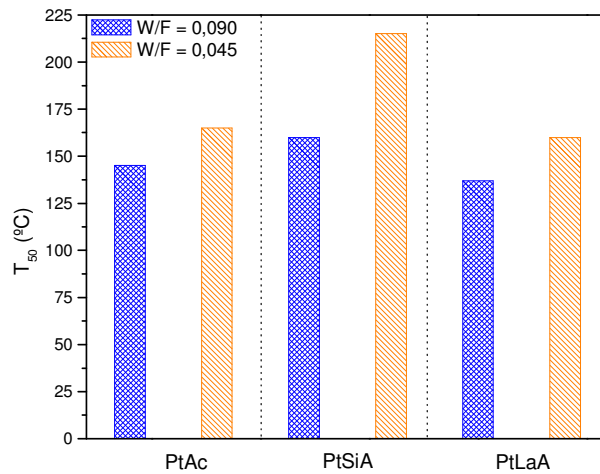


Fig. 5.33. T₅₀ para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F.

La selectividad a CO₂ y a H₂O a T₅₀ se muestra en la Fig. 5.34 Por lo que respecta a la selectividad a CO₂, con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, al disminuir la relación W/F, desciende la selectividad hasta valores en torno a 75%, siendo ligeramente superior la selectividad con el catalizador **PtLaA** (78%). El descenso de W/F, por tanto, influye de manera similar en los tres catalizadores, facilitando la oxidación de H₂.

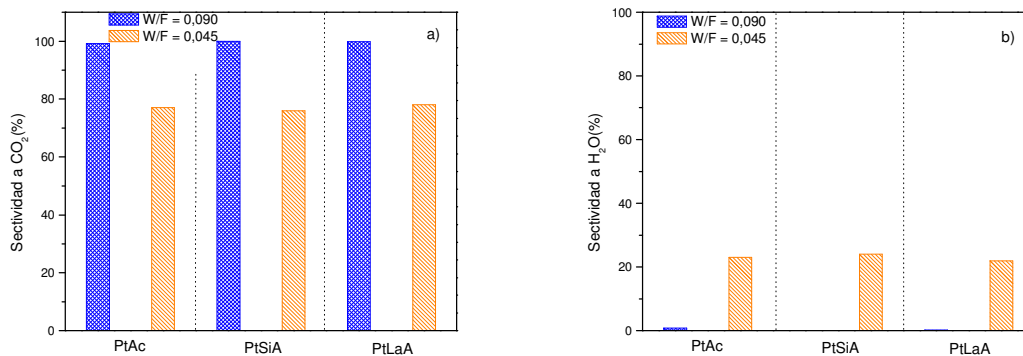


Fig. 5.34. Selectividad a T₅₀, catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F. a) CO₂ y b) H₂O

Los resultados obtenidos de energía de activación para la conversión de CO (Fig. 5.35) muestran que, por lo general, al disminuir la relación W/F de 0,09 g_{cat}·s/ml a 0,045 g_{cat}·s/ml, los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, necesitan energía ligeramente superior para oxidar el CO.

El catalizador que requiere menos energía de activación es el **PtSiA**, con valores de 52,2 kJ/mol para W/F de 0,09 g_{cat}·s/ml y 56,6 kJ/mol a 0,045 g_{cat}·s/ml, seguido del catalizador **PtLaA** con 64,3 kJ/mol para W/F de 0,09 g_{cat}·s/ml y 64,9 kJ/mol a 0,045 g_{cat}·s/ml. La mayor energía de activación la muestra el catalizador **PtAc** con 79,9 kJ/mol para W/F de 0,09 g_{cat}·s/ml y 87,6 kJ/mol para 0,045 g_{cat}·s/ml. Cabe decir que la variación de W/F no ha influido en la E_a del catalizador **PtLaA**.

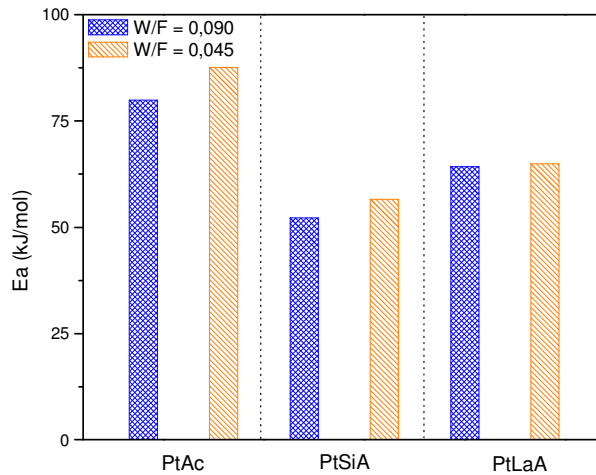


Fig. 5.35. Energía de activación aparente para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** con diferente W/F.

5.3 RESUMEN Y VALORACIÓN

El diseño de experimentos nos ha permitido conocer que la variable realmente significativa en la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ con el catalizador **PtLaA** es la temperatura y la interacción temperatura- λ (Fig. 5.3). Este procedimiento, para evaluar los efectos de las variables en la conversión de CO, revela la independencia de la conversión de CO con respecto al tamaño de partícula de catalizador utilizado, puesto que, en el intervalo de temperaturas estudiado (90-250 °C), muestra un efecto mínimo (<1), de valor similar al efecto de la interacción de dp- λ , W/F o temperatura. Este resultado indica que no existen fenómenos de difusión interna en los poros del catalizador inherentes al tamaño de partícula, para los tamaños ensayados (0,074 > dp > 0,710) μm .

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos y del análisis de la varianza están en consonancia con los resultados de actividad catalítica obtenidos en los que se estudia la influencia de λ y temperatura como variables más significativas, y la relación W/F como variable que no afecta de forma tan notoria a la conversión de CO con el catalizador **PtLaA**. En este sentido, cabe destacar que los valores de T₁₀ cuando se varía λ entre 1 y 2 (Fig. 5.18),

descienden de 155 °C hasta 114 °C (41 °C); en cambio, el valor de T_{10} , al aumentar la relación W/F de 0,045 g_{cat}·s/ml a 0,09 g_{cat}·s/ml sólo desciende de 135 °C a 114 °C (21 °C), como se aprecia en la Fig. 5.30. Observando los valores de T_{50} (Fig. 5.21), se obtiene el mismo comportamiento en cuanto al mayor efecto que tienen temperatura- λ , puesto que, al aumentar λ de 1,5 a 2 la T_{50} desciende de 170 °C a 137 °C (33 °C), y la variación de la relación W/F de 0,045 g_{cat}·s/ml a 0,09 g_{cat}·s/ml representa un descenso de temperaturas de 160 °C a 137 °C (23 °C) de inferior valor (Fig. 5.33).

La conversión de CO con catalizadores de Pt ocurre por el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [5, 7], donde el O₂ y el CO compiten por el mismo tipo de centros; por ello, cuando desciende el O₂ disponible en el medio, disminuye la conversión de CO. Estudios cinéticos presentados en bibliografía muestran que, para este tipo de catalizadores, el orden de reacción con respecto al O₂ es positivo, y con respecto a CO es negativo [8-9], lo que pone de manifiesto que un aumento en la concentración de CO, o una disminución en la concentración de O₂, disminuye la velocidad de la reacción de oxidación de CO.

Cuando la relación O₂/CO tiene el valor 1 o superior (equivalente a $\lambda=2$ o superior), con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, la máxima conversión de CO se alcanza en valores de temperatura próximos a 200 °C; en cambio, para valores de relación de O₂/CO inferiores a 1 (equivalente a $\lambda<2$), la temperatura a la que se alcanza la conversión máxima de CO aumenta hasta valores próximos a los 250 °C (Fig. 5.26), como ocurre en los ensayos realizados por Y. Choi y col. [9]. Para λ inferior a 2, y aproximándose a la relación estequiométrica, la selectividad a CO₂ está limitada a temperaturas superiores a 110 °C como consecuencia de impedimentos en la adsorción de O₂, debido a su baja concentración relativa, favoreciéndose la reacción de formación de H₂O. En el caso de $\lambda=1$, el aumento de la temperatura hasta 110 °C, produce un aumento de la selectividad a CO₂, siendo este valor independiente de λ a temperaturas superiores.

El descenso de conversión de CO para valores de λ inferiores a 2 (1,5 y 1) se hace evidente en el descenso de actividad catalítica que presentan los catalizadores estudiados (Fig. 5.19) y en el aumento de energía de activación aparente (Fig. 5.23).

Una vez que se activa la oxidación de H₂, es muy difícil el control de la temperatura en el lecho catalítico [10], por lo que la única forma de controlar la temperatura es reduciendo el O₂ alimentado. Sin embargo, un descenso en la concentración de O₂ implica un descenso en la conversión de CO y, por tanto, un aumento en la concentración de CO a la salida del reactor; por ello en bibliografía se está optando por la utilización de un sistema multilecho en el que el aporte de oxígeno se realice de forma gradual a la entrada de cada lecho asegurando la conversión total de CO sin consumo de H₂. En los ensayos realizados en esta memoria, y con objeto de mejorar la transferencia de calor y evitar posibles puntos calientes en el lecho, el

catalizador se ha mezclado con un inerte (SiC) a la reacción de oxidación de CO, en relación en peso 1:4.

La elevada influencia de la temperatura en la actividad catalítica de la oxidación de CO con el catalizador **PtLaA** queda en evidencia por los resultados obtenidos del diseño de experimentos y el análisis de la varianza (Apartado 5.1), así como por los ensayos de actividad realizados con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, en el Apartado 5.2.2. Existe estabilidad de la conversión de CO a 100 °C, 120 °C, 180 °C y 200 °C durante los 65 min ensayados para cada temperatura, como obtiene Avgouropoulos y col. [3] con el catalizador 5%Pt/ γ -Al₂O₃ que presenta estabilidad transcurridos 7 días. Con el catalizador **PtLaA** nosotros hemos demostrado estabilidad en más de 1300 h [11], como se expone en el Capítulo 6.

Los resultados muestran que un aumento de temperatura de 20 °C (1,2 veces) en la región de bajas temperaturas (100-120 °C) con el catalizador **PtAc** (Fig. 5.24.a), produce un aumento en la conversión de CO de 2,5 veces (de 4,0% a 10,0%), resultados que están en consonancia con los de otros autores [12]. El aumento es aún más significativo en la zona de encendido del catalizador, puesto que un incremento de temperatura de 60 °C (1,5 veces) de 120 °C a 180 °C, representa un aumento de la conversión de CO de 9,3 veces (de 10% a 93%). En cuanto a la selectividad a CO₂ y H₂O, a una temperatura dada se observa estabilidad (Fig. 5.25). Por lo que respecta a la selectividad a CO₂, con el catalizador **PtAc** se observa clara dependencia con la temperatura, de modo que un aumento de temperatura provoca un aumento de la selectividad para $\lambda=2$. Los catalizadores **PtLaA** y **PtSiA** presentan selectividad prácticamente total a CO₂ en todo el rango de temperaturas, siendo el catalizador **PtLaA** el más activo.

La influencia de la variable W/F en la conversión de CO para los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA**, no es tan significativa con respecto a λ , en cuanto al valor de conversión máxima obtenido (Fig. 5.26), puesto que prácticamente se obtienen resultados similares con W/F=0,09 g_{cat}·s/ml que con W/F=0,045 g_{cat}·s/ml, resultados que están en concordancia con los de otros autores [13-14]. Podría afirmarse, por tanto, que la oxidación de CO no está condicionada por la variable W/F. Sin embargo, estos valores de conversión se obtienen a temperaturas superiores, como se observa de forma más evidente con el catalizador **PtSiA** (Fig. 5.26.b). El desplazamiento hacia temperaturas superiores de la conversión de CO, a causa de la disminución de W/F, que es equivalente a la disminución del tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador, indica que se necesita temperatura ligeramente superior para conseguir los mismos resultados. El aumento de temperatura para conseguir valores máximos de conversión de CO al reducir la variable W/F, provoca que se active la oxidación competitiva de H₂, desencadenando la formación de agua, con lo que desciende la selectividad a CO₂ y aumenta la selectividad a H₂O (Fig. 5.27-29), siendo más significativa en el catalizador **PtSiA**.

Analizando la energía de activación, se observa que el efecto de la reducción de W/F (Fig. 5.35) en la región de bajas temperaturas, donde existe control cinético de la reacción, es menor,

puesto que el aumento de la energía de activación para un mismo catalizador es relativamente pequeño, siendo con los catalizadores **PtAc**, **PtSiA** y **PtLaA** de 10%, 8% y 1%, respectivamente.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

1. H. Gutierrez, R. Vara, “Análisis y diseño de experimentos”, Mc Graw Hill, Guadalajara, 2004, ISBN 9701040171.
2. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. Stuart, “Estadística para investigadores”, Reverté, Barcelona, 1989, ISBN 84-291-5041-2.
3. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, *Catal. Today*, 75 (2002) 157-167.
4. W. Li, F. Garcia, E. E. Wolf, *Catal. Today*, 81 (2003) 437-447.
5. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, R. W. Rice, *J. Catal.*, 221 (2004) 288-293.
6. F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 59-66.
7. O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today*, 62 (2000) 249-254.
8. M.M.Scubert, M.J.Kahlich, H.A.Gasteiger, R. J. Behm, *J. Power Sources*, 84 (1999) 175-182.
9. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources*, 129 (2004) 246-254.
10. S. H. Lee, J. Han, K. Y. Lee, *J. Power Sources*, 109 (2002) 394-402.
11. L.Daza, M. Benito, R. Padilla, 200603286.
12. S. Ozkara, A. E. Aksoylu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 251 (2003) 75-83.
13. A. Manaslip, E. Gulari, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 17-25.
14. D.J. Suh, Ch. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon, T. J. Park, *J. Power Sources*, 142 (1-2) (2005) 70-74.

Capítulo 6. Catalizador PtLaA

6.1	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	209
6.1.1	CARACTERIZACIÓN	210
6.1.2	ENSAYOS CATALÍTICOS	212
6.1.2.1	Influencia en la conversión	212
6.1.2.2	Influencia en la selectividad	213
6.1.2.3	Estudio comparativo	214
6.2	INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN PLATINO	218
6.2.1	CARACTERIZACIÓN	218
6.2.1.1	Espectroscopía de emisión atómica	218
6.2.1.2	Medidas de superficie específica	218
6.2.1.3	Reducción a temperatura programada	219
6.2.1.4	Medidas de la dispersión metálica por quimisorción	219
6.3.1	ENSAYOS CATALÍTICOS	220
6.3	ENSAYOS DE DURABILIDAD	226
6.3.1	CONDICIONES DE REACCIÓN DE REFERENCIA	226
6.3.2	INFLUENCIA DE H ₂ O, CO ₂ Y CH ₄	228
6.3.3	ALIMENTACIÓN DE REFERENCIA E INFLUENCIA DE W/F	230
6.4	RESUMEN Y VALORACIÓN	233
6.5	BIBLIOGRAFÍA	236

Capítulo 6. Catalizador PtLaA

En este apartado se muestran los resultados de actividad y selectividad con el catalizador **PtLaA** sometido a diferentes tratamientos de calcinación, para analizar cómo influye la temperatura de calcinación.

Se estudia la influencia del contenido de Pt con el catalizador **PtLaA**; para ello se realiza la caracterización y ensayos de actividad catalítica con el catalizador **PtLaA** que contiene 1 % en peso de Pt y éste con 0,5% (**05PtLaA**) y con 0,1% (**01PtLaA**). El objeto de reducir el contenido de Pt del catalizador es minimizar el coste de fabricación del catalizador, puesto que la fase activa es un metal precioso.

Por otro lado, se presentan los resultados de los ensayos de estabilidad en el tiempo durante más de 600 h de operación en continuo con la alimentación empleada a lo largo de este trabajo como referencia; a continuación, se analiza la influencia de la presencia de CO₂, H₂O y CH₄, en la corriente de alimentación, en la que se simula la composición real de salida de un reactor de WGS durante 450 h. Se ha estudiado la influencia sobre la estabilidad catalítica de la relación W/F a 0,066 g_{cat.} s/ml y a 0,046 g_{cat.} s/ml en periodos de 100 h. Al finalizar estos ensayos, y con el fin de comprobar la estabilidad del catalizador y su resistencia a la desactivación, se han realizado medidas de actividad con el mismo catalizador y en las mismas condiciones con las que se comenzó el ensayo, es decir con la alimentación de referencia y W/F=0,09 g_{cat.} s/ml.

6.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

Para estudiar cómo afectan las condiciones de pretratamiento a los catalizadores sintetizados, se ha seleccionado el catalizador **PtLaA** y se ha sometido a diferente tratamiento de calcinación (Tabla 6.1), como explica en el Apartado 2.2.1. El objetivo de la calcinación es eliminar las sales precursoras de la fase activa utilizando la mínima temperatura necesaria para evitar posible sinterización de las partículas metálicas y con ello pérdida de superficie específica, con objeto de favorecer la máxima dispersión de la fase activa.

Posteriormente, se ha estudiado la influencia del tratamiento sobre la actividad catalítica y selectividad del catalizador a la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂. Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo con la alimentación tomada como referencia que se recoge en el Apartado 2.2.3.2.

Tabla 6.1. *Condiciones de pretratamiento con el catalizador PtLaA.*

Nomenclatura	T calcinación (°C)
C500	500
SC	sin calcinar

6.1.1 CARACTERIZACIÓN

En la Fig. 6.1 se recogen los espectros de FTIR de la adsorción de CO sobre las muestras sometidas a los tratamientos citados en la Tabla 6.1. En el espectro realizado sobre la muestra **C500** (Fig. 6.1.I) se observa la presencia de la banda de absorción de CO a 2060 cm^{-1} correspondiente a CO adsorbido de forma lineal sobre el Pt, otra a 1830 cm^{-1} que se corresponde con el CO adsorbido en forma puente sobre el Pt. La banda de absorción a 1630 cm^{-1} se atribuye a la formación de carbonatos bidentados del CO sobre el La_2O_3 , como se había comentado en la Fig. 3.14. El experimento de TPD realizado sobre esta muestra revela la presencia de un pico de desorción de CO, cuya anchura podría indicar la contribución de varios picos indicativos de los diferentes centros sobre las que se adsorbe el CO.

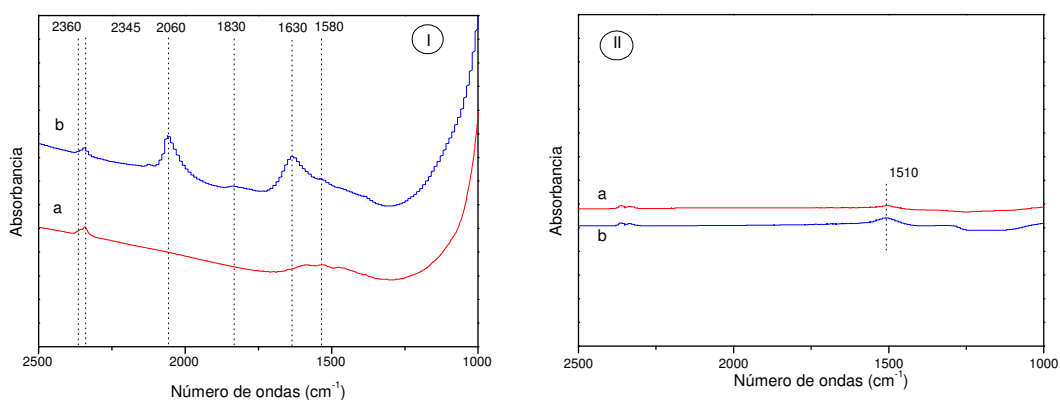


Fig. 6.1. Espectros FTIR obtenidos sobre la muestra, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b). I) **C500** y II) **SC**

Sobre la muestra que no ha sido calcinada (**SC**), no se detecta la adsorción de CO sobre Pt en los experimentos de FTIR (Fig. 6.1.II), observándose únicamente una banda de absorción a 1510 cm^{-1} debida a la presencia de carbonato monodentado formado sobre el óxido de lantano [1]. Sin embargo, en el análisis de TPD realizado sobre la misma muestra se detecta una ligera desorción de CO entre 200 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 6.2). El mayor descenso del pico de desorción de CO con respecto a la muestra **C500** se ha producido en el pico de desorción de CO que aparecía entre 200 y $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mientras en la muestra **C500**, se detectaba la desorción de CO_2 a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, la muestra **SC** no registra desorción de CO_2 a baja temperatura. Se observa desorción de CO_2 a elevada temperatura, coincidente con el pico de desorción de H_2 , lo que indicaría que la pequeña fracción de CO adsorbido reacciona con los grupos OH superficiales para producir CO_2 e H_2 . La ausencia del tratamiento de calcinación en la muestra **SC** ha dificultado la eliminación de los cloruros procedentes de la sal precursora de platino, bloqueando los centros de Pt e impidiendo la adsorción de CO. En el proceso de preparación del catalizador, se produce un intercambio

aniónico entre el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y los grupos hidroxilos del soporte, permaneciendo la especie $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ sobre el soporte [2-3]. La ausencia de un tratamiento previo de calcinación hace que el precursor metálico se mantenga en su estado inicial, formándose una gran cantidad de agua que no se elimina [4]. Análisis de DPT muestran que una parte del agua formada se libera entre 200 y 500 °C. Estos resultados son acordes a los obtenidos en el TPD de la muestra sin calcinar, **SC** (Fig. 6.2.II).

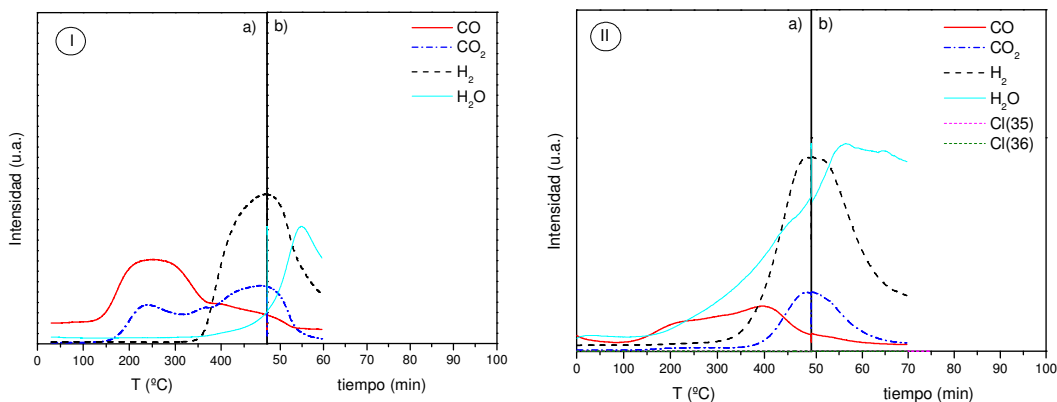


Fig. 6.2. Perfiles TPD obtenidos sobre la muestra, sin adsorber CO (a), tras la adsorción de CO a 25 °C (b). I) **C500** y II) **SC**

La muestra calcinada a 500 °C muestra la existencia de 4 procesos en los que se produce una pérdida de masa a (67, 100, 185, 375 °C, respectivamente). Los dos picos del DTG que aparecen a menor temperatura pueden corresponderse con la eliminación de humedad retenida por condensación capilar en la muestra. El pico presente a 185 °C se corresponde con la reducción de las partículas de platino superficial, mientras que el pico que aparece a 375 °C se corresponde con la reducción de las especies de platino que interaccionan en mayor grado con el soporte (Fig. 6.3.b).

En el caso de la muestra sin calcinar (**SC**), al utilizar $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora, la reducción conduce a la formación de H_2O , detectada a (70 y 120 °C), y HCl (210 °C), el cual se desorbe del soporte (Fig. 6.3.d). La pérdida de peso asociada a la reducción de las especies de platino superficial estaría englobada en la pérdida de peso que tiene lugar como consecuencia de la eliminación de HCl a 210 °C. El desplazamiento en la reducción de las especies de Pt a mayor temperatura con respecto a la muestra calcinada, y su coincidencia con la eliminación de las especies HCl , indica una mayor dificultad en la reducibilidad de las especies Pt-Cl frente a las Pt-O-Cl obtenidas en el tratamiento de calcinación [5]. Sigue apareciendo una pérdida de masa asociada a la reducción de las especies de platino que presentan mayor grado de interacción con el soporte a 360 °C. En el caso de la muestra **SC**, se observa cómo se produce una ligera mejora

de la reducibilidad de la muestra de las especies que interaccionan más fuertemente con el soporte. La formación de agua y HCl en el proceso de reducción directa produciría una disminución de la dispersión debido a sinterización de las partículas de platino [4]. Un catalizador con bajo contenido en platino mantendrá prácticamente la totalidad de los cloruros en la superficie de la Al_2O_3 , mientras que en los catalizadores con alto contenido, la eliminación del HCl, después de la saturación del soporte, se realiza con mayor facilidad.

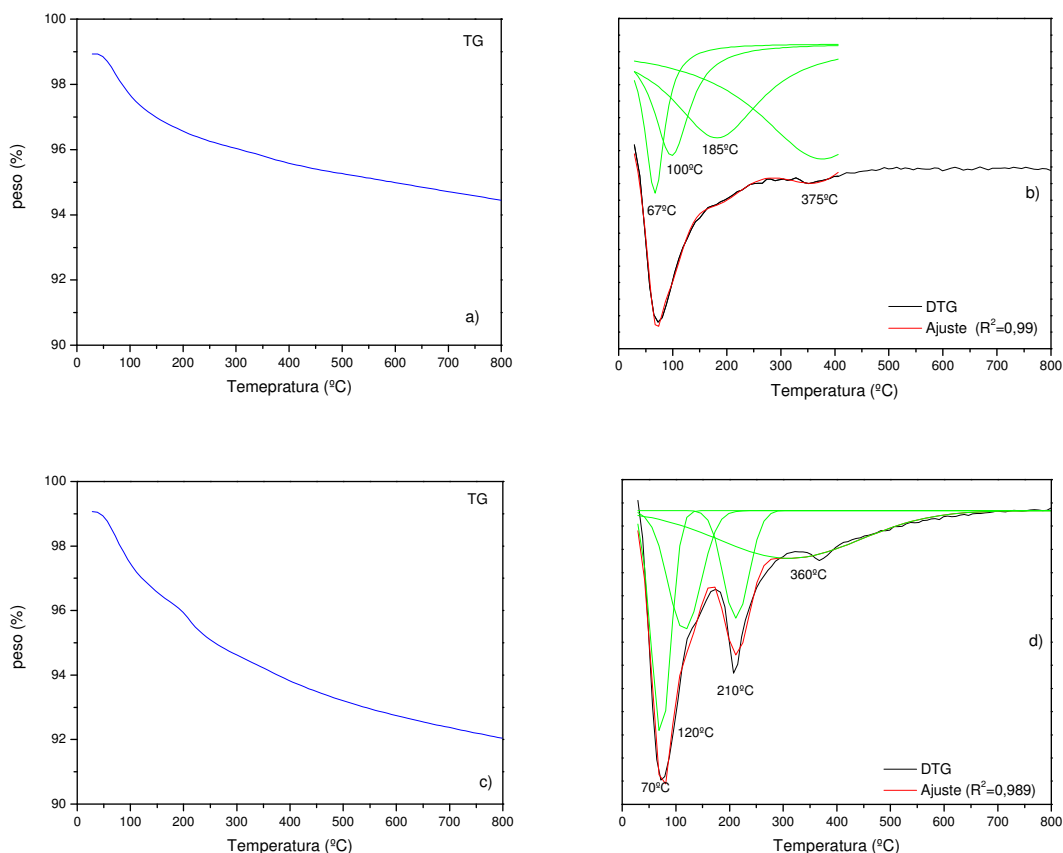


Fig. 6.3. Análisis de TG y DTG obtenidos sobre la muestra, a) TG C500, b) DTG C500, c) TG SC y d) DTG SC.

6.1.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

6.1.2.1 Influencia en la conversión

En la muestra de PtLaA la calcinación a 500 °C, produce un desplazamiento de la curva de encendido del catalizador hacia temperaturas menores.

Mientras en la muestra C500 (Fig. 6.4.a) se produce un solapamiento prácticamente perfecto de las curvas de conversión de CO y de O_2 , alcanzando en ambos casos el valor del 100% a 164 °C, la ausencia de calcinación produce un ligero desplazamiento entre ambas. A

diferencia del catalizador **SC**, el catalizador **C500** mantiene la conversión de CO y de O₂ constante, con un valor del 100% en el intervalo 164-250 °C. Con el catalizador **SC** (Fig. 6.4.b) se produce un descenso en la conversión de CO a temperaturas superiores a 205 °C.

La presencia de cloruros residuales procedentes de la sal precursora de platino reduce la capacidad de adsorción de la superficie del metal, lo que provoca un desplazamiento de los perfiles de conversión de CO y O₂ a temperaturas superiores.

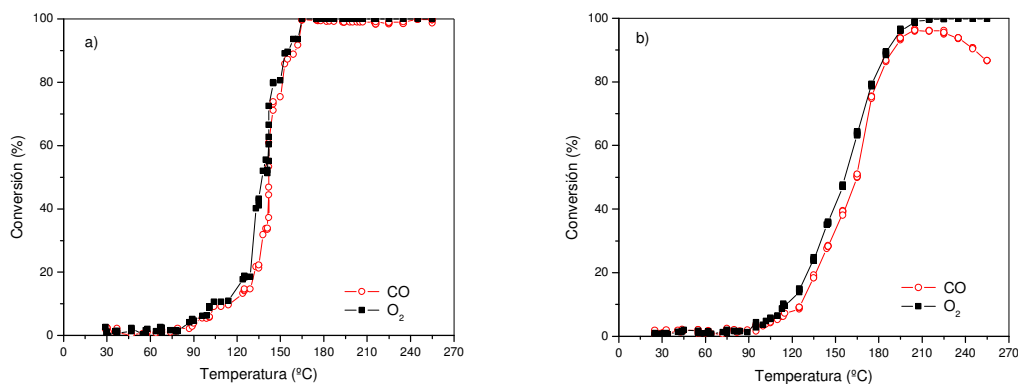


Fig. 6.4. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura. a) **C500** y b) **SC**.

6.1.2.2 Influencia en la selectividad

En la Fig. 6.5 se muestra la selectividad hacia la formación de CO₂ y H₂O en función de la temperatura de reacción con el catalizador **PtLaA**, para los diferentes tratamientos estudiados. Se observa que la muestra selectiva a CO₂, en todo el intervalo de temperaturas estudiado, es la que se ha sometido a calcinación a 500 °C (**C500**), para la cual la selectividad a CO₂, es prácticamente total. Cabe destacar que la muestra **SC** es selectiva a CO₂ hasta 90 °C, temperatura a partir de la cual la selectividad a CO₂ desciende, debido a que se activa la oxidación de H₂, como se manifiesta por el aumento de la selectividad a H₂O. En la muestra **SC** la adsorción de CO estaba impedida en comparación con la muestra **C500**, debido al bloqueo de los centros activos de Pt sobre los que se adsorbe el CO de manera lineal. A bajas temperaturas, la alta selectividad a CO₂ es consecuencia de la descomposición térmica de los carbonatos monodentados formados sobre el La₂O₃. Cuando la temperatura sobrepasa los 90 °C, la adsorción de CO se ha impedido, como se ha expuesto con anterioridad, activando la oxidación del H₂.

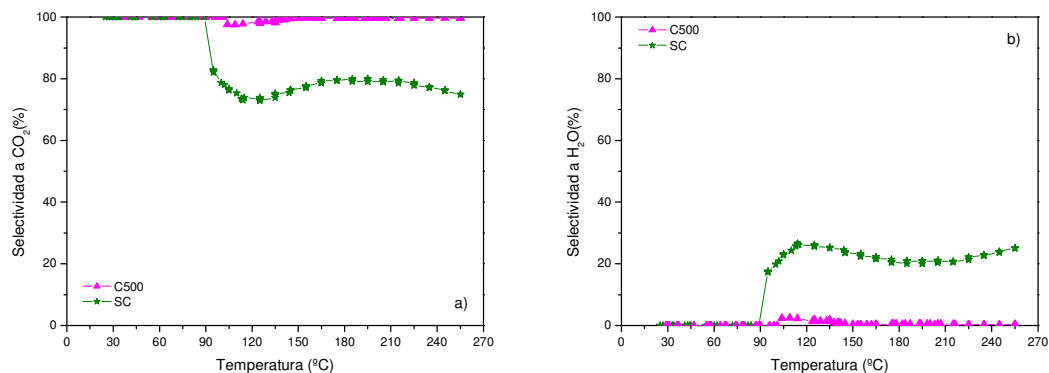


Fig. 6.5. Selectividad a la formación de CO₂(a) y H₂O (b) en función de la temperatura.

Muestras a) C500 y b) SC.

6.1.2.3 Estudio comparativo

Para establecer una comparación de los resultados de actividad y selectividad obtenidos en función de los diferentes pretratamientos realizados al catalizador **PtLaA**, se estiman otros parámetros interesantes como la temperatura a la que la conversión de CO es del 10 % (T_{10}), la selectividad hacia CO₂ y hacia H₂O a T_{10} , la actividad catalítica y la temperatura a la cual la conversión de CO es del 50% (T_{50}), la selectividad hacia CO₂ y hacia H₂O a T_{50} , y la energía de activación aparente.

Analizando la T_{10} (Fig. 6.6), se observa que la muestra **SC** requiere mayor temperatura para convertir el 10% de CO (125 °C) frente a la muestra **C500** (114 °C). La calcinación a 500 °C disminuye la T_{10} , lo cual justifica que el desplazamiento a temperatura superior con la muestra **SC**, es debido a la presencia de especies de cloradas que no se han eliminado durante la calcinación.

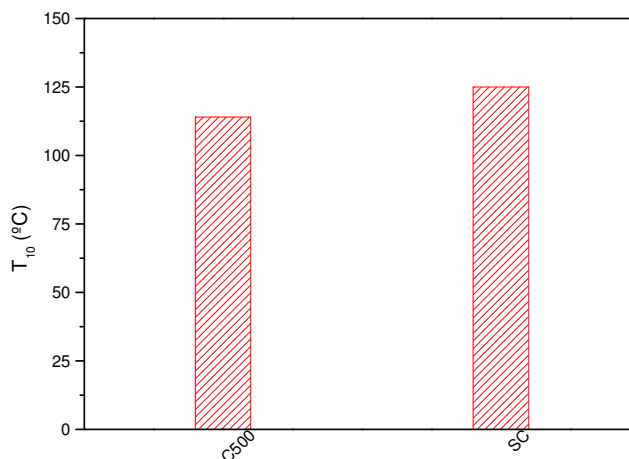


Fig. 6.6. T_{10} , muestras C500 y SC.

La actividad catalítica se ha calculado como se expone en el Apartado 2.2.3.3 para el catalizador **PtLaA** sometido a diferentes pretratamientos. La Fig. 6.7 muestra que el catalizador **PtLaA** tratado a **C500** presenta la mayor actividad catalítica ($0,455 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$), frente al catalizador **SC** ($0,299 \mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}\cdot\text{s}$). El descenso de actividad catalítica en la muestra sin calcinar puede ser debido a la presencia de cloruros, puesto que reducen la capacidad de adsorción de CO bloqueando los centros activos de Pt. Gracia y col. [5], sobre muestras sin tratamiento previo de calcinación, detectan descensos en la actividad catalítica en comparación con muestras libres de cloruros, sugiriendo que el cloruro se adsorbe principalmente sobre la alúmina, migrando posteriormente y reabsorbiéndose sobre la superficie del platino al aumentar la temperatura.

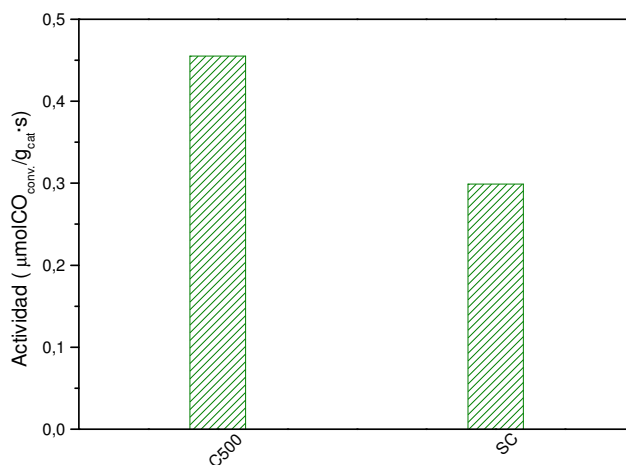


Fig. 6.7. Actividad catalítica, muestras **C500** y **SC**.

En la Fig. 6.8 se representa la selectividad a CO_2 y a H_2O a T_{10} para cada tratamiento con el catalizador **PtLaA** con objeto de comparar la competencia de la oxidación de CO frente a la oxidación de H_2 . Se observa que a T_{10} , la muestra selectiva a CO_2 es la que se ha sometido a **C500**, puesto que la ausencia del tratamiento de calcinación activa la oxidación de H_2 .

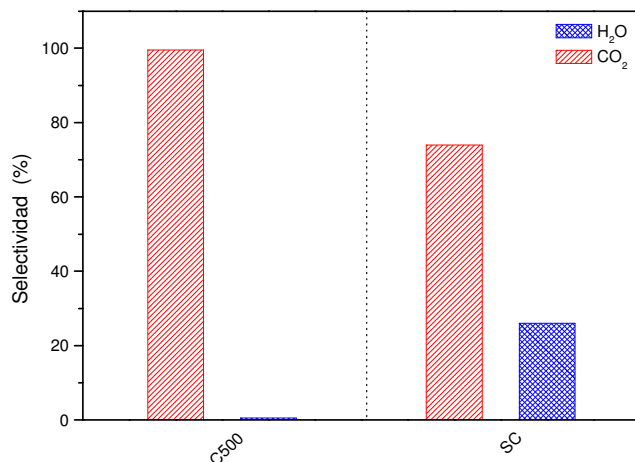


Fig. 6.8. Selectividad a CO₂ y H₂O a T₁₀, muestras C500 y SC.

La T₅₀ (Fig. 6.9) muestra el descenso que experimenta la T₅₀ con la calcinación a 500 °C, frente a la muestra sin calcinar. Oran y col. [6] detectan descensos en la temperatura de encendido del catalizador dependiendo del pretratamiento al que han sido sometidos. En este sentido, los catalizadores en los que se ha producido la eliminación de cloruros por tratamiento de lavado con agua produce un descenso en la temperatura de encendido de 80 °C; sin embargo, la presencia de cloruros no parece influir de modo apreciable sobre los órdenes de reacción, experimentando un leve descenso sobre la energía de activación. Los cloruros tienden a ocupar los tipos de centros que no son determinantes en la adsorción de CO, tales como bordes y esquinas.

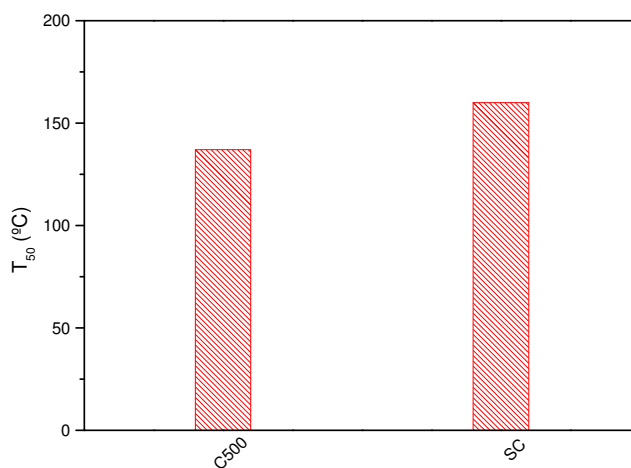


Fig. 6.9. T₅₀, muestras C500 y SC.

Los diferentes pretratamientos afectan significativamente a la selectividad a CO₂ y H₂O a T₅₀ (Fig. 6.10). La influencia es similar a la que se observaba a T₁₀ (Fig. 6.8), puesto que la

selectividad a CO_2 con la muestra **SC** se mantiene en un nivel constante, en torno a 75%. La muestra **C500** presenta selectividad a CO_2 prácticamente total.

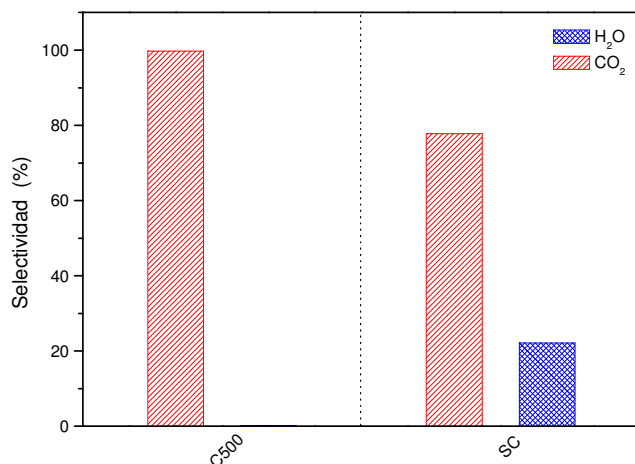


Fig. 6.10. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{50} , muestras **C500** y **SC**..

Se ha estimado la energía de activación aparente, para el consumo de CO (Fig. 6.11). Los valores obtenidos oscilan en torno a 65 kJ/mol, sin afectar de manera significativa el tratamiento de calcinación.

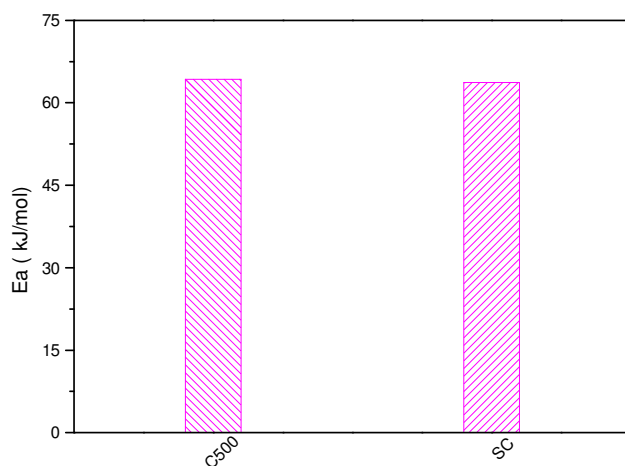


Fig. 6.11. Energía de activación aparente, muestras **C500** y **SC**.

Gracia y col. [5] detectan descensos en la energía de activación de 17 kJ/mol como consecuencia de la eliminación del cloro residual. Oran y col. [6] observaron leves descensos en la energía de activación que los atribuirían a un descenso en el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, que aporta información sobre el coeficiente de colisión, cambios de entropía debidos a la adsorción, reacción y desorción, así como número y geometría de los centros superficiales. Como se ha comentado previamente, los cloruros residuales ocuparían

centros de Pt situados en bordes y esquinas, que serían activos para la adsorción de H₂ frente a la adsorción de CO. Este hecho podría inducir pequeños cambios en la energía de activación.

6.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN PLATINO

Normalmente el contenido en peso de Pt utilizado con catalizadores de Pt soportado en γ -Al₂O₃ para la reacción de oxidación selectiva de CO es 5% [7-11], aunque otros autores trabajan con 1% [12-13]. En esta memoria se han preparado catalizadores con un contenido nominal de 1% en peso de Pt, tomando como referencia el mínimo contenido de los catalizadores existentes en bibliografía. En este apartado se ha fijado en 1%, 0,5% y 0,1%, para analizar la influencia del contenido de Pt en la actividad y selectividad de la reacción de oxidación de CO.

6.2.1 CARACTERIZACIÓN

6.2.1.1 Espectroscopía de emisión atómica

Los resultados de las medidas de ICP-AES para cuantificar el contenido real de Pt en el catalizador **PtLaA**, se muestran en la Tabla 6.2. En la preparación se ha fijado un contenido nominal de 1%, 0,5% y 0,1% de Pt en peso. El contenido real de Pt impregnando en las muestras es próximo al nominal.

Tabla 6.2. *Contenido en Pt de los catalizadores medido por ICP-AES.*

Muestra	Contenido Pt (%)
PtLaA	0,88
05PtLaA	0,49
01PtLaA	0,10

6.2.1.2 Medidas de superficie específica

Los resultados de área BET (Tabla 6.3) muestran que no existen diferencias texturales significativas al disminuir el contenido en Pt, con valores próximos comprendidos entre 139-141 m²/g.

Tabla 6.3. *Medidas de área BET.*

Muestra	Área BET (m ² /g)
PtLaA	141,2
05PtLaA	139,1
01PtLaA	138,9

6.2.1.3 Reducción a temperatura programada

En la Fig. 6.12 se recogen los resultados de los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno, realizados sobre los catalizadores de **PtLaA**, **05PtLaA** y **01PtLaA**. Se observa que la disminución del contenido de Pt favorece la reducibilidad de las especies de PtO_x de mayor temperatura, las que interaccionan fuertemente con el soporte, puesto que disminuye la temperatura de reducción, de 388 °C para el catalizador **PtLaA**, hasta 374 °C para los catalizadores **05PtLaA** y **01PtLaA**. Este descenso de temperatura indica que disminuye el número de especies ancladas con mayor intensidad al soporte. Con respecto a la reducción de la mayor parte de las especies PtO_x , que ocurre en torno a 180 °C para el catalizador **PtLaA**, al disminuir el contenido de Pt a la mitad, disminuye hasta 161 °C el pico de reducción, pero para menor contenido de Pt (0,1%), no se observa este comportamiento, puesto que la temperatura de reducción de **01PtLaA** es 180 °C.

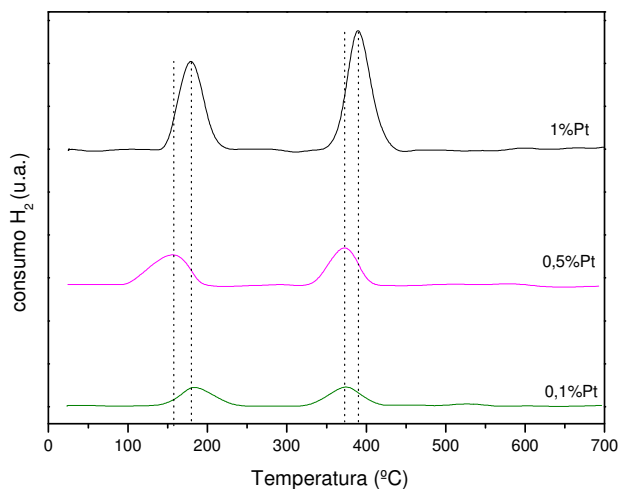


Fig. 6.12. Ensayo de reducción a temperatura programada, catalizadores **PtLaA**, **05PtLaA** y **01PtLaA**

6.2.1.4 Medidas de la dispersión metálica por quimisorción

Se ha cuantificado la cantidad de hidrógeno quimisorbido mediante el método de adsorción de hidrógeno por pulsos, para determinar la superficie expuesta de Pt. Los resultados de dispersión (D) y de tamaño medio de partícula de Pt calculado por la técnica de quimisorción por pulsos (d_{Quim}) se presentan en la Tabla 6.4.

Se observa que, al disminuir el contenido de Pt, el contenido de centros activos superficiales disminuye de forma lineal, lo que supone un descenso en el contenido de H_2 que la muestra es capaz de quimisorber (Fig. 6.13), como consecuencia del elevado grado de dispersión. La

dispersión metálica de los catalizadores **05PtLaA** y **01PtLaA** es sensiblemente superior a la del catalizador **PtLaA**, disminuyendo por tanto el tamaño medio de las partículas de Pt.

Tabla 6.4. Datos obtenidos en la quimisorción de H_2 por pulsos a 25 °C en el catalizador **PtLaA** con diferente contenido en Pt.

Muestra	H_2 quimisorbido ($\mu\text{mol/g}$)	Centros activos superficiales ($\mu\text{mol}_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{cat}}$)	D (%)	d_{Quim} (nm)
PtLaA	19,4	38,7	85,9	1,3
05PtLaA	12,7	25,5	99,9	1,1
01PtLaA	2,59	5,18	98,6	1,1

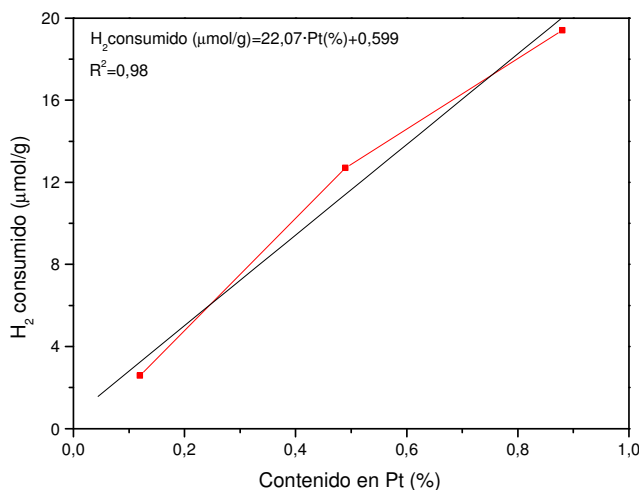


Fig. 6.13. Relación de H_2 quimisorbido en función del contenido en peso de Pt, catalizadores **PtLaA**, **05PtLaA** y **01PtLaA**

6.3.1 ENSAYOS CATALÍTICOS

En este apartado se lleva a cabo un estudio del comportamiento catalítico en la reacción de oxidación selectiva de CO en presencia de H_2 del catalizador **PtLaA** con diferente contenido en Pt. A continuación, se muestran los resultados de los ensayos catalíticos de los catalizadores **PtLaA**, **05PtLaA** y **01PtLaA**. Se han llevado a cabo con una alimentación compuesta por 1% CO, 1% O_2 , 41% H_2 , en N_2 , en las condiciones fijadas en el Apartado 2.2.3.2.

6.3.1.1 Influencia en la conversión

En la Fig. 6.14 se muestra la conversión de CO y O_2 en función de la temperatura de reacción para diferente contenido en peso de Pt. Se observa que el aumento de la conversión de CO está directamente relacionado con la cantidad de Pt impregnado en el catalizador, como muestran los resultados presentados por otros autores [14-16]. El aumento del contenido en Pt

ha desplazado los perfiles de conversión de CO y O₂ hacia temperaturas inferiores. El catalizador **01PtLaA** necesita 235 °C para convertir el 80,4%, que se mantiene constante hasta los 255 °C. Con el catalizador **05PtLaA**, la conversión máxima de CO (96%) se alcanza a los 205 °C, y se mantiene constante hasta los 225 °C, temperatura a partir de la cual desciende. La máxima conversión de CO se obtiene con **PtLaA** (99,6%), se alcanza a 165 °C y se mantiene constante hasta 255 °C. Es destacable la meseta de estabilidad que presenta la conversión de CO a elevada temperatura con los diferentes contenidos de Pt estudiados, lo que significa que la adsorción de CO y O₂ están favorecidas en un intervalo determinado de temperaturas.

La conversión de O₂ con los tres catalizadores sigue perfil paralelo al de la conversión de CO; llega a ser total con el catalizador **PtLaA** a la misma temperatura que la conversión de CO se hace máxima; con el catalizador **05PtLaA** es prácticamente total (99,5%) a 215 °C. Sin embargo, con el catalizador **01PtLaA**, hasta la temperatura estudiada (255 °C), se detecta O₂ residual a la salida del reactor.

La diferencia entre la conversión de CO y la de O₂ a elevadas temperaturas, con los catalizadores **01PtLaA** y **05PtLaA**, indica cierto consumo de O₂ en la oxidación de H₂.

La elevada dispersión medida en las tres muestras implica que el descenso del contenido en Pt a la mitad, o a la décima parte con respecto a la muestra de referencia, disminuye la exposición de centros activos en condiciones de reacción, lo que tiene una gran influencia en la conversión de CO. En este tipo de catalizadores se ha podido comprobar la importante contribución del La₂O₃ en el mecanismo de la reacción. Sobre el La₂O₃ se adsorbe el CO formando carbonatos bidentados con baja estabilidad térmica, facilitando su desaparición a partir de 120 °C (Fig. 3.20) para formar CO₂. El La₂O₃ se regenera a partir del oxígeno presente en la fase gas. En las muestras con bajo contenido en Pt (**05PtLa** y **01PtLaA**), la actividad catalítica es consecuencia de la reacción del CO adsorbido en forma de carbonato bidentado, puesto que el bajo número de centros activos está cubierto por CO y la adsorción de O₂ está dificultada.

El descenso de conversión de CO experimentado en la muestra **05PtLaA** a partir de 225 °C es debido a que, a elevadas temperaturas, la adsorción de CO está desfavorecida frente a la adsorción de H₂, y la contribución a la actividad catalítica de la formación de carbonatos bidentados en este rango de temperaturas es despreciable. En el caso de la muestra **01PtLaA**, el número de centros de Pt superficial expuestos es insuficiente para alcanzar conversiones superiores al 80%.

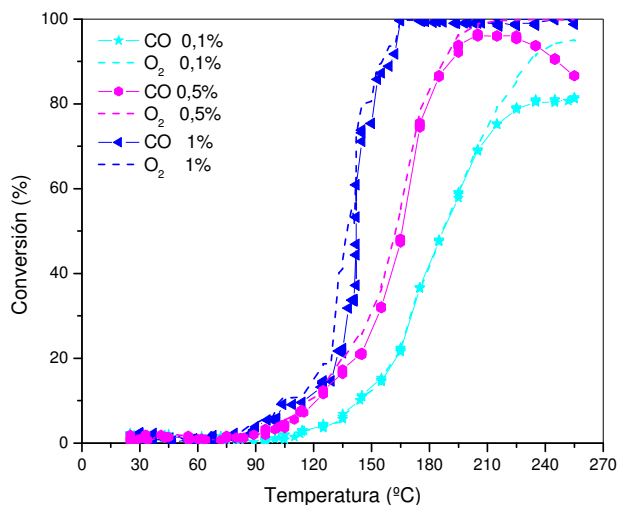


Fig. 6.14. Conversión de CO y O₂ en función de la temperatura, catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**.

6.3.1.2 Influencia en la selectividad

Los resultados de selectividad hacia la formación de CO₂ con los catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA** se muestran en la Fig. 6.15. Se observa que con contenido de Pt de 0,1% a 0,5%, la selectividad a CO₂ desciende a partir de 105 °C, a diferencia del catalizador **PtLaA**, con el que se mantiene constante en valores próximos a 100%. No obstante, la muestra **PtLaA** muestra un leve descenso a 105 °C, que puede ser consecuencia de la eliminación de agua retenida por condensación capilar [4]. El descenso paralelo de selectividad a CO₂ con las muestras **05PtLaA** y **01PtLaA** indica que, a bajos contenidos de Pt, la selectividad a CO₂ es independiente de la concentración de Pt, por lo que los carbonatos bidentados son los responsables de la selectividad a CO₂, la cual desciende con el aumento de la temperatura.

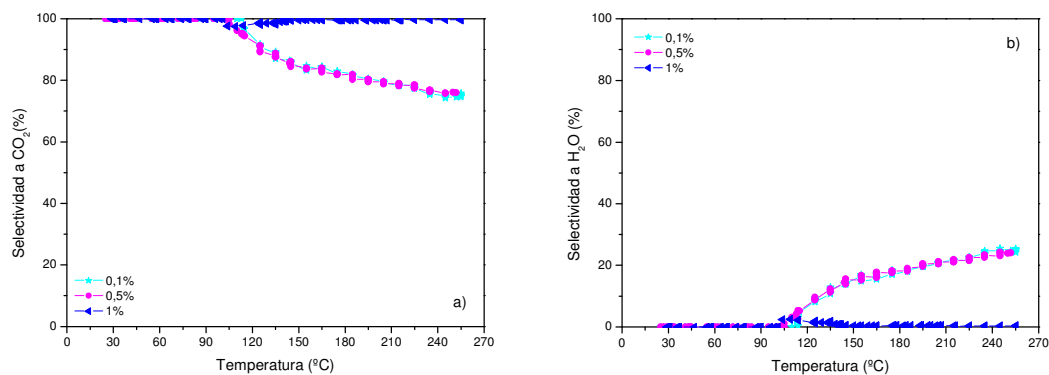


Fig. 6.15. Selectividad en función de la temperatura, catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**. a) CO₂ y b) H₂O.

6.3.1.3 Estudio comparativo

A continuación se presentan otros parámetros interesantes como la temperatura a la que la conversión de CO es del 10 % (T_{10}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{10} , la actividad catalítica, la temperatura a la cual la conversión de CO es del 50% (T_{50}), la selectividad hacia CO_2 y hacia H_2O a T_{50} , y la energía de activación aparente.

Analizando la T_{10} (Fig. 6.16), se observa que el catalizador **01PtLaA** es el que requiere mayor temperatura para convertir el 10 % de CO (145 °C), seguido por el catalizador **05PtLaA** con 122 °C, siendo el catalizador **PtLaA** con 114 °C el que activa la conversión de CO a menor temperatura. El aumento del contenido de Pt de 0,1% a 1% ha provocado un descenso en la T_{10} , lo cual está en consonancia con el análisis realizado en los perfiles de conversión de CO.

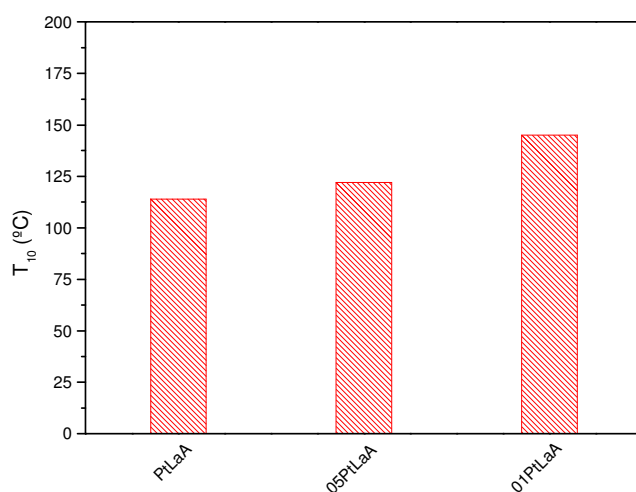


Fig. 6.16. T_{10} , catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**.

La actividad catalítica para la conversión de CO se ha calculado en la región de bajas temperaturas (114 °C) en la que la reacción está controlada cinéticamente (Fig. 6.17). Se observa que, al aumentar el contenido de Pt, la actividad asciende notablemente, pasando de 0,13 $\mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ con el catalizador **01PtLaA**, a 0,35 $\mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ con el catalizador **05PtLaA**, y obteniendo 0,455 $\mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ con el catalizador **PtLaA**, puesto que el número de centros activos expuestos es superior.

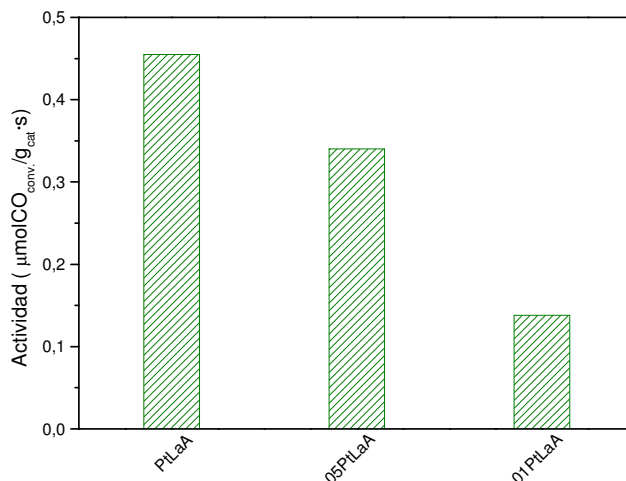


Fig. 6.17. Actividad catalítica, catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**.

En la Fig. 6.18 se representa la selectividad a CO_2 y a H_2O a T_{10} para los diferentes contenidos de Pt. Se observa que con el catalizador **PtLaA** se obtiene la mayor selectividad a CO_2 (99,5%), disminuyendo con el catalizador **05PtLaA** hasta el 90% y no superando el 86% con el catalizador **01PtLaA**.

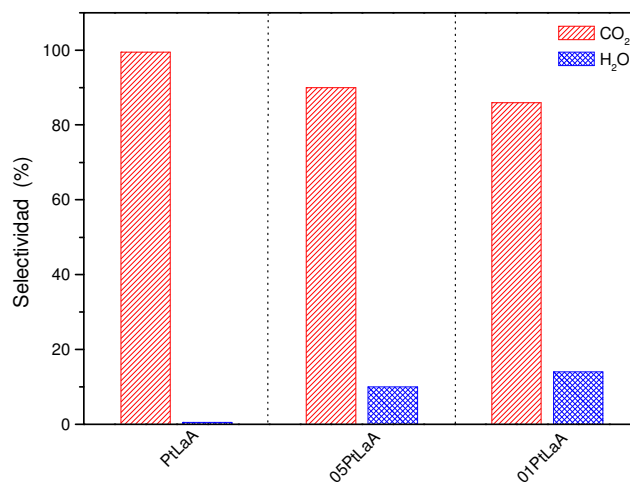


Fig. 6.18. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{10} , catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**

El desplazamiento hacia temperaturas superiores que experimentan las curvas de encendido de los catalizadores **01PtLaA** y **05PtLaA** con respecto al catalizador **PtLaA**, se manifiesta en el aumento del valor de T_{50} (Fig. 6.19). Así, al aumentar el contenido de Pt de 0,1% a 0,5%, el

valor de T_{50} desciende de 185 °C a 165 °C, y un aumento de Pt hasta el 1% supone un descenso de T_{50} hasta 137 °C.

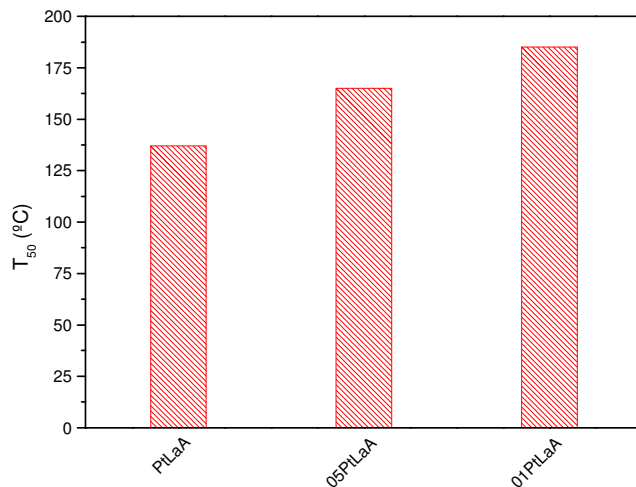


Fig. 6.19. T_{50} , catalizadores 01PtLaA, 05PtLaA y PtLaA.

A T_{50} , los resultados de selectividad a CO_2 y a H_2O con los diferentes contenidos de Pt son semejantes a los obtenidos a T_{10} , notándose un leve descenso en la selectividad a CO_2 (Fig. 6.20). Los mayores descensos se detectan en las concentraciones más bajas de platino.

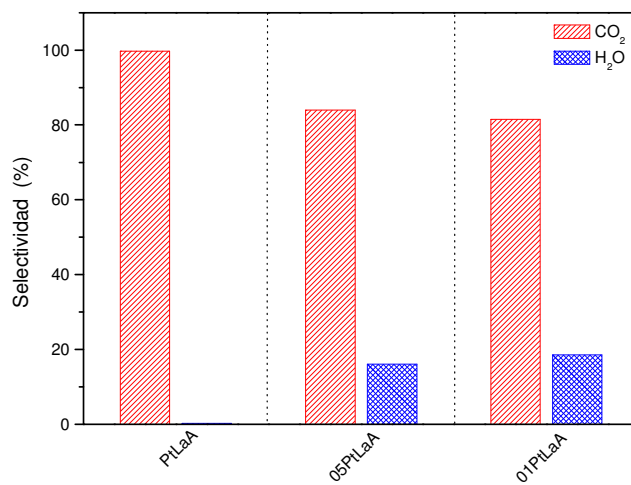


Fig. 6.20. Selectividad a CO_2 y H_2O a T_{50} , catalizadores 01PtLaA, 05PtLaA y PtLaA

La energía de activación aparente en la región de bajas temperaturas se muestra en la Fig. 6.21. Se observa que la energía de activación oscila entre 58-64 kJ/mol, valores acordes a los obtenidos por otros autores [5].

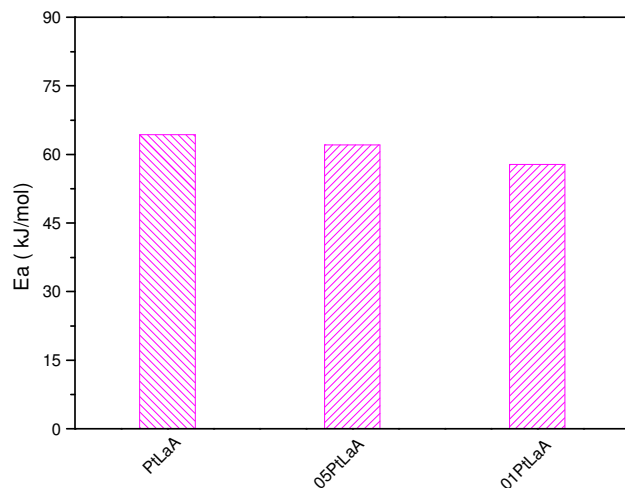


Fig. 6.21. Energía de activación aparente catalítica, catalizadores **01PtLaA**, **05PtLaA** y **PtLaA**

6.3 ENSAYOS DE DURABILIDAD

Se han llevado a cabo ensayos catalíticos en diferentes condiciones de reacción para analizar la estabilidad del catalizador **PtLaA**.

6.3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN DE REFERENCIA

En primer lugar se ha comenzado con un ensayo catalítico en las condiciones de la reacción modelo, la cual se ha llevado a cabo con una alimentación compuesta por 1% CO, 1% O₂, 41% H₂, en N₂, y las condiciones fijadas en el Apartado 2.2.3.2.

En la Fig. 6.22 se muestra la conversión de CO y O₂ a 200 °C durante 640 h. Se observa que la conversión de CO se mantiene estable en 98,6%, durante más de 26 días. Por lo que respecta a la conversión de O₂, se obtiene conversión total durante todo el ensayo.

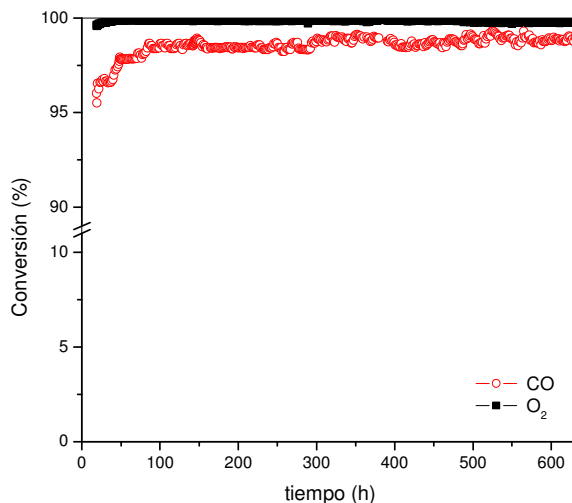


Fig. 6.22. Conversión de CO y O₂ durante 640 h, 200 °C, condiciones modelo.

La distribución de productos a la salida del reactor presenta estabilidad durante las 640 h ensayadas (Fig. 6.23). Se observa que la concentración de H_2 se mantiene constante en torno al 40-41% debido a que no se oxida para dar H_2O ; la concentración de CO_2 alcanza el valor de 1% puesto que el CO se convierte prácticamente en su totalidad en CO_2 , mientras que la concentración de O_2 a la salida del reactor es nula, ya que se consume en la oxidación de CO , no detectándose formación de agua superior a 0,03%.

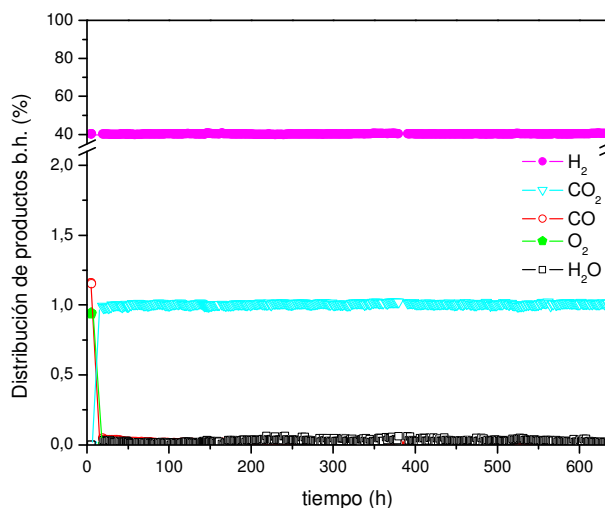


Fig. 6.23. Distribución de productos durante 640 h, 200 °C, condiciones modelo.

La selectividad a CO_2 durante las 640 h que dura el ensayo (Fig. 6.24) muestra estabilidad, alcanzándose valores del 99%.

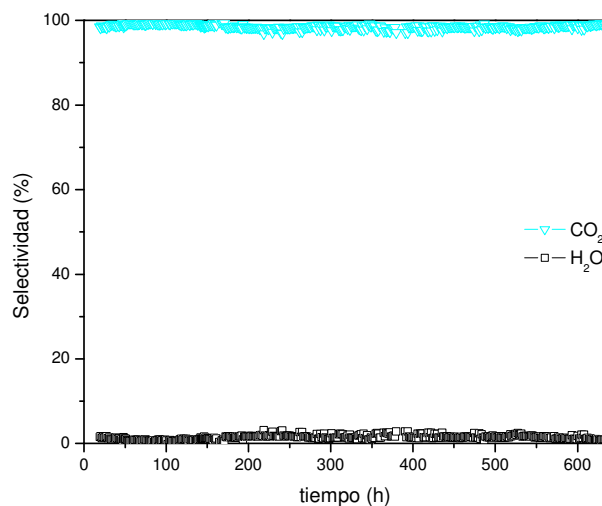


Fig. 6.24. Selectividad a CO_2 y H_2O durante 640 h, 200 °C, condiciones modelo.

6.3.2 INFLUENCIA DE H₂O, CO₂ Y CH₄

Al finalizar las 640 h se modifica la alimentación para introducir H₂O, CO₂ y CH₄ con el fin de analizar los resultados de reactividad en condiciones que simulan una corriente de salida real de un reactor de WGS. La alimentación en este caso está constituida por 1% CO, 1% O₂, 41% H₂, 20% H₂O, 15% CO₂, 7% CH₄ y resto de N₂, la relación W/F se mantiene en 0,09 g_{cat}·s/ml y la temperatura en 200 °C.

En la Fig. 6.25 se representa la conversión de CO y de O₂ frente al tiempo. Se observa que la conversión de CO oscila entre 87% y 95%, aunque esta inestabilidad es atribuible al error en los análisis obtenidos por cromatografía al introducir el H₂O en el sistema de reacción. Se puede aceptar la conversión de CO como el promedio obtenido durante las 450 h de duración del ensayo (91%). La conversión de O₂ es total en todo el ensayo.

La adición de agua, en principio, afecta a la conversión y a la selectividad a CO₂. El agua podría favorecer o desencadenar la reacción de WGS [15] especialmente a alta temperatura. Por otra parte, la presencia de agua podría producir una regeneración de los grupos OH⁻ [16]. Los grupos formiato formados por reacción del CO sobre los grupos OH⁻ en presencia de agua pueden participar en la reacción dando lugar a CO₂ [15]. Con respecto al CO₂ podría favorecer la reacción de WGS inversa, reduciendo la conversión de CO [15]. En este caso el efecto de la adición de CO₂ ha sido predominante sobre el efecto de la adición de H₂O, produciendo descenso en la conversión de CO.

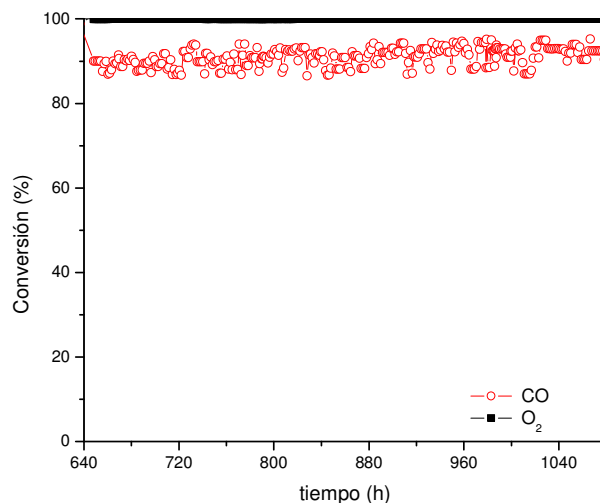


Fig. 6.25. Conversión de CO y O₂ durante 450 h, 200 °C, condiciones reales.

La distribución de productos a la salida del reactor (Fig. 6.26), muestra inestabilidades inherentes a los análisis por cromatografía en los que la concentración de H₂O es elevada. Se observa que el CH₄ no participa en la reacción, manteniéndose constante la concentración en la que ha sido alimentado (7%). El CO es casi imperceptible, puesto que presenta conversión

elevada (91%), y no se detecta O_2 , ya que se convierte totalmente en la reacción. El CO_2 aumenta hasta 16% con respecto al 15 % alimentado. Por lo que respecta al H_2 y el H_2O , el H_2 experimenta un ligero aumento y el H_2O una disminución con el transcurso del tiempo. El aumento de H_2 y CO_2 y la disminución de H_2O se deben a que en una zona del lecho catalítico tiene lugar una cierta contribución de la reacción de WGS favorecida a altas temperaturas, o bien el descenso de H_2O puede ser consecuencia de la regeneración de los grupos OH^- . El CO , en este caso, podría reaccionar con los grupos OH^- superficiales aumentando la concentración de CO_2 y la de H_2 , tal y como se pone de manifiesto en los experimentos de TPD realizados sobre este catalizador (Fig. 3.12).

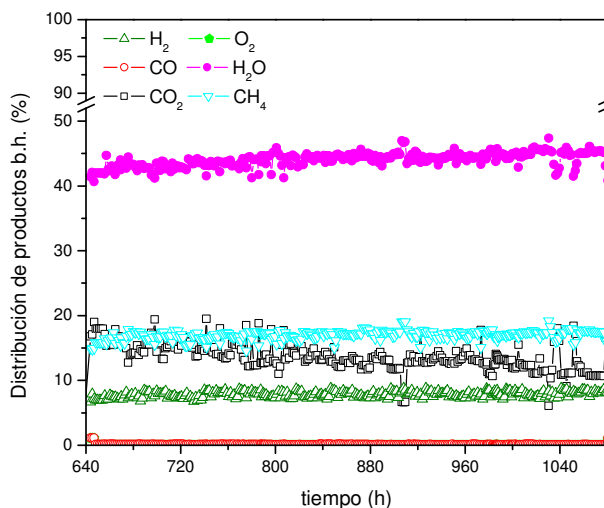


Fig. 6.26. Distribución de productos durante 450 h, 200 °C, condiciones reales.

La selectividad a CO_2 (Fig. 6.27) ha disminuido con respecto a los resultados en ausencia de CO_2 y de H_2O . En los perfiles de selectividad existe más evidencia de un ligero aumento de CO_2 (de 69,8% a 76,2%) en el transcurso de 450 h. De una parte, la presencia de H_2O produce un desplazamiento de equilibrio evitando la oxidación de H_2 . El descenso en la selectividad a H_2O podría indicar, como se ha comentado anteriormente, una contribución de la reacción WGS que supondría aumento en la producción de CO_2 y de H_2 , acorde con los resultados obtenidos. Otro posible mecanismo que justificaría estos resultados podría ser la regeneración de los grupos OH^- superficiales por la presencia de H_2O , que actuarían como oxidantes en el mecanismo de la reacción, produciendo un aumento de la concentración de CO_2 y de H_2 .

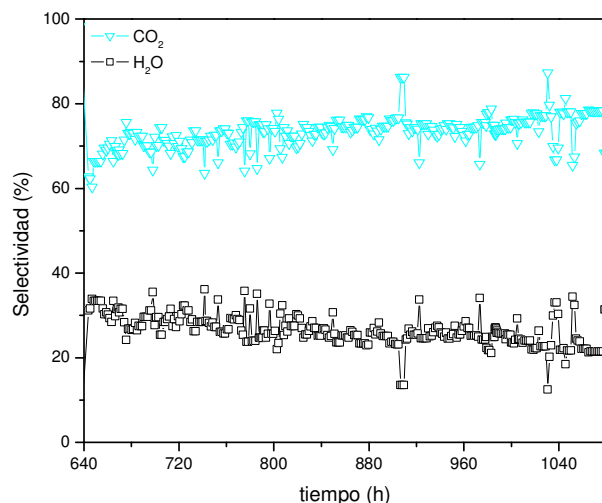


Fig. 6.27. Selectividad a CO_2 y H_2O durante 450 h, 200 °C, condiciones reales.

6.3.3 ALIMENTACIÓN DE REFERENCIA E INFLUENCIA DE W/F

En este apartado se muestran los resultados de los ensayos catalíticos con la alimentación modelo, disminuyendo la relación W/F de 0,09 a 0,066 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$, con el objetivo de analizar el efecto en la estabilidad del catalizador durante 100 h.

La conversión de CO se mantiene en un valor estable en torno a 99%, observándose conversión total para el O_2 (Fig. 6.28). Cabe destacar que después de 1080 h de operación, en la que se ha modificado tanto la composición en la alimentación como W/F, el catalizador no muestra signos de desactivación.

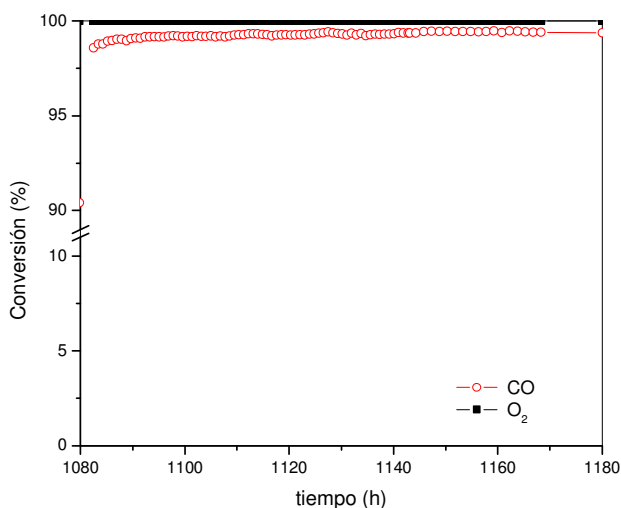


Fig. 6.28. Conversión de CO y O_2 durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,066$.

La distribución de productos a la salida del reactor (Fig. 6.29) muestra estabilidad, manteniéndose inalterada la concentración de H_2 (40-41%). En cuanto al CO_2 , se produce un

0,92%; procedente de la oxidación de CO, detectándose niveles de CO del orden de ppm. Se detecta una pequeña formación de H₂O por la ligera oxidación de H₂, cantidad que no supera el 0,2%.

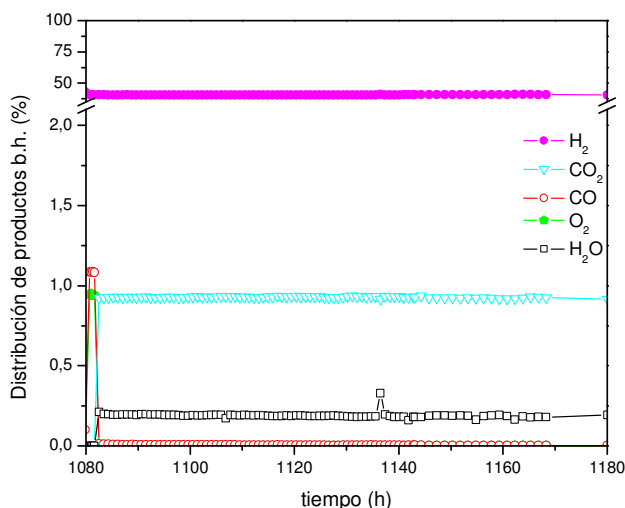


Fig. 6.29. Distribución de productos durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,066 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.

Las selectividades a CO₂ y a H₂O se muestran en la Fig. 6.30, en la que se observa estabilidad después de 100 h de reacción en estas condiciones. Cabe destacar que una disminución de W/F de 0,09 a 0,06 g_{cat}·s/ml, no afecta a la actividad del catalizador, puesto que se ha mantenido constante (conversión de CO en torno a 99%), pero sí ha influido en la selectividad a CO₂, bajando de 98% a 91%, como consecuencia de la activación de la oxidación de H₂.

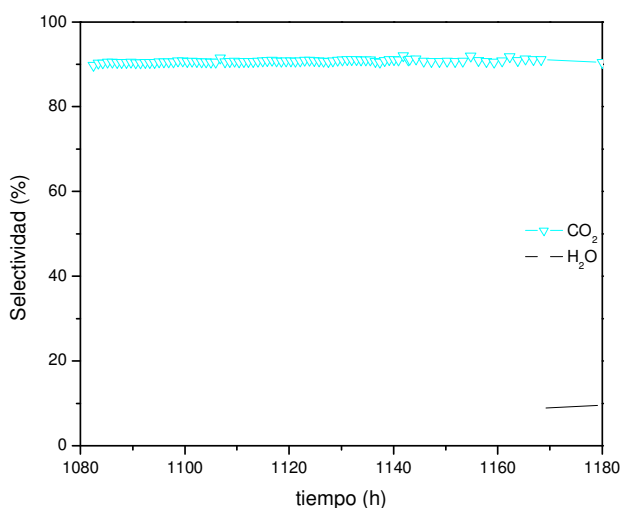


Fig. 6.30. Selectividad a CO₂ y H₂O durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,066 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.

A la vista de estos resultados, se ha continuado el ensayo, pero en este caso se disminuye la relación W/F hasta $0,046 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$ y durante 100 h más. En la Fig. 6.31 se observa estabilidad de la conversión de CO en torno a 99% y conversión total de O_2 .

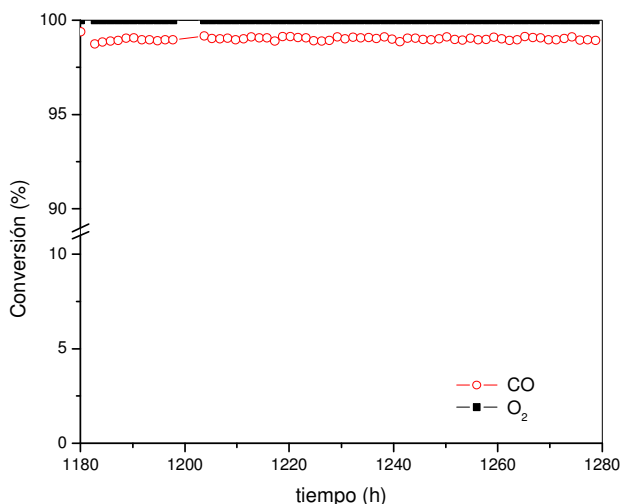


Fig. 6.31. Conversión de CO y O_2 durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,046 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$.

La distribución de productos a la salida de reactor con $W/F=0,046 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$ (Fig. 6.32) es similar a los resultados obtenidos con $W/F=0,066 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$, donde la concentración de H_2 se mantiene en 40-41%, la formación de CO_2 alcanza el 1%, no se detecta O_2 y la concentración de CO está en niveles de ppm. En este caso la cantidad de agua obtenida es de 0,24%.

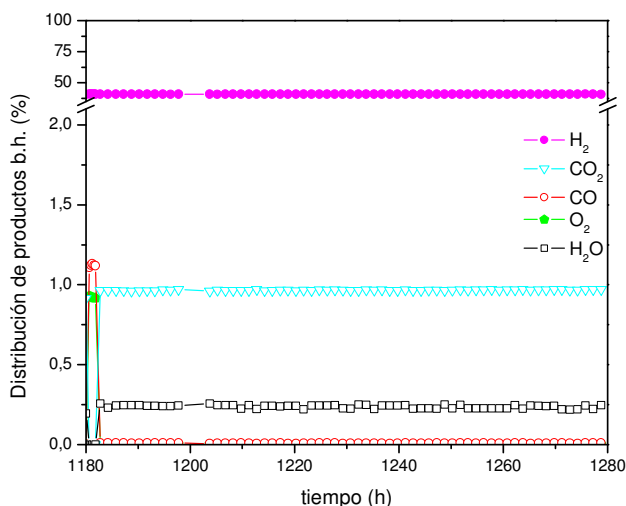


Fig. 6.32. Distribución de productos durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,046 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{ml}$.

El ligero aumento de agua detectado a la salida del reactor está relacionado con un descenso de la selectividad a CO_2 , que alcanza valores comprendidos entre 88,5%-89,5% y el correspondiente ascenso de la selectividad a H_2O que se sitúa en torno a 10,5-11,5% (Fig. 6.33).

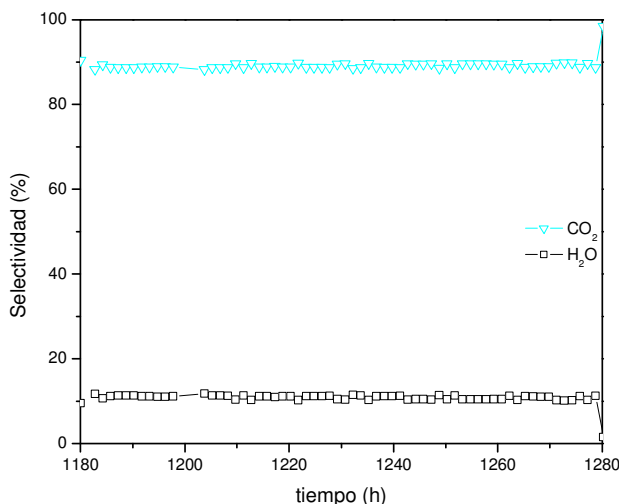


Fig. 6.33. Selectividad a CO_2 y H_2O durante 100 h, 200 °C, alimentación modelo y $W/F=0,046 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{ml}$.

Cuando se somete al catalizador, después de 1280 h en diferentes condiciones de reacción, a las condiciones iniciales, se observa cómo el catalizador vuelve a adquirir los valores iniciales de actividad y selectividad, lo que garantiza su correcto funcionamiento y fiabilidad, factores importantes de cara a su posterior integración en un procesador de combustible.

6.4 RESUMEN Y VALORACIÓN

Se ha analizado la influencia del tratamiento de calcinación en la actividad y selectividad de la oxidación de CO en presencia de H_2 , en el catalizador **PtLaA (C500)**. Los tratamientos de calcinación influyen de manera significativa, como se muestra en los resultados del Apartado 6.1.

Se observa que, eliminando el tratamiento de calcinación, no se mejora el comportamiento catalítico, puesto que se requiere mayor temperatura para conseguir conversiones de CO a los mismos niveles como es el caso de T_{10} (Fig. 6.6) y aumenta la temperatura de encendido de los catalizadores, como se aprecia con la T_{50} (Fig. 6.9). El desplazamiento de la curva de conversión de CO hacia temperaturas superiores hace que se opere en condiciones de temperatura en los que la adsorción de CO está impedida (superior a 200 °C) y en los que se activa la oxidación competitiva de H_2 . Este resultado se aprecia en el descenso de la selectividad a CO_2 y el aumento de la selectividad a H_2O (Fig. 6.5).

Como muestran los resultados obtenidos con catalizador el **PtLaA**, la calcinación a 500 °C tiene un efecto beneficioso en la actividad catalítica, resultados que están en consonancia con otros autores para los catalizadores de Pt soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9-11, 13-15, 17]. La presencia de cloruros residuales procedentes de la sal precursora del platino son los responsables del bloqueo de los centros de platino sobre los que se adsorbe el CO, fenómenos que han sido corroborados con los ensayos de FTIR (6.1) y TPD (Fig. 6.2).

La formación de especies Pt-O-Cl, como consecuencia del tratamiento de calcinación, resultan más fácilmente reducibles que las especies Pt-Cl obtenidas sin tratamiento previo. Este hecho tiene influencia directa en la actividad y selectividad hacia la oxidación de CO. En este sentido, el catalizador sometido a tratamiento de calcinación alcanza valores notablemente superiores de actividad (Fig. 6.7) y selectividad a T_{50} (Fig. 6.10).

La disminución del contenido en peso de Pt en el catalizador de Pt soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con La_2O_3 no afecta significativamente a la conversión de CO hasta el 0,5% (el descenso de conversión no supera 4%). Sin embargo, supone un desplazamiento a temperaturas mayores para la obtención de valores de conversión de CO similares, como se observa en los resultados de T_{10} (Fig. 6.16) y T_{50} (Fig. 6.19).

A bajas temperaturas, existe una dependencia evidente de la actividad catalítica con el contenido en Pt, puesto que asciende de $0,13 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ a $0,45 \mu\text{molCO}_{\text{conv}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ al aumentar el contenido de Pt de 0,1 % a 1% (Fig. 6.17).

Por lo que respecta a la energía necesaria para activar la reacción de oxidación de CO, no está tan influenciada por el aumento del contenido de Pt, aumentando ésta ligeramente para contenido de 1% comparada con la de 0,1% y 0,5% (Fig. 6.21).

El mayor efecto de la disminución de la fase activa tiene lugar sobre la selectividad hacia la formación de CO_2 , disminuyendo considerablemente al disminuir el contenido de Pt (Fig. 6.15). En los catalizadores de bajo contenido en Pt, se producen fuertes descensos en la selectividad a CO_2 como consecuencia del aumento de la temperatura, mostrando un comportamiento equivalente en ambas muestras. Debido a la elevada dispersión obtenida en todas las muestras estudiadas, la disminución del contenido de Pt produce un descenso directo del número de centros activos expuestos, dificultándose la adsorción de O_2 . La actividad y selectividad obtenidas, sobre las muestras de bajo contenido en Pt, estaría directamente relacionada con la presencia de carbonatos bidentados formados sobre el La_2O_3 .

Por lo que respecta a la estabilidad del catalizador **PtLaA**, cabe destacar que no se han detectado signos de desactivación, manteniéndose la actividad y selectividad constantes en cada una de las condiciones analizadas, durante un total de 1300 h. En este periodo de tiempo, el catalizador fue sometido a diferentes condiciones de reacción, variando tanto la composición de la alimentación, como el caudal total alimentado. En cuanto a la alimentación, cabe destacar que se ha introducido una composición que simula la corriente real de salida de un reactor de WGS.

Cuando el catalizador se sometió a las condiciones iniciales del ensayo después de 1280 h, alcanzó los mismos valores de actividad y selectividad que al comienzo del experimento, prueba de que el catalizador es resistente a la desactivación, lo que permitiría su aplicación en sistemas para la producción de H₂ libre de CO.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

1. R. F. Hicks, Q. Yen, A. T. Bell, *J. Catal.*, 89 (1984) 498-510.
2. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, W. Henke, J. Völter, *J. Catal.*, 81 (1983) 8.
3. G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Henke, J. Völter, *J. Catal.*, 81 (1983) 17.
4. J. Barbier, D. Bahloul, P. Marecot, *J. Catal.*, 137 (1992) 377-384.
5. F. J. Gracia, J. T. Miller, A. J. Kropf, E. E. Wolf, *J. Catal.*, 209 (2002) 341-354.
6. U. Oran, D. Uner, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 183-191.
7. O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today*, 62 (2000) 249-254.
8. G. Avgouropoulos, T Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, *Catal. Today*, 75 (2002) 157-167.
9. G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun, J. J. Spivey, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 601-611.
10. I. H. Son, A. M. Lane, D. T. Johnson, *J. Power Sources*, 124 (2003) 415-419.
11. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, R. W. Rice, *J. Catal.*, 221 (2004) 288-293.
12. W. Li, F. J. García, E. E. Wolf, *Catal. Today*, 81 (2003) 437-447.
13. D. J. Suh, Ch. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon, T. J. Park, *J. Power Sources*, 142 (1-2) (2005) 70-74.
14. D. H. Kim, M. S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 27-38.
15. A. Manaslip, E. Gulari, *Appl. Catal. B: Env.*, 37 (2002) 17-25.
16. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources* 129 (2) (2004) 246-254.
17. S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003) 135-150.

Capítulo 7. Conclusiones

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado el análisis de los resultados obtenidos sobre la síntesis, caracterización y determinación de la actividad y selectividad de catalizadores de platino soportado para la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂. Se han realizado estudios de la composición, estructura, morfología y propiedades superficiales de los catalizadores, así como ensayos catalíticos para la determinación de la actividad, selectividad y estabilidad de los mismos. Se ha abordado el estudio de actividad y selectividad de catalizadores de platino soportados sobre alúmina en los que se ha modificado la acidez superficial mediante la adición de óxidos alcalinos como óxido de lantano, óxido de magnesio y sílice. El estudio del posible efecto promotor del óxido de cerio, y su posible influencia en el mecanismo de la reacción, ha sido otro de los aspectos estudiados. Finalmente, y mediante la realización de un análisis multifactorial de experimentos, se ha determinado a influencia de las distintas variables de operación, así como su efecto combinado.

Las conclusiones más relevantes del trabajo recogido en la presente Memoria se exponen a continuación:

- La presencia de óxidos básicos en el soporte, como el MgO y La₂O₃, disminuye la acidez superficial y facilita la reducibilidad de las especies PtO_x. En concreto, la adición de La₂O₃ produce un aumento de la dispersión. La adición de óxido de cerio provoca un descenso en la superficie específica de los catalizadores, no obstante aumenta la dispersión metálica y facilita la reducibilidad de la fase activa.
- La adsorción de CO sobre los catalizadores soportados sobre MgO-Al₂O₃ (**MgA**), SiO₂-Al₂O₃ (**SiA**) y Al₂O₃ (**Ac**) se realiza en forma lineal sobre el Pt, y en menor medida en forma puente. En el caso del catalizador soportado sobre La₂O₃-Al₂O₃ (**LaA**), además de la adsorción de CO sobre los centros de platino, el CO se adsorbe sobre el óxido de lantano, dando lugar a la formación de carbonatos bidentados de baja estabilidad térmica y responsables de la actividad y selectividad a baja temperatura. La adsorción de CO sobre el catalizador en el que se ha adicionado óxido de cerio se produce sobre los centros de platino y también sobre los grupos hidroxilo, dando lugar a la formación de formiatos estables a alta temperatura, y responsables de la selectividad a CO₂ en esas condiciones.

- Los grupos hidroxilos superficiales de la Al_2O_3 son más reactivos en el catalizador **PtLaA** y no se regeneran al aumentar de temperatura; sin embargo, en el catalizador **PtAc** son menos reactivos, observándose regeneración.
- En ausencia de O_2 en fase gas, el catalizador **PtLaA** muestra desorción de CO_2 incluso a baja temperatura, lo que indica que en presencia de La_2O_3 el mecanismo de reacción difiere con respecto al de los catalizadores **PtAc**, **PtMgA** y **PtSiA**. Por tanto, la elección de un soporte con contenido de 3% La_2O_3 sobre Al_2O_3 para la preparación de un catalizador de Pt soportado, ha conseguido que la reacción de oxidación de CO siga un mecanismo modificado con respecto al de Langmuir-Hinshelwood de un único centro, no estando limitada la reacción por la adsorción de O_2 . La adición del óxido de cerio en los catalizadores **PtCeLaA** y **PtCeMgA** disminuye la actividad catalítica; no obstante, disminuye la energía de activación debido a la activación de la adsorción de oxígeno, así como de su movilidad superficial. El óxido de cerio modifica el mecanismo de reacción, puesto que crea una interfase con alta concentración de O_2 entre el óxido de cerio y el Pt en el que está adsorbido el CO favoreciendo la reacción superficial de oxidación de CO.
- El diseño multifactorial de experimentos ha permitido cuantificar el efecto de las variables de operación y, sobre todo, ha puesto de manifiesto el efecto combinado de la relación O_2/CO (λ) y de la temperatura sobre la conversión de CO en el catalizador **PtLaA**, efecto que no se hubiese podido cuantificar con un diseño de experimentos convencional.
- En los catalizadores soportados sobre **Ac**, **MgA** y **SiA**, la temperatura presenta una influencia notable sobre la conversión y selectividad, ya que va a determinar el cubrimiento superficial de CO sobre el catalizador, y la disponibilidad de centros activos para la adsorción de O_2 . En los catalizadores soportados sobre **LaA** este efecto es menos acusado, puesto que el óxido de lantano provee de centros adicionales para la adsorción de CO y la formación de carbonatos. Algo similar ocurre en los catalizadores promovidos por óxido de cerio, en los que la adsorción de O_2 no va a estar tan limitada por el efecto de la temperatura sobre el cubrimiento superficial de los centros de platino.
- Una relación O_2/CO doble de la estequiométrica es la mínima posible para optimizar los valores de actividad y selectividad en los catalizadores **PtAc**, **PtMgA**, **PtSiA** y **PtLaA**, puesto que el descenso de λ a valores inferiores, y la competencia de O_2 y el CO por el mismo tipo de centros, provoca la disminución de la conversión de CO y la selectividad a CO_2 . La relación λ es notablemente más baja que la empleada habitualmente en

bibliografía, lo que reduce de manera importante el consumo de oxígeno de elevada pureza a emplear en el proceso.

- La calcinación del catalizador a 500 °C es un aspecto clave para la eliminación de las especies cloradas procedentes de la sal precursora de la fase activa; tanto es así, que la ausencia de calcinación dificulta la adsorción de CO, por lo que disminuye la actividad catalítica y la selectividad a CO₂ como consecuencia del bloqueo de los centros activos para la adsorción de CO.
- El catalizador **PtLaA** es el que presenta una mayor actividad y selectividad para la oxidación selectiva de CO, como se desprende de los resultados de actividad catalítica, así como de los menores valores de temperatura necesarios para lograr el encendido del catalizador (T₅₀). Mediante ensayos de vida de más de 1300 h, el catalizador mostró total estabilidad, incluso en presencia de H₂O y CO₂, compuestos presentes en las corrientes procedentes de procesos de reformado. Estos resultados garantizan su aplicación como catalizador de oxidación selectiva de CO en corrientes gaseosas ricas en hidrógeno, como las procedentes de reformado, y su utilización en un reactor COPROX integrado en un procesador de combustible. Con el empleo de este catalizador, la corriente gaseosa resultante cumpliría con los requisitos de pureza de hidrógeno necesarios, en cuanto a contenido en CO, para alimentar una pila de combustible de tipo PEM.
-

Capítulo 8. Bibliografía

CAPÍTULO 1.

1. “Informe sobre la salud en el mundo 2003: Forjemos el futuro”, Organización Mundial de la Salud, Francia, 2003. ISBN 9243562436.
2. B. O'Neill, L. MacKeller, W. Lutz “Population and Climate Change Policy”, Cambridge University Press, 2001, ISBN: 0521662427.
3. American association for the advancement of Science “AAAAS Atlas of population and Environment Harrison”, P. and F. Pearse, 2001.
4. J. Chow, R. J. Kopp, P.R.Portney, Science, 302 (5650) (2003) 1528-1531.
5. Ch. Song, Catal. Today, 77 (2002) 17-49.
6. K. R. G. Hein, Fuel, 84 (2005) 1189-1194.
7. “6 th Report: State of Renewable Energies in Europe”, EurObserv'ER, 2006.
8. “World Energy Outlook 2006”, Internacional Energy Agency Press, 2006.
9. “Plan de energías renovables en España 2005-2010”, IDAE, Ministerio de Industria Turismo y Comercio, 2005.
10. Informe Brundtland: “Nuestro futuro común”, Comisión Mundial de Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y Desarrollo (1987).
11. “La energía del hidrógeno y las pilas de combustible”. Grupo de alto nivel, Dirección General de Investigación, Dirección General de Energía y Transportes, EUR 20719 ES. Comisión Europea, 2003.
12. A. González, “Hacia la economía del Hidrógeno”, Asociación Española del Hidrógeno. Abril, 2004.
13. S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997) 601-610.
14. H. Cheng, Q. Yaung, C. Liu, Carbon, 39 (2001) 1447-1454.
15. T. Ford, Oil Gas J. 97 (50) (1999) 130-133.
16. T.U.S. Chang, Oil Gas J. 97 (28) (1999) 37-39.
17. S. Thomas, M. Zalowitz, “Fuel Cells: Green Power”, Publication No. LA-UR-99-3231, National Laboratory, Los Alamos, NM, 2000.
18. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel cells, (2001) 1 No 1.
19. F. Accettola, W. E. Baaske, L. Bailon, M. Benito, P. Berger, L. Daza, M. J. Escudero, P. Ferreira-Aparicio, J. Gadus, J. Gil, J. Gimmelsberg, M. Hedegaard, J. Hoffmann, V. Jaensch, P. Jaros, P. N. L. Lens, R. J. W. Meulepas, W. Ortner, J. Soler, K. Stahl, S. Trogisch, “Biogas powered Fuell Cells”, Trauner Verlag, Linz, 2004, ISBN 3854876262.
20. A. Siddle, K. D. pointon, R. W. Judd, S. L. Jones “Fuel Processing for Fuel Cell: A status review and assessment of prospects”, ETSU F/03/00252/REP, URN031644, Advantica Ltd. Crown, 2003.
21. J. Larminie, A.L.Dicks, “Fuel Cell Systems Explained”, Wiley, New York, 2000.

22. P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 742-748.
23. F. Gornick, P. R. Bossard, <http://www.purehydrogen.com/papers/papers3e.pdf>.
24. P.G. Gray, M.I. Petch, *Platinum Metals Rev.*, 44 (3) (2000) 108-111.
25. S. Golunski, *Platinum Metals Rev.*, 42 (1) (1998) 2-7
26. N. Edwards, S.R. Ellis, J.C. Frost, S.E. Golunski, A. Van Keulen, N. Lindewald, *J. Power Sources*, 71 (1998) 123-131.
27. A. Van Keulen, J. Reinkingh, US patent 6403049.
28. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hoecer, H. K. Matrilis, *Catal. Today*, 75 (2005) 157-167.
29. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, Y. W. Rhee, *J. Power Sources* 132 (2004) 18-28.
30. P. Giunta, C. Mosquera, M. Laborde, http://www.e-petroquimica.com.ar/trabajos/integracion_energetica.pdf
31. X. Ouyang, R. S. Besser, <http://personal.stevens.edu/rbesser/docs/heat%20Transfer%20limits%20JPS.pdf>
32. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources*, 129 2 (2004) 246-254.
33. D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, *J. Power Sources*, 118 (2003) 298-303.
34. A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 429-435.
35. M. M. Schubert, V. Plazk, J. Garche, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 76, 3-4 (2001) 143-150.
36. B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 89, 1-2 (2003) 109-114.
37. G. K. Bethke, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.*, 194-195 (2000) 43-53
38. L. Fan, N. Ichikuni, Sh. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 246 (2003) 87-95.
39. J.-N. Lin, B.-Z. Wan, *Appl. Catal. B: Environ.*, 41 (2003) 83-95.
40. G. Y. Wang, W. X. Zhang, H. L. Lian, D. Z. Jiang, T. H. Wu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 239 (2003) 1-10.
41. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, 115 (1989) 301-309.
42. W. Deng, J. D. Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.*, 291 (2005) 126-135.
43. D. Wang, Z. Hao, D. Cheng, X. Shi, Ch. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 200 (2003) 229-238.
44. H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *J. Catal.*, 216 (2003) 425-432.
45. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plazk, R. J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32-40.
46. Fl. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3625-3631.
47. G. A. Catalina, N. B. Egbert, Univ Leiden. WO2006065138.
48. W. K. CHING, L. C. TANG, Ind Tech Res Inst. US2006099125.
49. Gr. Marbán, A. B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.*, 57 (2005) 43-53.
50. A. Martinez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera, *J. Power Sources*, 151 (2005) 32-42.

51. Y. Liu, Q. Fu, M. F. Stephanopoulos, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 241-246.
52. M. Kang, M. W. Song, K. L. Kim, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 79, 1 (2003) 3-10.
53. M. F. Wilkes, P. Hayden, A. K. Bhattacharya, *J. Catal.*, 219 (2003) 295-304.
54. P. K. Cheekatamarla, W. S. Epling, A. M. Lane, *J. Power Sources*, 147 (2005) 178-183.
55. C.R. Jung, J. Han, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 183-190.
56. O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, *Appl. Catal. A: Gen.*, 203, 1 (2004) 11-18.
57. S. H. Taylor, Gr. J. Hutchings, A. A. Mirzaei, *Catal. Today*, 84 (2003) 113-119.
58. Q. Zhenping, B. Xinhe, Dalian Chemical Physics Inst. CN1428293.
59. W. Klaus, K. Jurgen, Sued Chemie AG. US2004151647.
60. F. Mariño, Cl. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54 (2004) 59-66.
61. W. Li, J. García, E. E. Wolf, *Catal. Today*, 81 (2003) 437-447.
62. S. H. Lee, J. Han, K-Y. Lee, *J. Power Sources*, 109 (2002) 394-402.
63. O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today*, 62 (2000) 249-254.
64. S. Ozkara, A. Erhan Aksoylu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 251 (2003) 75-83.
65. M. Watanabe, H. Uchida, K. Ohkubo, H. Igarashi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 595-600.
66. D. H. Kim, M. S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 27-38.
67. M. M. Schubert, M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Power Sources*, 84 (1999) 175-182.
68. D. J. Suh, Ch. Kwak, J.-H. Kim, S. Mann Kwon, T.-J. Park, *J. Power*, 142 (2005) 70-74
69. G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun, J. J. Spivey, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 601-611
70. I. H. Son, A. M. Lane, D. T. Jonson, *J. Power Sources*, 124 (2003) 415-419
71. A. Sirijanrathan, J. G. Goodwin Jr., R. W. Rice, *J. Catal.*, 221 (2004) 288-293
72. Ch. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026105.
73. Y. Maki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP2001205095
74. S. Thomas, P. Carsten, Dornier GMBH. DE10027220.
75. S. Shinji, N. Ikuo, Kawasaki Heavy Ind Ltd. JP2003340280.
76. S. F. Abdo, C. A. DeBoy, G. F. Schroeder, UOP LLC. WO01/92156A2.
77. S. F. Abdo, C. A. DeBoy, G. F. Schroeder, UOP LLC. US2002/0004452A1.
78. Univ. Tufos. WO2006052866.
79. F. Tetsuya, T. Kozo, Idemitsu Kosan Co. US2004209772.
80. W. Shudong, L. Xiaojie, Dalian Chemical Physics Inst. CN1428198.
81. A. Hiroshi, Nissan Motor. JP2005342689.
82. A. Hiroshi, Nissan Motor. JP2005334751.
83. H. Hong, Z. Changbin, Ecological Environment Res Ct. CN1548368.
84. E. Newson, Th. Truong, Siemens Schweiz AG. EP 1391240A1.

85. E. Yoshiyuki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP11114423.
86. E. Yoshiyuki, K. Hiroaki, Nissan Motor. JP11165070.
87. C. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026104.
88. C. Sakae, M. Minoru, Ishikawajima Harima Heavy Ind. JP2000026105.
89. K. Jun, M. Toshiyasu, Tokio Gas Co Ltd. JP2006036634.
90. K. Emi, K. Koichi, Toho Gas KK; Mitsubishi Kakoli KK. JP2003165708.
91. T. Yutaka, I. Yukinori, Babcock Hitachi KK. JP 2005067986.
92. T. Kiyoshi, U. Kunihiro, Matsushita Electric Ind. JP2005001979.
93. A. Mitsutaka, Nissan Motor. JP2005154189.

CAPÍTULO 2.

1. Z.C.Zhang, B. C. Beard, Appl. Catal. A: Gen., 188 (1999) 229-240.
2. Kira-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a Ed., Wiley-Interscience, vol. 11 (1980).
3. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
4. K. S. W. Sing, D. H. Evertt, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J.Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure & Appl. Chem., 57 (4) (1985) 603-619.
5. T.A. Dorling, R.L. Moss, J. Catal., 7 (1967) 378-385.
6. H. Gutierrez, R. Vara, "Análisis y diseño de experimentos", Mc Graw Hill, Guadalajara, 2004, ISBN 9701040171.
7. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. Stuart, "Estadística para investigadores", Reverté, Barcelona, 1989, ISBN 8429150412.

CAPÍTULO 3.

1. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure and Appl. Chem., 57- 4 (1985) 603.
2. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
3. M. Bettman, R. E. Chase, k. Otto, W. H. Weber, J. Catal., 117 (1989) 447-454.
4. M. T. Tiernan, O. E. Finlayson, Appl. Catal. B: Environ., 19 (1998) 23-35.
5. S. Damyanova, J. M. C. Bueno, Appl. Catal. A: Gen., 253 (2003) 135-150.
6. F. Domínguez, E. Choren, J. Sánchez, G. Arteaga, Ciencia, 13 (2005) 103-112.
7. P. Thormählen, M. Skoglundh, E. Fridell, B. Andersson, J. Catal., 188 (1999) 300-310.
8. V. Matolín, I. Matolinova, F. Sutara, K. Veltruska, Surf. Sci., 566-568 (2004) 1093-1096.

9. R. K. Herz, D. F. Mc Cready *J. Catal.*, 81 (1983) 358-368.
10. R. F. Hicks, Q. Yen, A. T. Bell, *J. Catal.*, 89 (1984) 498-510.
11. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.* 222 (2004) 32-40.
12. B. Schumacher, V. Plzak, M. Kinne, R. J. Behm, *Catal. Lett.*, 89, 1-2 (2003) 1-6.
13. A. A. Davydov, "Infrared spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides". John Wiley & Sons, Canada, 1984, ISBN 047191813X.
14. B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, 126 (1983) 307.
15. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Mayura, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 85 (6), 1451 (1989).
16. A. Laachir, V. Pericón, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. Cl. Lavalley, J. Fallah, L. Hilaire, F. Normand, E. Q. G. N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(10) (1991) 1601.
17. A. Fujimori, *Phys. Rev. B*, 27(7) (1983) 3992.
18. R. G. Greenler, K. D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A.M. Bradshaw, B.E. Hayden, *Surf. Sci.*, 152,153 (1985) 338-345.
19. P. Hollomg, *Surf. Sci. Rep.*, 16 (1992) 51.
20. Y. Barshad, X. Zhoud, E. Gulari, *J. Catal.*, 94 (1985) 128-141.
21. R. F. Willis, A. A. Lucas, G. D. Mahan, Elsevier, D. A. King, D.P. Woodruff 2 (1983) 159.
22. R. Barth, R. Pitchai, R. L. Anderson, X. E. Verkios, *J. Catal.*, 116 (1989) 61-70.
23. T.A. Dorling, R. L. Moss, *J. Catal.*, 7 (1967) 378.
24. M.J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.*, 171 (1997) 93-105.
25. D. H. Kim, M. S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 27-38.
26. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources*, 129, 2, (2004) 246-254.
27. E. J. Bissett, S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, *Chem. Eng.*, 60 (2005) 4709-4721.
28. S. H. Cho, J. S. Park, S. H. Choi, S. H. Kim, *J. Power Sources*, 156 (2006) 260-266.
29. J. G. E. Cohn, US Patent, 3,216,782, 9 November (1965).
30. C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.*, 232 (2002) 159-168.
31. S. Matsuda, A. Kato, M. Mizumoto, H. Yamashta: *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, 1984, Verlag Chemie, Weinheim, Dechema, vol. IV, p. 879.
32. H. Zou, X. Ge, J. Shen, *Thermochimica Acta*, 397 (2003) 81-86.
33. N. R. E. Radwan, *Appl. Catal. A: Gen.*, 257 (2004) 177-191.
34. A. vazquez, T. Lopez, R. gomez, X. Bokhimi, *J. Molecular Catal. A: Chem.* 167 (2001) 91-99.
35. G. D. Angel, C. Guzman, A. Bonilla, G. Torres, J. M. Padilla, *Materials Lett.*, 59 (2005) 499-502.

36. M. Ferrandon, E. Björnbom, *J. Catal.*, 200, 148-159 (2001).
37. R. J. Mukerji, A. S. Bolina, W. A. Brown, *Surf. Sci.*, 527 (2003) 198-208.
38. V. H. Sandoval, C. E. Gigoló, *Appl. Catal. A: Gen.*, 148 (1996) 81-96.
39. V. Nehasil, I. Stara, V. Matolin, *Surf. Sci.*, 331-333 (1995) 105-109.
40. D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 9429-9438.
41. D. A. G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.*, 171, 398-405 (1997).
42. C.U.Segre, N.E. Leyarouska, W.M. Lavender, P.W. Plag, A.S. King, A.J. Kropf, B.A. Bunker, K.M. Kemmer, P. Dutter, R.S. Duran, J. Kaduk, "CP521, Synchrotron Radiation Instrumentation: 11th U.S. National Conference", P. Pianetta, American Institute of Physics, New York, 2000.

CAPÍTULO 4.

1. A. Martinez-Arias, J.M. Coronado, R. Cataluña, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4357-4365.
2. K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Appl. Chem.*, 57 (4) (1985) 603.
3. M. Falardos, C. Goberna, "Técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales", CSIC, Madrid, 2003, ISBN 8400080939.
4. B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, J. M. Bueno, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5349-5358.
5. A.C.S.F. Santos, s. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B.Noronha, F.B. Passos, J.M.C.Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 290 (2005) 123-132.
6. R. S. Monteiro, F. B. Noroña, L. C. Dieguez, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Gen.*, 131 (1995) 89-106.
7. M.J.Tiernan, O.E. Finlayson, *Appl. Catal. B: Environ.*, 19 (1998) 23-25.
8. V. H. Sandoval, C. E. Gigoló, *Appl. Catal. A: Gen.*, 148 (1996) 81-96.
9. A. A. Davydov, "Infrared spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides". John Wiley & Sons, Canada, 1984, ISBN 0-471-91813-X.
10. M. M. Schubert, A. Venugopal, M. J. Kahlich, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 222 (2004) 32-40.
11. R. Barth, R. Pitchai, R. L. Anderson, X. E. Verkios, *J. Catal.*, 116 (1989) 61-70.
12. P.A. Sermón, G.C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 76 (1980) 889.
13. U. Oran, D. Uner, *Appl. Catal. B: Environ.*, 54 (2004) 183-191.
14. A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, X. Bokhimi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 167 (2001) 91-99.
15. L.S.F. Feio, C.E.Hori, S.Damyanova, F.B. Noroña, W.H. Cassinelli, C.M.P.Marques, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 316 (2007) 107-116.

16. M. Ricken, J. Nölting, J. Solid State Chem., 54 (1984) 89-99.
17. R. Korner, M. Ricken, J. Nölting, J. Solid State Chem., 78 (1989) 136-147.
18. W. li, F. J. García, E. E. Wolf, Catal. Today, 81 (2003) 437-447.
19. F. Mariño, C. Descorne, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environ., 54 (2004) 59-66.
20. R. Taha, D. Martin, S. Kacimi, D. Duprez, Catal. Today, 29 (1996) 89-92.
21. T. Bunluesin, R. J. Gorte, G.W. Gram., Appl. Catal. B: Environ. 14 (1997) 105-115.
22. D. Martin, D. Duprez, J. Phys. Chem., 100 (1996) 9429-9438.

CAPÍTULO 5.

1. H. Gutierrez, R. Vara, "Análisis y diseño de experimentos", Mc Graw Hill, Guadalajara, 2004, ISBN 9701040171.
2. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. Stuart, "Estadística para investigadores", Reverté, Barcelona, 1989, ISBN 84-291-5041-2.
3. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, Catal. Today, 75 (2002) 157-167.
4. W. Li, F. Garcia, E. E. Wolf, Catal. Today, 81 (2003) 437-447.
5. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, R. W. Rice, J. Catal., 221 (2004) 288-293.
6. F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environ. 54 (2004) 59-66.
7. O. Korotkikh, R. Farrauto, Catal. Today, 62 (2000) 249-254.
8. M.M.Scubert, M.J.Kahlich, H.A.Gasteiger, R. J. Behm, J. Power Sources, 84 (1999) 175-182.
9. Y. Choi, H. G. Stenger, J. Power Sources, 129 (2004) 246-254.
10. S. H. Lee, J. Han, K. Y. Lee, J. Power Sources, 109 (2002) 394-402.
11. L. Daza, M. Benito, R. Padilla, 200603286.
12. S. Ozkara, A. E. Aksoylu, Appl. Catal. A: Gen., 251 (2003) 75-83.
13. A. Manaslip, E. Gulari, Appl. Catal. B: Environ. 37 (2002) 17-25.
14. D.J. Suh, Ch. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon, T. J. Park, J. Power Sources, 142 (1-2) (2005) 70-74.

CAPÍTULO 6.

1. R. F. Hicks, Q. Yen, A. T. Bell, J. Catal., 89 (1984) 498-510.
2. H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, W. Henke, J. Völter, J. Catal., 81 (1983) 8.
3. G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Henke, J. Völter, J. Catal., 81 (1983) 17.
4. J. Barbier, D. Bahloul, P. Marecot, J. Catal., 137 (1992) 377-384.
5. F. J. Gracia, J. T. Miller, A. J. Kropf, E. E. Wolf, J. Catal., 209 (2002) 341-354.

6. U. Oran, D. Uner, *Appl. Catal. B: Environ.* 54 (2004) 183-191.
7. O. Korotkikh, R. Farrauto, *Catal. Today*, 62 (2000) 249-254.
8. G. Avgouropoulos, T Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis, *Catal. Today*, 75 (2002) 157-167.
9. G. W. Roberts, P. Chin, X. Sun, J. J. Spivey, *Appl. Catal. B: Environ.*, 46 (2003) 601-611.
10. I. H. Son, A. M. Lane, D. T. Johnson, *J. Power Sources*, 124 (2003) 415-419.
11. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin, R. W. Rice, *J. Catal.*, 221 (2004) 288-293.
12. W. Li, F. J. García, E. E. Wolf, *Catal. Today*, 81 (2003) 437-447.
13. D. J. Suh, Ch. Kwak, J. H. Kim, S. M. Kwon, T. J. Park, *J. Power Sources*, 142 (1-2) (2005) 70-74.
14. D. H. Kim, M. S. Lim, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 27-38.
15. A. Manaslip, E. Gulari, *Appl. Catal. B: Environ.*, 37 (2002) 17-25.
16. Y. Choi, H. G. Stenger, *J. Power Sources* 129 (2) (2004) 246-254.
17. S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003) 135-150.

*Patentes, Publicaciones y participación en
Congresos*

PATENTES

Inventores (p.o. de firma): L. Daza, M. Benito, R. Isabel, R. Padilla

Título: Catalizadores para conversión de monóxido de carbono en hidrógeno y su uso en el proceso catalítico de enriquecimiento en hidrógeno de una corriente de gas que puede alimentar una pila de combustible

N. de solicitud: WO 2007010055

Entidad titular: CSIC

Países a los que se ha extendido: Todo el mundo

Empresa/s que la están explotando: -

Inventores (p.o. de firma): L. Daza, M. Benito, R. Padilla

Título: Catalizadores y proceso catalítico para la oxidación selectiva de monóxido de carbono en presencia de hidrógeno.

N. de solicitud: 200603286

Entidad titular: CSIC

Países a los que se ha extendido: -

Empresa/s que la están explotando: -

PUBLICACIONES

J. Corella, J. M. Toledo and R. Padilla

“Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which is Better?”

Energy & Fuel, 18, (2004) 713-720

J. Corella, J. M. Toledo and R. Padilla

“Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds.1. Their Effectiveness for Tar Elimination”

Eng. Chem., 43, (2004) 2433-2445

J. Corella, J. M. Toledo and R. Padilla

“Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds.2. Modeling of the Monolithic Reactor”

Eng. Chem., 43, (2004) 8207-8216

J. Corella, J. M. Toledo and R. Padilla

“Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds.3. Their Effectiveness for Ammonia Elimination”

Eng. Chem., 44, (2005) 2036-2045

M. Benito, J. L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza

“Bio-ethanol Steam Reforming: Insights on the Mechanism for Hydrogen Production”

J. Power Sources, 151 (2005) 11-17

J. Bussi, N. Bespalko, N. Burgueño, M. Benito, R. Padilla, L. Daza

“Nickel catalysts supported on lanthanum-zirconium mixed oxides: evaluation in ethanol reforming reaction”

Appl. A: Gen (Submitted)

M. Benito, R. Padilla, J. L. Sanz, L. Rodríguez, L. Daza

“Thermodynamic analysis and performance of a 1 kw bioethanol processor for a PEMFC operation”

J. Power Sources (Submitted)

M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, J. L. Sanz, L. Daza
“Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: effect of active phase and zirconia structure”
J. Power Sources (Submitted)

COMUNICACIONES A CONGRESOS

R. Isabel, M. Benito, J. L. Sanz, R. Padilla, L. Daza
“Desarrollo de catalizadores para la reacción water gas shift”
XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. 2004, Mérida, Yucatán (México)

M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, M. Rosales, F. Ronda, L. Daza
“Desarrollo de un procesador de bioetanol de 10 kW para la producción de hidrógeno”
I Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2004, Abstract book, pp 233, 2004, San Sebastián

J.L. Sanz, M. Benito, R. Isabel, R. Padilla, F. Ronda, L. Daza
“Catalizadores altamente selectivos para reformado de etanol”
I Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2004, Abstract book, pp 292, 2004, San Sebastián

R. Isabel, M. Benito, J. L. Sanz, R. Padilla, L. Daza
“Conversión catalítica de CO en presencia de hidrógeno”
I Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2004, Abstract book, pp 296, 2004, San Sebastián

J.L. Sanz, M. Benito, R. Isabel, R. Padilla, F. Ronda and L. Daza
“Bio-Ethanol Processing: A Clean Way To Hydrogen Production”
Fuel Cell Seminar, 2004, San Antonio, Texas (USA)

M. Benito, R. Padilla, R. Isabel, J.L. Sanz, M. Piera, R. Arjona and L. Daza
“Design, development and testing of a 10 kW Bioethanol Processor for a PEMFC Hydrogen supply”
Fuel Cell Seminar, 2005, Palm Spring, California (USA).

M. Benito, R. Padilla, R. Isabel, J.L. Sanz, R. Arjona and L. Daza
“Development of a Bioethanol Processor for a PEMFC Feeding”
European Fuel Cell Technology & Applications Internacional Conference, 2005, Rome (Italy)

M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, R. Isabel, L. Daza
“Hydrogen production by CO conversion for fuel cell applications”
Fuel Cell Seminar, 2006, Hawaii (USA)

M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, L. Daza
“Desarrollo e integración de un catalizador de WGS en un procesador de bioetanol de 1kW para la producción de hidrógeno”
II Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2006, Abstract book, pp 233, (ISBN No 84-690-1309-2), Madrid

J. Bussi, N. Bespalko, R. Faccio, M. Benito, R. Padilla, L. Daza
“Producción de Hidrógeno mediante reformado de bioetanol con catalizadores Ni-La-Zr”
II Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2006, Abstract book, pp 253, (ISBN No 84-690-1309-2), Madrid

M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, L. Daza

“Catalizadores para oxidación selectiva de CO en un corriente rica en H₂”

II Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2006, Abstract book, pp 257, (ISBN No 84-690-1309-2), Madrid

M. Benito, R. Padilla, J. L. Sanz, L. Daza

“Estudio del efecto de la fase activa en catalizadores soportados sobre óxido de zirconio para el reformado de bioetanol”

II Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2006, Abstract book, pp 261, (ISBN No 84-690-1309-2), Madrid

M. Benito, R. Padilla, J. L. Sanz, L. Daza

“Análisis de la eficiencia y operación de un procesador de bioetanol para la producción de hidrógeno”

II Congreso Nacional de Pilas de Combustible, Conappice 2006, Abstract book, pp 283, (ISBN No 84-690-1309-2), Madrid