



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN DE
CATALIZADORES DE Au/CeO₂
DURANTE LA OXIDACIÓN
PREFERENCIAL DE CO (PROX) A
TIEMPOS LARGOS**

Tesis que presenta:
M. en C. José Alfredo Hernández Maldonado
Matricula: 204382236
Correo electrónico: jahernandezma@ipn.mx

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

ASESOR: Dr. SERGIO ANTONIO GÓMEZ TORRES

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA UAM-I

Secretario: Dr. HUGO JOAQUIN ÁVILA PAREDES UAM-I

Vocal: Dr. JUAN CARLOS FIERRO GONZÁLEZ IT-CELAYA

Vocal: Dr. ALFREDO GUEVARA LARA UAEH

Vocal: Dr. JOSÉ LUIS CONTRERAS LARIOS UAM-A

México, D.F. a 03 de octubre de 2012



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 0097

Matrícula: 204382235

ESTUDIO DE DESACTIVACION
DE CATALIZADORES DE Au/CeO₂
DURANTE LA OXIDACION
PREFERENCIAL DE CO (PROX)
A TIEMPOS LARGOS

En México, D.F., se presentaron a las 13:00 horas del día 3 del mes de octubre del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA
DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS
DR. ALFREDO GUEVARA LARA
DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ
DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES



JOSE ALFREDO HERNANDEZ MALDONADO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JOSE ALFREDO HERNANDEZ MALDONADO

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

Aprobar

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

REVISO

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

VOCAL

DR. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS

VOCAL

CANCELAR

DR. ALFREDO GUEVARA LARA

VOCAL

DR. JUAN CARLOS FIERRO GONZALEZ

SECRETARIO

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

AGRADEZCO A:

A mi madre†, ya que con su apoyo y amor me impulsó a lograr lo que hoy he alcanzado debido a su gran vocación, además de regresarme los deseos de vivir y enseñarme que, a pesar de todo, se puede lograr lo inimaginable con el simple hecho de desearlo.

A mi hermano, Juan Carlos, quien me demostró cuanto es capaz de querer al regalarme parte de él, para tener la posibilidad de una mejor vida y lograr éxito en mi vida tanto profesional como personal.

A mi hermano Mario Alberto y su esposa Beatriz, que juntos hemos recorrido gran parte de este camino que hoy culmina y empieza un nuevo sendero con grandes expectativas.

A mi hermana María, a mi cuñado Adrián junto con sus hijos Jessica, Yobran y Jonathan, que me brindan antes que todo su amistad y cariño hacia mí en los momentos más difíciles de mi vida y que gracias a ello, he podido encontrar mi camino a seguir.

A mi asesor, Dr. Sergio Antonio Gómez Torres, por su dedicación, consejos, paciencia y conocimiento compartido durante este tiempo que hemos colaborado juntos para llevar a cabo este y otros proyectos, además de brindarme su amistad.

A mis sinodales, Dr. Juan Carlos Fierro, Dr. José Luis Contreras, Dr. Alfredo Guevara, Dr. Hugo Ávila y Dr. Gustavo Fuentes, ya que con sus valiosos comentarios y sugerencias, me fueron de gran ayuda para enriquecer y obtener un mejor trabajo.

A la Dra. Gretchen Lapidus, por ser sobre todo una gran amiga, por compartir muchos de sus conocimientos, apoyándome de muchas formas para lograr alcanzar mi meta, estimulándome siempre al éxito y jamás rendirme.

A mis amigos del laboratorio, Alfonso. Pablo, Oscar, Maru y Víctor, los cuales me demostraron su apoyo y amistad en todo momento sin importar las circunstancias, además de colaborar en la realización de este proyecto y en los valiosos comentarios, que aportaron mucho en mi trabajo.

A mis amigos Juan, Arturo y José Luis, que siempre conté con ellos en los momentos más complicados de este camino y que gracias a ellos pude levantarme en cada tropiezo.

A mis amigas Karla, Ariana Labastida, Alba Nelly y Guadalupe Hernández, que siempre fue muy agradable comentar, discutir y platicar sobre el proyecto, teniendo un mayor enriquecimiento y sobre todo alentándome a ser más exigente con mi trabajo.

A las amigas que conocí en todo este camino recorrido, Brenda, Rosario, Mónica, Fátima, Montserrat, encontrarlas fue toda una bendición para mí, ya que he aprendido muchas cosas de ellas.

A mis estimados alumnos de UPIBI, Sara Elena, Grecia, Naraah, Armando, Hugo, Lucero, Ariana, Lucia, Ángel, Fernanda, Lizbeth, Ángela, Vanessa, Karina, Jessica, Jaki, Isabel, Luis Atzin, Carolina (Chara), Cristina, José Jorge, Omar, Olivia, Cristina, Miriam, Adriana, etc., que me permitieron entrar en su vida y que con ellos viví una gran etapa, llenándome de alegrías, experiencia a lo largo de este tiempo y que aun me recuerdan a pesar de la distancia.

A los mis amigos profesores de UPIIG y UPIIBI, Rosa, Lourdes, Manuel, Karla Lizbeth, Juan Carlos y María Elena que han compartido de una u otra forma esta experiencia.

A mi gran amiga María de los Ángeles, que siempre podré contar con ella y solo me resta presentar mi más sincero respeto y un gran agradecimiento en toda la extensión de la palabra.

Al Dr. Gustavo Fuentes, por su ayuda incondicional y compartir sus conocimientos para mí superación personal y profesional a lo largo del proyecto.

A todos los profesores del Área de Ingeniería Química de la UAM-Iztapalapa, que me enseñaron los conocimientos y herramientas necesarias para desarrollar este y otros proyectos, a lo largo de este tiempo.

A Martha Cervantes, por ser una gran amiga y una persona muy especial que me ayudado, escuchado y alegrado en innumerables ocasiones.

Al Dr. Ángel Martínez, por sus valiosos comentarios, sugerencias y el conocimiento que compartió conmigo durante la realización de este trabajo, así como en ayudarme a construir gran parte de la infraestructura que se utilizó durante este tiempo.

Al Dr. Alfredo Vilchis e Ignacio Becerril Juárez, quienes me ayudaron mucho para terminar con esta etapa de mi vida, y me brindaron su amistad.

Al apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, beca 188228) y a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) por la infraestructura proporcionada.

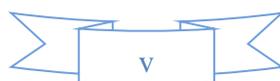
Y no puede dejar de mencionar a mis mascotas que me han acompañado en este viaje con todo mi amor para Kimba†, Solovino†, Chancla†, Greñas†, Lobo†, Beethoven†, 32 y Tomas† que me están observando desde el cielo y me protegen.....GRACIAS.

**“Preocúpate más por tu carácter
que por tu reputación. El
carácter es como en realidad eres,
mientras que la reputación es solo
lo que otros piensan que eres.”**

John Wooden

**“Lo más importante no es el conocimiento, sino
saber dónde encontrarlo.”**

Samuel Johnson



ÍNDICE

	Página
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xi
Resumen	xiii
Capítulo 1.	
1.1. Introducción.	1
1.2. Estado del arte.	4
1.2.1 Antecedentes.	4
1.2.2 Desactivación de catalizadores de Au.	8
1.3. Objetivos.	13
1.3.1 Objetivo general.	13
1.3.2 Objetivos particulares.	13
Capítulo 2. Metodología experimental.	
2.1 Preparación de catalizadores de Au en diferentes soportes.	14
2.2 Evaluación catalítica en la oxidación de CO y PROX.	16
2.3 Difracción de rayos X (DRX) y fisisorción de N₂.	16
2.4 Espectroscopía de UV-Visible.	17
2.5 Reducción a temperatura programada (TPR).	17
2.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de rayos X cerca del borde de absorción (XANES).	18
2.7 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).	18

Capítulo 3. Resultados y discusión.	
3.1 Selección del catalizador con base en su actividad en la oxidación de CO y las características de las muestras.	19
3.2 Estabilidad de catalizadores de Au/CeO ₂ en PROX.	30
3.3 Difracción de rayos X (XRD), fisisorción de N ₂ y reducción a temperatura programada (TPR) con H ₂ y CO	39
3.4 XPS de los catalizadores de Au.	47
3.5 Reflectancia difusa de UV-Vis (DRUV) de los catalizadores de Au.	51
3.6 XANES de catalizadores frescos.	59
3.7 TEM de los catalizadores de Au.	62
Capítulo 4. Conclusiones.	64
Bibliografía.	67
Apéndice.	
Apéndice 1. Modelos de la actividad y desactivación de los catalizadores de Au/CeO ₂ .	76
Apéndice 2. Cálculo del oxígeno teórico en CeO ₂ .	78
Apéndice 3. Desconvolución de los espectros UV-Vis de los catalizadores de Au/CeO ₂ frescos.	79
Apéndice 4. Técnicas espectroscópicas.	82
Apéndice 5. Óxido de Cério (CeO ₂)	83

Lista de Figuras

	Página
Figura 1.1. Esquema general del proceso de producción y purificación de H ₂ a partir de hidrocarburos.	2
Figura 3.1. Comparación entre los distintos catalizadores en la oxidación de CO a temperatura programada con: 1% CO, 1% O ₂ , balance N ₂ , masa de catalizador = 300 mg.	20
Figura 3.2. Isotermas de adsorción, a) soportes; b) catalizadores de Au.	22
Figura 3.3. Imágenes de HRTEM del catalizador Au/Ce/HMS, a) fresco; b) usado en reacción.	24
Figura 3.4. Espectro de UV-Vis de los catalizadores, a) soportes; b) catalizadores.	25
Figura 3.5. Espectros XPS de catalizadores de Au, a) muestras calcinadas, b) usadas en reacción.	27
Figura 3.6. Cambios de la temperatura de ignición con: (a) el tamaño de partícula, (b) la relación de las especies de Au.	30
Figura 3.7. Conversión de CO a temperatura programada sobre catalizadores en PROX con 1% CO, 1% O ₂ , 50% H ₂ , balance con N ₂ , W/F _{CO} = 158 g _{cat} h/mol CO.	32
Figura 3.8. Selectividad hacia CO ₂ a temperatura programada sobre catalizadores de Au/CeO ₂ en PROX con 1% CO, 1% O ₂ , 50% H ₂ , balance con N ₂ , W/F _{CO} = 158 g _{cat} h/mol CO.	32
Figura 3.9. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de CO de los catalizadores Au/CeO ₂ en PROX.	33

Figura 3.10. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de O ₂ en los catalizadores Au/CeO ₂ en PROX.	35
Figura 3.11. Velocidad inicial de reacción para O ₂ y CO, en función del porcentaje de Au a T = 80 °C.	35
Figura 3.12. Desactivación de catalizadores de Au/CeO ₂ a W/F _{CO} = 8.76 g _{cat} h/mol CO y TOS = 164 h (■) Au-048, (▲) Au-098 y (●) Au-124.	36
Figura 3.13. Selectividad hacia CO ₂ durante PROX en catalizadores de Au/CeO ₂ a 80 °C, con 1% CO, 1% O ₂ , 50% H ₂ , balance on N ₂ , W/F _{CO} = 8.76 g _{cat} h/mol CO y TOS = 164 h.	38
Figura 3.14. Comparación de catalizadores de Au, datos tomados de la tabla 1.2.	39
Figura 3.15. Patrones de difracción de Au/CeO ₂ con diferente contenido de Au.	40
Figura 3.16. Relación entre el parámetro de red y el contenido de Au de los catalizadores de Au/CeO ₂	41
Figura 3.17. Isotermas de absorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores Au/CeO ₂ , a) CeO ₂ ; b) Au-174.	42
Figura 3.18. Perfiles de TPR de los catalizadores frescos de Au/CeO ₂ .	42
Figura 3.19. Comportamiento del consumo de H ₂ con respecto al contenido de Au.	46

Figura 3.20. Relación entre el O ₂ liberado/almacenado de los catalizadores con el O ₂ total que debe de ser almacenado/liberado por el mecanismo de oxido-reducción de la ceria.	46
Figura 3.21. Espectro XPS del catalizador Au-124 soportado en CeO ₂ .	47
Figura 3.22. Evolución de las especies de Au en los catalizadores.	49
Figura 3.23. Correlación entre O/Ce obtenida en XPS y la velocidad de reacción en PROX en los catalizadores a 80 °C.	50
Figure 3.24. Espectro XPS del catalizador Au-124, a) después de calcinar a 400 °C, b) después del pretratamiento en flujo de 15% H ₂ /N ₂ .	51
Figura 3.25 Espectro UV-visible de los catalizadores de Au/CeO ₂ .	52
Figura 3.26. Zona de transferencia de carga de los catalizadores de Au/CeO ₂ .	53
Figura 3.27. UV-vis <i>in situ</i> durante PROX utilizando Au-048 a 80 °C.	55
Figura 3.28 UV-vis <i>in situ</i> durante PROX utilizando Au-098 a 80 °C.	56
Figura 3.29. Seguimiento del proceso de desactivación utilizando UV-Vis <i>in situ</i> a) Au-048 y b) Au-098.	57
Figura 3.30. Espectro de Au-098, en ambiente oxidante (O ₂ -N ₂) y reductor (CO-N ₂).	58
Figura 3.31. Espectro de Au-048, en ambiente: a) oxidante (O ₂ -N ₂) y b) reductor-oxidante (CO-N ₂ -O ₂).	59



Figura 3.32. Espectros XANES de los catalizadores Au/CeO ₂ antes de reacción. Señal a 11925 eV asignada a Au ^{nt+} ; señales a 11940 y 11970 eV asignada a Au ⁰ .	60
Figura 3.33. Comparación de espectros XANES de Au/CeO ₂ , frescos y usados en PROX. a) Au-048, b) Au-098, c) Au-148, d) Au-048 rxn, e) Au-098 rxn, f) Au-148 rxn.	61
Figura 3.34. Espectros XANES de Au-048 utilizado en diferentes reacciones.	62
Figura 3.35. Distribución del tamaño de partícula en el catalizador Au-098, a) fresco, b) usado en PROX. Imágenes en TEM de Au (100 nm): c) fresco y d) usado en PROX.	64
Figura A.3.1. Espectro de CeO ₂ , fresco.	79
Figura A.3.2. Espectro de Au-048, fresco.	79
Figura A.3.3. Espectro de Au-098, fresco	80
Figura A.3.4. Espectro de Au-124, fresco.	80
Figura A.3.5. Espectro de Au-174, fresco.	80
Figura A.5.1. Estructura tipo flourita de CeO ₂ .	83

Lista de Tablas

	Página
Tabla 1.1. Condiciones de reacción y resultados de algunos catalizadores utilizados en PROX.	7
Tabla 1.2. Comparación de los estudios realizados en PROX a las condiciones utilizadas en reacción para tiempos largos.	12

Tabla 3.1. Características de los catalizadores utilizados en la oxidación de CO.	20
Tabla 3.2. Propiedades estructurales de las muestras frescas.	22
Tabla 3.3. Energías de enlace (eV) de Au 4f _{7/2} . Relación atómica Au ⁰ /(Au ⁿ⁺ + Au ⁰), en los catalizadores frescos y usados.	26
Tabla 3.4. Resultados de absorción atómica.	29
Tabla 3.5. Constantes de reacción para la oxidación de CO en PROX.	33
Tabla 3.6. Constantes de reacción para la oxidación de O ₂ en PROX.	34
Tabla 3.7. Valores de las constantes de reacción y desactivación.	37
Tabla 3.8. Propiedades texturales de los catalizadores de Au/CeO ₂ .	42
Tabla 3.9. Temperatura del máximo del consumo de H ₂ de catalizadores de Au/CeO ₂ , calculado a partir de los perfiles de TPR de los catalizadores.	44
Tabla 3.10. Relación atómica entre las diferentes especies: Au, Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ , Au/Ce y O/Ce	48
Tabla 3.11. Energías enlazantes (eV) de Ce3d y Au 4f _{7/2} . Relación atómica superficial de Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ , Au/Ce, O/Ce y Au ⁰ /Au ⁿ⁺ , en los catalizadores frescos.	48
Tabla 3.12. Relación entre el “Band gap” y el contenido de Au.	53
Tabla 3.13. Área ocupada por las señales en el espectro UV-Vis de Au/CeO ₂ frescos.	54
Tabla 3.14. Relación de especies de Au obtenido por XANES.	60
Tabla A.1. Valores obtenidos de la simulación de las curvas de desactivación.	77
Tabla A.2. Técnicas superficiales.	82

Resumen

El propósito de este trabajo es estudiar la desactivación de catalizadores Au/CeO₂, en la Oxidación Preferencial de CO (PROX-CO), debido a que existe la posibilidad de usar este tipo de sistemas catalíticos para la purificación de corrientes ricas en H₂ que se usan como fuente de energía en celdas de combustible o en otros procesos. La pérdida de actividad de estos catalizadores ha sido adjudicada a diversos fenómenos y por ello, en este trabajo se llevó a cabo un estudio detallado sobre la desactivación, determinando las condiciones óptimas de operación de los catalizadores, además de que se usó por primera vez la Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la región de UV-visible (DRUV) *in situ* durante el tiempo de reacción. Esta técnica permitió observar en tiempo real los cambios sufridos en los catalizadores de Au con respecto al Plasmón de superficie, lo cual indica que la relación de las especies Auⁿ⁺/Au⁰ disminuye y también se observó cambios en la ceria, con respecto en la energía de brecha lo cual nos indica que el ciclo redox de la ceria sufrió cambios durante el tiempo que duró la reacción (164 h). Los cambios que se observaron en UV-Vis fueron confirmados a través de técnicas XANES y XPS *ex situ*.

En las curvas de estabilidad obtenidas de los catalizadores, presentan similares comportamientos a lo largo del tiempo de reacción, pero tienen diferente actividad con respecto al contenido de Au. El funcionamiento observado en los catalizadores nos indica que la pérdida de actividad no solo se debe a un solo factor, como se ha mencionado en la literatura, sino que se debe a un conjunto de causas que provocan la disminución de la actividad, para corroborar la presencia de estos fenómenos encontramos en nuestros resultados de caracterización por UV-visible, XANES, HRTEM y XPS donde indican que la pérdida de actividad se debe a variaciones en la morfología y cantidad de especies de Au, mostrando que los procesos de sinterizado, reducción del Au y el soporte, son graduales y se llevan a cabo al mismo tiempo, lo que indica que el mecanismo de

desactivación es más complejo de lo que se había pensado anteriormente, por lo cual hay que replantear los modelos de desactivación, ya que estos deben de tomar en cuenta más de un efecto, además de que se puede hacer uso de la información obtenida a través de las técnicas espectroscópicas *in situ*, las cuales permiten observar en tiempo real lo que les sucede a los catalizadores de Au/CeO₂.

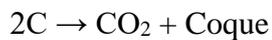
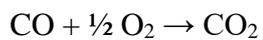
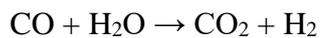
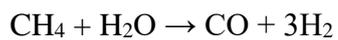
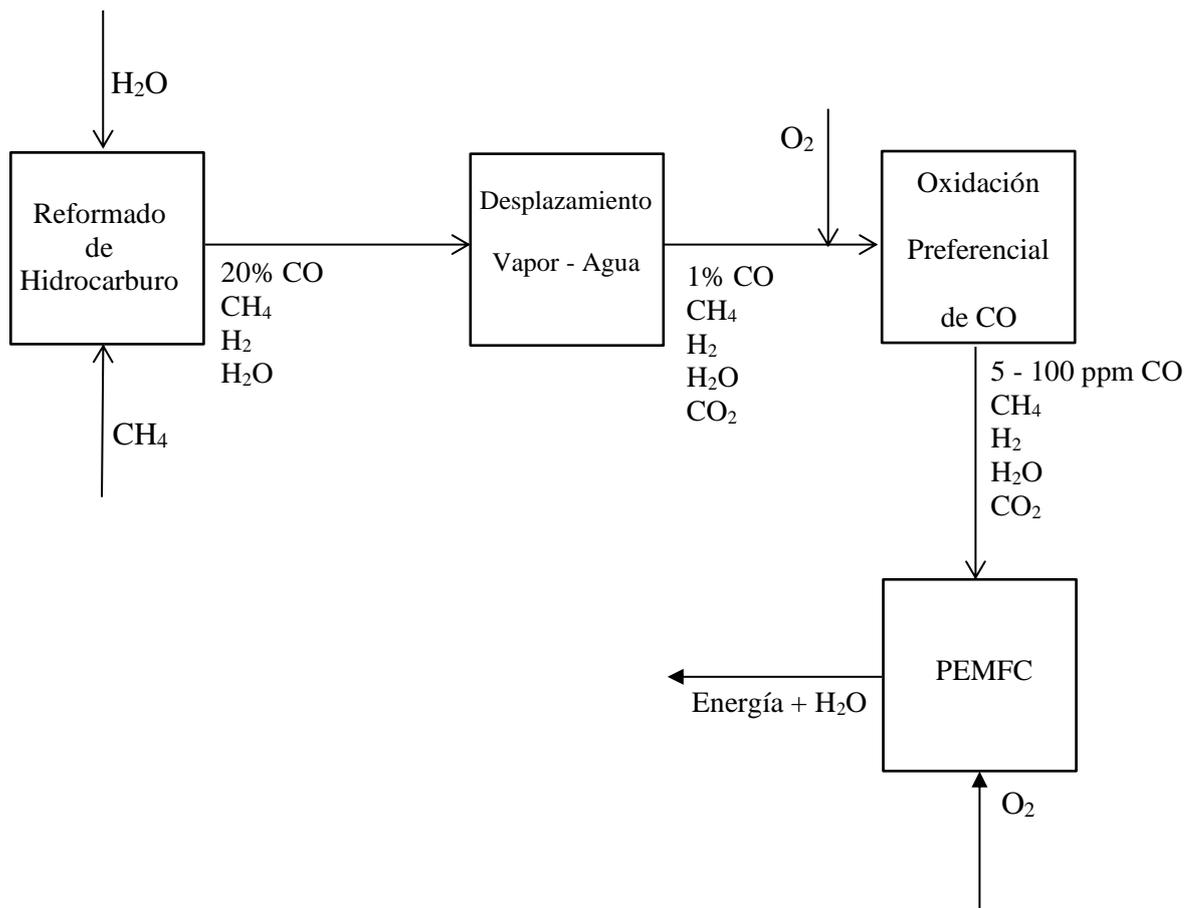
Capítulo 1.

1.1. Introducción.

Durante los últimos años se ha incrementado el uso de los combustibles fósiles para la producción de energía, lo cual ha provocado un aumento acelerado de los problemas ambientales y de salud en el mundo [1, 2]. Entre las acciones que se han tomado para abatir estos problemas, se encuentra la producción de energía a través de celdas de combustible [1-5], las cuales tienen una eficiencia mayor (60%), en comparación con los motores diésel (40%) y de gasolina (24%), además, que en las celdas solo se produce agua y energía cuando se utiliza H_2 como combustible [3, 4].

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), son dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica a partir de las reacciones de oxidación de un combustible (H_2) y de reducción del oxígeno molecular [1-7]. A diferencia de fuentes de energía fósiles, como el carbón, petróleo, etc. [5, 8]; el H_2 no se encuentra en yacimientos naturales, se halla en varios compuestos como son hidrocarburos, H_2O , gas natural (esencialmente compuesto por metano). Debido a esto, la obtención de H_2 se realiza a través de procesos como el reformado de hidrocarburos, la oxidación parcial o reformado autotérmico [1, 4, 5, 9-11]. Entre estos procesos, el reformado de hidrocarburos es el más utilizado actualmente y se lleva a cabo mediante el proceso que se muestra en figura 1.1.

En este proceso se alimenta CH_4 y H_2O para llevar a cabo la reacción de reformado; el gas de salida contiene 50% (v/v) H_2 , CO_2 , H_2O y grandes cantidades de CO (20%, v/v). El CO debe ser eliminado, ya que provoca en las PEMFC disminución tanto en su eficiencia como en su tiempo de vida útil, debido a que el ánodo de Pt de las PEMFC's es envenado por la presencia de CO , ya que se adsorbe en estos dispositivos.



Reformado de Metano

Desplazamiento Vapor – Agua (WGS)

Oxidación de CO se lleva a cabo en PROX

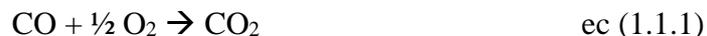
Oxidación de H₂ ocurre simultáneamente en PROX

Formación de coque

Figura 1.1. Esquema general del proceso de producción y purificación de H₂ a partir de hidrocarburos. [6]

Para disminuir la concentración de CO, se propuso utilizar dos reactores, después del reformado; en el primero se lleva a cabo la reacción de desplazamiento vapor-agua (WGS, por sus siglas en ingles), en donde se elimina el 99% del CO, esto debido a las limitaciones termodinámicas del proceso [4, 8-11].

En el segundo reactor, se lleva a cabo la Oxidación Preferencial de CO, (PROX, por sus siglas en inglés), en donde se elimina prácticamente el CO del sistema para evitar envenenamiento en las PEMFC's. PROX involucra las siguientes reacciones:



El objetivo de este método es que solo reaccione el CO con el oxígeno (ec. 1.1.1) sin que el H₂ se oxide (ec. 1.1.2), con lo cual se logra obtener una alta selectividad hacia la formación de CO₂. Éste puede ser un método más eficiente y económico [1, 3, 8, 12, 13] comparado con la metanación, la adsorción, el uso de membranas, etc., para lograr que la concentración de CO esté por debajo de 100 ppm, valor máximo que tolera el ánodo de las PEMFC [1, 4, 8, 9, 11, 13].

El desarrollo de catalizadores eficientes para PROX ha tenido un importante progreso durante las últimas décadas, debido a su posible uso en la producción de H₂ con un alto nivel de pureza, para su utilización en la generación de energía limpia [1-5, 7, 10, 14, 15], entre otros usos [12, 16]. El proceso PROX requiere un catalizador que cumpla con las siguientes características [3, 7, 10, 13, 17 - 22]:

- a) Velocidad de oxidación de CO > 30*10⁻⁴ mol CO/g_{Au} s
- b) Selectividad ≥ 50 % hacia la oxidación de CO
- c) Tolerancia a la presencia de 20 - 24% CO₂ y 10 - 15% H₂O
- d) Operación entre 80-120 °C, ya que el nafion de la PEMFC, es afectado si la temperatura es mayor a 120 °C.
- e) 5000 h de operación estable (tiempo de vida útil de PEMFC).

En las últimas décadas se ha buscado un sistema catalítico que además de que cumpla con estas características, sea económico, y también se busca que el catalizador tenga buena estabilidad durante el tiempo de reacción.

1.2. Estado del arte.

1.2.1 Antecedentes.

Uno de los primeros catalizadores utilizados en PROX fue de Pt/Al₂O₃ [8, 13], que tiene una conversión mayor al 99% a temperaturas superiores a los 130 °C, y fue empleado para purificar H₂ que se utilizó en la fabricación de fertilizantes, pero debido a su temperatura de operación, no fue un buen candidato para que pudiera ser utilizado en la purificación de H₂ que necesitan las celdas, ya que la pureza que necesitan es mayor (99.9%) y la temperatura de operación debía ser menor a 120 °C. Se ha trabajado con otros soportes y otros metales (principalmente nobles, entre ellos Au), para el diseño de nuevos catalizadores [1, 3, 10, 17, 23].

En un principio, Au era considerado poco reactivo, solo fue utilizado como aditivo para mejorar la selectividad de los catalizadores, y no fue utilizado como catalizador, hasta que Haruta et al. [23], sintetizaron catalizadores con partículas de Au en tamaño nanométrico (entre 2 – 5 nm), las cuales resultaban ser activas en la oxidación de CO, incluso a temperaturas subambientales (-70 °C). Desde entonces se ha investigado el empleo de estos catalizadores en muchas reacciones que incluyen la oxidación de alcoholes e hidrocarburos, la hidrogenación selectiva de hidrocarburos, la reducción de NO_x, PROX, entre otras [24, 25]. En el caso de PROX, los catalizadores basados en Au son más económicos y selectivos que los de Pt con la ventaja adicional de que es posible operar a una menor temperatura [7, 26].

Los catalizadores basados en Au soportado en diferentes óxidos metálicos han mostrado actividad importante en PROX. Los soportes que han sido más utilizados son: Fe₂O₃, MgO, CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, y los contenidos típicos de Au van desde 1 a 5% en peso. Con la mayoría de los catalizadores con los soportes anteriores se han obtenido selectividades mayores al 50% [19, 27, 28]. Por ejemplo, Kipnis et al. [29], utilizaron

Au/ γ -Al₂O₃ con 0.4% de Au en peso como catalizador logrando una selectividad mayor al 50%, pero la conversión reportada es del 39%, con lo cual se obtiene una velocidad baja en comparación con los otros catalizadores, como son Au/Fe₂O₃, Au/TiO₂ y Au/CeO₂ los cuales han demostrado tener una gran actividad y selectividad, aunque muestran diferencias en la desactivación del catalizador. Se ha reportado que los catalizadores de Au/CeO₂, tienen alta conversión (por encima del 90%) y selectividad (alrededor de 50%) en PROX [1, 30 – 40], a pesar de que utilizaron diferente contenido de Au (1 y 3% en peso), distinta temperatura (25, 70, 110, y 120 °C), y mezcla de reacción (1% CO, 1% O₂, 40% H₂, 2.6% H₂O, 2% CO₂, 80 ppm CO, 2000 ppm O₂, 50% H₂, 10% H₂O, 10% CO₂, por ejemplo). Además, al adicionar CO₂ y H₂O, se observó que hay disminución de la conversión, selectividad del catalizador y un aumento de la temperatura de ignición (alrededor de 30 °C) [1, 35, 40]. Esto es causado por la competencia entre H₂O y CO₂ por los sitios activos del catalizador [1, 34, 35]. Así, al eliminar CO₂ y H₂O de la alimentación, se recupera la conversión y selectividad [35, 40]. Por otra parte, Luengnaruemitchai et al. [1], no presentaron mediciones hechas en la superficie del catalizador (por ejemplo, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, FTIR), para sustentar dicha afirmación [1]. Por otro lado, Deng et al. [33] observaron que la conversión aumenta en un 5% con la presencia de H₂O, pero la presencia de CO₂ en el sistema suprime la actividad del catalizador. Además, observaron mediante el estudio de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) que hay mayor presencia de sitios activos en catalizadores después de ser usados en reacción en comparación con los catalizadores frescos. Asimismo, mencionan que las condiciones óptimas de operación de estos catalizadores son [33]: tiempos de contacto mayores que 0.48 g s/cm³, 110 °C y una mezcla con 2.5% O₂, 1% CO, 50% H₂, 15% CO₂ y 10% H₂O, esto contradice lo reportado por algunos autores [1, 34].

También se han empleado catalizadores de Au soportados en α -Fe₂O₃ [18, 31] y α -Mn₂O₃ [32], los cuales presentan una conversión alrededor del 99% y selectividad mayor al 50%. La gran actividad reportada por el grupo de London et al. [18, 31], la relacionan con la presencia de Au metálico, después de la reducción (a 500 °C en flujo de H₂) de las especies catiónicas de Au presentes en el catalizador, sin embargo, estudios posteriores de este mismo grupo reportan que las especies catiónicas de Au son las responsables de actividad de los catalizadores en la oxidación de CO [41]. En el caso de la muestra de Au/ α -Mn₂O₃, se reporta que la actividad se debe a la capacidad de Au para oxidar más rápido al CO que al H₂, logrando una conversión total de O₂. Además, mencionan que, a temperatura mayor a 80 °C, tanto la oxidación de CO como la selectividad decrecen debido al cambio en la selectividad hacia la formación de H₂O.

Los estudios mencionados anteriormente se han realizado bajo diferentes condiciones de reacción, por lo que es difícil hacer una comparación en cuanto a la conversión y selectividad que se obtiene en PROX y tener un consenso sobre los aspectos que provocan dicha actividad. En la tabla 1.1 se muestra un resumen los resultados reportados; como se puede observar en los catalizadores que tiene contenido de Au menor al 0.5% y utilizan como soporte CeO₂ [13, 27, 28, 42], tienen mayor actividad en comparación de los otros catalizadores que tiene un mayor contenido, a pesar de que la conversión reportada sea muy alta y en estos catalizadores se logra obtener una selectividad mayor al 50% hacia la formación de CO₂. Además, en esta tabla se puede observar que se utilizan tiempos espaciales diferentes (W/Fco), lo que indica que algunos autores [1, 18, 31 - 35], están manejando una gran cantidad de catalizador para lograr una alta actividad provocando que la conversión se incremente hacia la formación de CO₂ [13, 33, 41].

Tabla 1.1. Condiciones de reacción y resultados de algunos catalizadores utilizados en PROX.

Catalizador	Au, % en peso ^a	Composición de mezcla de reacción, % (v/v) ^a	T, °C ^a	$r_{CO} \cdot 10^4$, $\text{mol CO g}_{Au}^{-1}$ $\text{s}^{-1, b}$	W/F $\cdot 10^5$, g s $\text{mol CO}^{-1, b}$	Ref.
Au/ γ -Al ₂ O ₃	0.4	1.02% CO, 1.02% O ₂ , 60% H ₂ , balance con N ₂	122	0.44	21.9	[29]
Au/ α -Fe ₂ O ₃	5	0.9% CO, 0.9% O ₂ , 50% H ₂ , 4.7% H ₂ O, 22% CO ₂	80	1.28	3.6	18, 31
Au/CeO ₂	1	1% CO, 0.5-1% O ₂ , 2.6-10% H ₂ O, 40% H ₂ , 2-20% CO ₂	110	0.61	2.9	1
Au/ CeO ₂ - La	0.28	1% CO, 2.5% O ₂ , 50% H ₂ , 10% H ₂ O, 15% CO ₂	110	14.2	0.23	33
Au/ α - Mn ₂ O ₃	1	1% CO, 1.25% O ₂ , 0-10% H ₂ O, 0-15% CO ₂ , 50% H ₂	80	5.3	1.9	41
Au/ CeO ₂	0.32	1% CO, 1% O ₂ , 50% H ₂ , 20% CO ₂ , balance con N ₂	110	12.2	0.32	13

^a Datos tomados de la literatura

^b Determinados a partir de la literatura

En conclusión, todos los autores argumentan que bajo ciertas condiciones de operación estos catalizadores cumplen con las características necesarias para lograr la purificación de H₂ a los niveles necesarios para alimentarlo a las PEMFC's. Es importante analizar con profundidad el origen de la pérdida de actividad en los catalizadores. Sin embargo, no se pueden tener conclusiones generales debido a que las condiciones de reacción son distintas para cada estudio reportado. Además, se tiene que tomar en cuenta otros procesos, como la desactivación.

En la literatura se han mencionado como posibles causas de pérdida de actividad el bloqueo de sitios activos [33, 42], competencia por sitios activos entre H₂O y CO₂ [4, 13], formación de carbonatos [16, 19, 43, 44], entre otras. Sin embargo, otros autores

inferen que la presencia de CO_2 y H_2O no es la causa de la pérdida de actividad de los catalizadores, sino el cambio de especies de Au^{n+} presentes en el catalizador [3, 40].

Además de obtener las condiciones de operación (W/F_{CO} , temperatura, alimentación, etc.) que permitan realizar un estudio cuidadoso de la desactivación de los catalizadores en PROX y analizar la sensibilidad que tiene el proceso a la desactivación, con los parámetros involucrados con el fin de estudiar el funcionamiento real del catalizador y encontrar las causas que provocan la pérdida de actividad en los catalizadores de Au en PROX.

1.2.2 Desactivación de catalizadores de Au.

En la actualidad se tienen estudios sobre de la estabilidad de catalizadores de Au en PROX. Schubert et al. [17, 20], usaron como catalizador $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en el cual observaron mediante el análisis de FTIR la formación de carbonatos (CO_3^{2-}) y carboxilatos (CO_2^-) en la superficie del catalizador a medida que se incrementaba el tiempo de reacción, provocando la disminución de la actividad del catalizador. Esta pérdida fue observada utilizando una mezcla que contenían CO_2 y H_2O , pero concluyeron que la adsorción de CO_2 en la superficie del catalizador no depende de la temperatura de operación [20]. Los valores de actividad y selectividad en el reformado ideal (sin CO_2 y sin H_2O) no fueron reportados por los autores, aunque la pérdida de actividad no es significativa en el tiempo en el cual se llevó a cabo el experimento (1000 min~14 h). Además, utilizando difracción de rayos X (DRX) se detectó que el soporte, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cambia paulatinamente a Fe_3O_4 a 80 °C. Las mediciones después de reacción indican que el proceso de transformación del soporte altera la actividad del catalizador. Landon et al. [18, 31], realizaron pruebas de estabilidad, y no observaron desactivación en un periodo de 14 h, aunque bajo las condiciones de operación que utilizaron se tiene una conversión

cercana al 100%, lo que no permite determinar la desactivación del catalizador, debido a que se tengan problemas por transferencia de masa.

Otro grupo de investigadores [1] realizaron pruebas de estabilidad en Au/CeO₂, y no observaron pérdida de actividad bajo las condiciones empleadas, aunque la mezcla de reacción (1% CO, 1% O₂, 2% CO₂, 2.6% H₂O, 40% H₂) que usaron no es la adecuada para el estudio de estabilidad en la PROX, ya que solo contiene 2% CO₂ y 2.6% H₂O, usando una temperatura de 110 °C. Deng et al. [33], midiendo durante 50 h de reacción, obtuvieron buena estabilidad tanto en conversión (38%) como en selectividad (48%), y usando una mezcla que incluía 15% CO₂ y 10% H₂O. Ellos observaron que CO₂ es el componente que afecta de manera importante la actividad, aunque la presencia de H₂O en la mezcla de reacción junto con CO₂ no afecta a la selectividad. También, mencionan que la desactivación es reversible. En estos estudios de estabilidad, se variaron las cantidades de CO₂ y H₂O, a 120 °C.

Posteriormente, Steyn et al. [3], empleando 5% Au/TiO₂, observaron que decrece la conversión de 65 a 20% después de 24 h, sin CO₂ y sin H₂O en la alimentación. Al adicionar 2000 ppm de CO₂ solo se presentó una desactivación inicial de 8% en comparación con la prueba sin CO₂, todo esto a 25 °C. Ellos concluyeron que la presencia de CO₂ no incrementa la velocidad de desactivación, infiriendo que el CO₂ no se adsorbe en la superficie. En un estudio de FTIR *in situ* a 25 °C, muestran que la acumulación de H₂O y el incremento de CO₃²⁻ en la superficie son marginales. Además, observan que la desactivación es más rápida en ausencia de oxígeno y que el proceso de desactivación puede ser reversible en atmósferas oxidantes (ozono, oxígeno puro, etc.), por lo que proponen que la desactivación se da sólo por el cambio de especies de oro (Auⁿ⁺ a Au⁰), o bien que puede deberse al sinterizado de las partículas. Sin embargo, las pruebas de

FTIR y reacción se llevaron a una temperatura de 25 °C, la cual no es la adecuada para llevar a cabo este análisis.

Wang et al. [45, 46], mencionan que el catalizador con 1% Au/CeO₂-Co₃O₄ mantuvo su estabilidad durante casi 300 h de reacción. La desactivación que se presenta posteriormente es debida a los cambios que sufren el Au y el soporte (reducción), además de un cambio estructural que impide el suministro de oxígeno y la formación de especies de OOH⁻, inhibiendo la oxidación de CO. No observan sinterizado en el soporte ni en el metal, comentado también que, hay bloqueo de sitios en la superficie del catalizador debido a la acumulación de los carbonatos, lo cual único a la formación de H₂O durante la reacción, lleva a una desactivación completa.

Posteriormente, Wang et al. [41] señalan que se mantiene la estabilidad del catalizador 3% Au/ α -Mn₂O₃ a 25 °C en ausencia de CO₂ e H₂, durante las primeras 10 h de la prueba, pero al adicionar CO₂, la actividad decrece drásticamente, perdiendo cerca del 50%. Ellos proponen que esto se debe a la formación de carbonatos en la superficie que bloquean los sitios activos. Al adicionar H₂O, la actividad del catalizador mejora significativamente (recuperando alrededor de 40%), ya que el H₂O facilita la descomposición de los carbonatos en la superficie, concluyendo que a pesar del efecto negativo que tiene el CO₂ en la estabilidad del catalizador, es contrarrestado por la adición de H₂O.

En otro estudio que utilizaron como catalizador Au/TiO₂ soportado en carbón (Carbón Larraín Company, CNF) con 1.3% de Au en peso [47], mencionaron que este tipo de catalizador es muy estable a lo largo del tiempo y que solo se presenta una ligera desactivación al inicio de la prueba, además mencionan que el pretratamiento vía método térmico de las muestras es necesario para lograr una mayor actividad.

En un estudio más reciente en donde utilizaron como catalizador Au/CuO/SBA-15 con 1% de Au en peso [48] tiene una muy buena estabilidad a comparación de Au/SBA-15 y Cu/SBA-15, ya que CuO logra minimizar el tamaño de partícula de Au, estabilizando el sitio activo y además facilitando la activación de oxígeno. Sin embargo, este tipo de catalizadores se desactivan fácilmente a temperatura ambiente y/o aumentado la temperatura de reacción, esto se debe a que CuO se reduce a Cu₂O y a Cu en atmósferas reductoras, aunque este proceso es reversible vía tratamiento en atmósfera oxidativa a altas temperaturas (≥ 120 °C), además de tomar en cuenta que las partículas de Au tienden a aglomerarse, haciendo necesario evitar esto para prevenir la desactivación del catalizador.

Los estudios mostrados anteriormente sobre la estabilidad de catalizadores se muestran en la tabla 1.2, en donde se reporta el tiempo espacial (W/F_{CO}), en cada estudio. Hay diferencias notables en el valor de este parámetro, lo que nos impide tener una conclusión sobre las diferentes causas de la pérdida de actividad en los catalizadores ya que el tiempo espacial tiene un efecto importante en la desactivación de los catalizadores, y además nos permite observar el funcionamiento general del utilizado para este análisis. Bajo estas circunstancias y tomando estos aspectos (temperatura, W/F_{CO} , tiempo de reacción) se considera necesario realizar estudios de estabilidad catalítica con las siguientes condiciones que son adecuadas de acuerdo con literatura:

- a) Temperatura a 80 °C
- b) Sensibilidad al parámetro W/F_{CO}
- c) Tener una mezcla de 1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balance con N₂
- d) 160 h de reacción.

Tabla 1.2. Comparación de los estudios realizados en PROX a las condiciones utilizadas en reacción para tiempos largos.

Catalizador	Au, % peso	T, °C	W/Fco*10 ⁵ , g s/mol _{CO} *	Composición de alimentación (balance N ₂)	Tiempo de reacción, h	Desactivación a 13 h*, (%)	Observaciones	Referencias
Au/ α -Fe ₂ O ₃	2.3	80	1.2	1% CO, 1% O ₂ , 10% CO ₂ , 4% H ₂ O, 50% H ₂	~17	27	Presencia de carbonatos y cambios en el soporte	[17, 20]
Au/CeO ₂	1	110	3.6	1% CO, 1% O ₂ , 2% CO ₂ , 2% H ₂ O, 40% H ₂	48	0	ND	[1]
Au/ α -Fe ₂ O ₃	5	80	28.8	0.9% CO, 0.9% O ₂ , 22% CO ₂ , 4.7% H ₂ O, 50% H ₂	~13	0	ND	[18, 31]
Au/CeO ₂ -Ga o La	0.28	125	2.3	1% CO, 0.5% O ₂ , 15% CO ₂ , 10% H ₂ O, 50% H ₂	50	0	Reducción de especies de Au	[33]
Au/TiO ₂	5	25	3.24	80 ppm CO, 2% O ₂ , 2000 ppm CO ₂ , 75% H ₂	24	61	Cambios en las especies de Au ^{nt}	[3]
Au/CeO ₂ - Co ₃ O ₄	1	80	2.9	1% CO, 1% O ₂ , 50% H ₂	300	9	Reducción de Au ^{nt} a Au ⁰ y Co ₃ O ₂ a CoO	[45, 46]
Au/ α -Mn ₂ O ₃	3	25	1.9	1% CO, 1% O ₂ , 20% CO ₂ , 3% H ₂ O, 50% H ₂ , balance con He	~11	---	Presencia de carbonatos	[41]
Au-CTiO ₂	1.3	200	0.95	1% CO, 1% O ₂ , 46% H ₂ , balance con N ₂	12.5	10		[47]
Au/CuO/SBA- 15	1	25	2.8	1% CO, 1% O ₂ , 18% CO ₂ , % H ₂ O, 78% H ₂ , balance con N ₂	14	97.5		[48]

*Calculados a partir de datos reportados en la literatura, ND = No Determinado

Además, solo algunos trabajos han hecho uso de técnicas espectroscópicas como FTIR [17, 20], con las cuales se puede obtener información muy importante sobre el funcionamiento y cambios que sufren los catalizadores durante el tiempo de reacción (*in situ*), permitiendo tener una mejor idea cercana a la realidad del sistema catalítico.

La espectroscopía UV-Vis solo ha sido utilizada sólo para conocer los cambios que sufren los catalizadores después de reacción, pero al igual que FTIR, se puede utilizar para determinar los cambios que sufre el catalizador durante la reacción de PROX y poder obtener una mejor conclusión sobre las causas que provocan la pérdida de actividad. Con base en esto se plantean los siguientes objetivos:

1.3. Objetivos.

1.3.1 Objetivo general.

Analizar los cambios de las especies que ocurren en los catalizadores de Au, durante PROX a períodos largos de reacción utilizando técnicas espectroscópicas *in situ* y *ex situ*.

1.3.2 Objetivos particulares.

- a) Seleccionar el soporte adecuado con base a la actividad del catalizador en la oxidación de CO.
- b) Analizar los cambios que ocurren en las especies de Auⁿ⁺ y el soporte seleccionado *in situ* con Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la región de UV-Visible (DRUV) en PROX a tiempos largos, complementando el análisis con XPS y XANES *ex situ*.
- c) Mostrar la participación que tiene H₂, CO y O₂ en la reacción de PROX y su efecto en los cambios de especies presentes en los catalizadores.

Capítulo 2. Metodología Experimental.

2.1 Síntesis de catalizadores de Au en diferentes soportes.

Sílica mesoporosa hexagonal (HMS) fue sintetizada mediante la ruta del templado neutral [25, 49], que se basa en enlaces de hidrógeno y el auto-ensamblaje entre una amina primaria neutral (S_0) y un precursor inorgánico neutral (I_0). Dodecilamina (Aldrich 99%) fue empleada como surfactante y mesitileno (C_9H_{12} , Aldrich 98%) fue adicionado a la mezcla de reacción como el agente orgánico dilatante, como lo propuso Krege et al. [50]. El material HMS modificado con Ce (Ce-HMS) fue preparado por un método similar al de la síntesis de HMS, pero Ce fue incorporado durante la síntesis directa usando nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich 99%) como precursor de Ce. El material Ce-HMS fue sintetizado con una relación atómica de Si/Ce igual a 40. Los productos de reacción fueron filtrados, lavados con agua destilada y secados a temperatura ambiente por 48 h, después se secaron a 55 °C por 4 h y entonces las muestras fueron calcinadas a 527 °C por 4h en aire estático con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min [24].

Por otra parte, un material soportado con Ce (Ce/HMS) fue preparado por impregnación del soporte HMS usando el método de llenado de poros. El material puro HMS fue impregnado con 1.5 cm³/g de una solución acuosa de nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich 99%), cuya concentración fue seleccionada para obtener 6.9% en peso de Ce. Las muestras impregnadas fueron secadas y calcinadas bajo las mismas condiciones descritas anteriormente [25].

CeO₂ fue sintetizado a partir de la descomposición térmica de Ce (NO₃)₃·6H₂O (Aldrich 99.99%) a 400 °C por 6 h.

Los soportes utilizados en la síntesis de catalizadores de Au para el estudio de actividad en la oxidación de CO fueron γ -Al₂O₃, CeO₂, HMS, Ce-HMS, Ce/HMS

La síntesis de los catalizadores se realizó por el método de deposición-precipitación [51], el cual será descrito para el caso del catalizador con 1% de Au. En todos los demás casos se utilizó el mismo método variando únicamente la concentración de la solución de oro utilizada para preparar el catalizador con el contenido deseado.

1. El soporte se dispersó en agua desionizada y se agitó por 30 minutos empleando un agitador magnético y a temperatura ambiente; utilizó una relación de 1 g de soporte por 10 mL de agua desionizada.
2. Se preparó una solución de HAuCl_4 (Stream Chemicals, 99.9%) con una concentración de 2.1% en peso de oro.
3. Se tomaron 50 mL de la solución de Au y se adicionaron a la mezcla agua-soporte mediante goteo lento, esto duró alrededor de 2 h. Durante este proceso el pH se mantuvo entre 9 y 10 con NH_4OH (J. T. Baker, 0.1 M). La mezcla se agitó durante la adición de la solución de Au con goteo lento por 2 h y después de esto se agitó por 30 minutos más. Posteriormente se dejó en reposo por un día a temperatura ambiente.
4. El sólido se filtró y lavó con agua desionizada, el equivalente a 10 veces la cantidad de agua utilizada en la síntesis del catalizador.

Nota: El lavado de las muestras es para evitar que se tenga una gran cantidad de cloros, los cuales pueden provocar envenenamiento a los catalizadores [30, 42, 43], por lo que se llevó a cabo una titulación al agua de lavado con AgNO_3 en el agua de lavado, hasta que no se observará turbidez.

5. El sólido se secó a $125\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, y se calcinó después a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h en aire estático. Finalmente, los catalizadores fueron tamizados con una malla de 120 mesh y posteriormente fueron guardados en un desecador hasta su uso.

El análisis químico se realizó por absorción atómica (Atomic Adsorption Spectrometer SpectrAA Varian 220 FS) para determinar la cantidad de Au presente en cada catalizador.

2.2 Evaluación catalítica en la oxidación de CO y PROX.

El sistema de reacción consistió en un micro reactor de cuarzo de 12.6 mm de diámetro, 44 cm de largo, con un disco poroso de cuarzo. El reactor se conectó en línea a un cromatógrafo de gases (Shimadzu 12-A con una columna empacada 5-A y otra con Porapak Q y un detector de conductividad térmica) para el análisis de la alimentación y de los productos de reacción. Se utilizó una rampa de calentamiento de 3 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 80 °C (temperatura mantenida todo el tiempo de reacción). La mezcla utilizada en la oxidación de CO consiste en 1% CO, 0.5% O₂, balance con N₂, utilizando 300 mg de catalizador y flujo de 100 cm³/min con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. La mezcla estándar utilizada en la reacción de PROX consistió de 1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balance con N₂, con un flujo total de 153.6 cm³/min, y 25 mg de catalizador.

2.3 Difracción de rayos X (DRX) y fisorción de N₂.

Los catalizadores antes de reacción se analizaron por DRX, en un difractor Siemens D500 utilizando una fuente de radiación Cu K α filtrado por Ni, midiendo desde 4 a 60° en 2 θ , utilizando un paso de 0.03°.

Se realizaron estudios de adsorción de N₂, las isothermas de adsorción física de N₂ a -196 °C para el soporte y los catalizadores se obtuvieron en un equipo automatizado (Quantachrome Autosorb Automated) empleando 100 mg de catalizador. A partir de estos datos y el modelo BET se determinó el área superficial [52 - 54]; el diámetro y volumen promedio de poro se obtuvieron a partir de los datos de desorción y el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [53 - 55].

2.4 Espectroscopía de UV-Visible.

Se utilizó también reflectancia difusa en la región de UV-Visible (DRUV, por sus siglas en inglés) con un espectrofotómetro, CARY/5E de Varian, equipado con una celda de reflectancia difusa (Harrick Scientific). Las mediciones de cada espectro se realizaron a 100 nm/min con un intervalo de 0.5 nm, desde 3300 hasta 200 nm, utilizando una masa de 50 mg de catalizador, para conocer de manera cualitativa la existencia de nanopartículas metálicas de oro en los catalizadores y posibles cambios de especies en el soporte. Las mediciones de UV-Vis *in situ*, se llevaron en el mismo equipo donde se realizaron las pruebas de UV-vis, aquí los espectros fueron medidos desde 1400-200 nm, a una velocidad de 150 nm/min y un incremento en la longitud de onda de 0.5 nm, se utilizaron 25 mg de catalizador con una cama de 0.85 g de α -Al₂O₃. La reacción se llevó a cabo a 80 °C, se usó la misma mezcla de reacción de 1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balance con N₂ y el flujo total de 153 cm³/min (simulando las mismas condiciones en el estudio de desactivación).

2.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se realizó con el fin de caracterizar, de manera cualitativa la dispersión del metal en el soporte y la difusión del oxígeno en CeO₂ y los demás soportes, además de determinar de manera cuantitativa el consumo de H₂ antes de la reacción. Utilizando un detector de conductividad térmica. La composición de la mezcla reductora fue de 10% de H₂ en Ar (INFRA S. A.) con un flujo total de 25 mL/min (a temperatura y presión estándar). La masa de catalizador fue de 30 mg. Durante los experimentos se utilizó una tasa de calentamiento de 10 °C/min. El intervalo de temperatura estudiado fue desde temperatura ambiente a 1000 °C. Para cuantificar el consumo de H₂ durante la reducción se utilizó un detector de conductividad térmica.

2.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía de rayos X cerca del borde de absorción (XANES).

Los espectros de fotones de rayos X de los catalizadores se midieron en un equipo RIBER-32 LDM-32, con un analizador hemisférico de electrones ($h\nu = 1253.6$ eV) y una fuente de rayos X $K\alpha$ Mg. Las muestras fueron puestas por primera vez en un soporte de cobre montado sobre una varilla dentro de una cámara de pretratamiento del espectrómetro y donde se trataron las muestras libres de gases a 130 °C durante 1 h antes de la transferencia a la cámara de análisis. Todas las muestras fueron desgasificadas a 10^{-5} bar y luego transferidas a la cámara de bombeo de iones, donde la presión residual se mantiene por debajo de 7×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. Las energías de enlace (BE) fueron referenciadas con el pico C 1s (284.9 eV) para dar cuenta de los efectos de la carga. Las áreas de los picos fueron calculadas con los espectros obtenidos, utilizando curvas de Gaussianas/Lorentz y la eliminación del fondo (función Shirley). La relación superficial atómica se calcula a partir de las proporciones del área del pico normalizado por los correspondientes factores de sensibilidad atómica.

Los espectros obtenidos de los catalizadores frescos y usados de XANES, fueron obtenidos en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), en Campiñas, Brasil, utilizando para calibrar una lámina de Au, colocando el monocromador en 11920.5 eV y usando un porta muestras de acero inoxidable.

2.7 Microscopía electrónica de transmisión (HRTEM).

Las imágenes obtenidas en TEM de los catalizadores frescos y usados en reacción se obtuvieron utilizando un microscopio JOEL-2100, que opera 200 kV con un filamento LaB6 (Resolución de 2.3 nm) equipado con un instrumento de dispersión de energía de rayos X (EDX) y con un detector de contraste Z. Cada catalizador fue colocado en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro.

Capítulo 3. Resultados y Discusión.

3.1 Selección del catalizador con base en su actividad en la oxidación de CO y las características de las muestras.

Los materiales γ -Al₂O₃, CeO₂, HMS han demostrado ser soportes muy interesante [25, 56], por lo tanto, se decidió profundizar en estos materiales para poder escoger de mejor manera el catalizador donde se llevarían a cabo las pruebas de estabilidad en PROX.

En la figura 3.1, se tiene la actividad de los diferentes catalizadores en la oxidación de CO en función de la temperatura, las condiciones de reacción se tomaron del trabajo realizado previamente en [13], en donde se puede observar que la actividad de los catalizadores soportados γ -Al₂O₃, HMS y Ce-HMS [25], presentan una menor actividad en comparación de Au/Ce/HMS debido a que la ceria es un óxido reducible capaz de aportar oxígeno a la reacción a través de su mecanismo redox, a diferencia de HMS que es un material inerte que sólo favorece la dispersión del metal, al igual que γ -Al₂O₃. En el caso de Ce-HMS, los iones Ce se encuentra en la red del HMS y su efecto en la oxidación de CO es limitado. La actividad mejora de manera significativa, ya que la temperatura a la cual se alcanza el 50% de conversión disminuye 120 °C, cuando los iones de Ce se encuentran en la superficie del soporte ya que pueden participar directamente en la reacción, pero como estos iones se encuentran en una gran área el impacto que se tiene en la actividad está restringido a la cantidad de Ce que se encuentre en el soporte. CeO₂ es el soporte que presenta una mayor actividad a menor temperatura en comparación con los demás soportes probados, a pesar de tener un área superficial menor (Tabla 3.1), ya que el mecanismo redox que tiene la ceria ayuda a la velocidad de reacción, suministrando oxígeno [25].

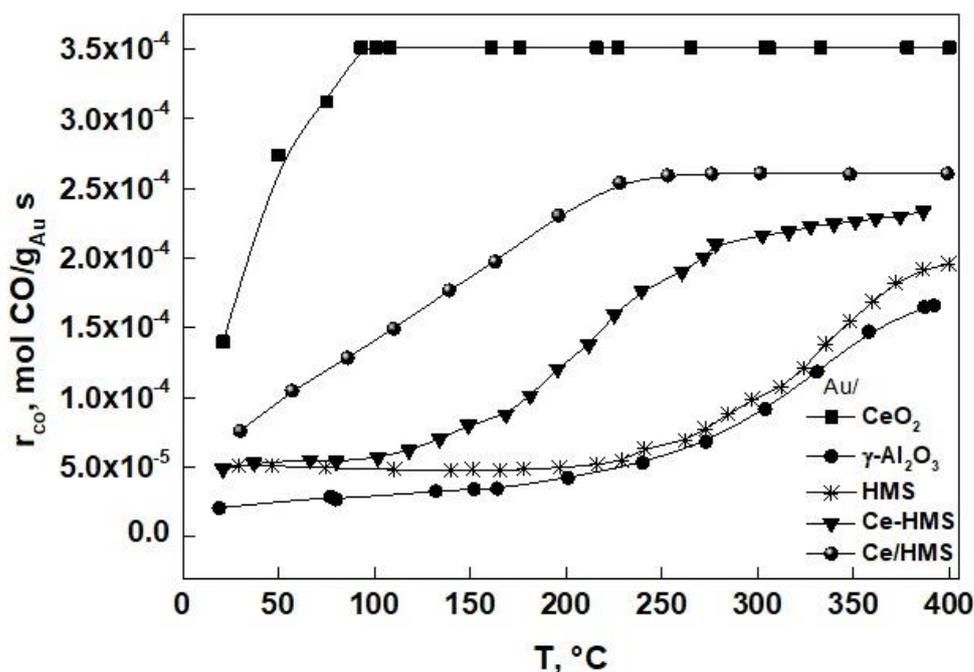


Figura 3.1. Comparación de la actividad entre los distintos catalizadores en la oxidación de CO a temperatura programada con: 1% CO, 1% O₂, balance con N₂, masa de catalizador = 300 mg.

Además, este catalizador presenta una alta actividad a una temperatura menor a 100 °C, permite ponerle especial atención, ya que dentro de las características que el catalizador debe cumplir para ser utilizado en PROX debe tener una velocidad de reacción mayor a $30 \cdot 10^{-4}$ mol CO/g_{Au} s, siendo el único que obtiene este valor en comparación con los demás catalizadores utilizados en este estudio. En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de Au y el porcentaje de iones Ce presente en las muestras junto al área superficial de las mismas:

Tabla 3.1. Características de los catalizadores utilizados en la oxidación de CO.

Muestra	% Au, en peso	% Ce, en peso (% total)	SA, m ² /g
Au/γ-Al ₂ O ₃	1 ± 0.01	-----	225 ± 5
Au/HMS	0.59 ± 0.01	-----	711 ± 5
Au/Ce-HMS	0.65 ± 0.01	6.6 ± 0.03	734 ± 5

Au/Ce/HMS	0.67 ± 0.01	6.8 ± 0.03	760 ± 5
Au/CeO ₂	0.98 ± 0.02	99.02 ± 0.03	94 ± 5

SA = Área Superficial BET

Como se puede observar en la tabla anterior, el contenido de Ce de los catalizadores tiene un efecto significativo en la actividad del catalizador, además de que el Au podría estar muy disperso en los catalizadores con HMS, debido en su gran área superficial. Resulta importante caracterizar estos catalizadores para tener una mejor interpretación sobre la diferencia que muestran en la actividad catalítica, excepto el catalizador Au/ γ -Al₂O₃, Au/ γ -Al₂O₃ y Au/Ce-HMS, debido a que presenta una baja actividad en la oxidación de CO. Para iniciar con este estudio tenemos en la Figura 3.2, las isotermas de los soportes y catalizadores de Au soportados utilizados. Las isotermas de todas las muestras son tipo IV, acorde con la clasificación de IUPAC [23, 57, 58], este mismo tipo lo tiene el catalizador de Au/CeO₂ (no se muestran aquí). los catalizadores usados son enlistados en la siguiente Tabla 3.2. El área superficial del HMS es alterado con la presencia de Ce en su estructura, provocando cambios en el diámetro y volumen de poro en estos materiales. Considerando el estudio de Gac et al. [58], el mecanismo de remoción del templado durante la calcinación de Ce-HMS preparado por síntesis directa podría ser diferente al caso de Ce/HMS preparado por impregnación del HMS calcinado. En este caso, la formación de una estructura más rígida con pequeños poros puede ser esperada [59]. Sin embargo, nuestros resultados no muestran mayores diferencias en las propiedades texturales en los soportes estudiados [25] al incorporar Ce en la estructura de HMS. En el caso de la incorporación de Au en los soportes provoca una ligera disminución en el área superficial, y volumen de poro con excepción de CeO₂ y γ -Al₂O₃, en cambio el diámetro de poro permanece sin cambios, por lo cual concluimos que los

parámetros estructurales se mantienen después de ser usados los catalizadores en reacción en comparación con las muestras frescas con respecto a la agregación de Au.

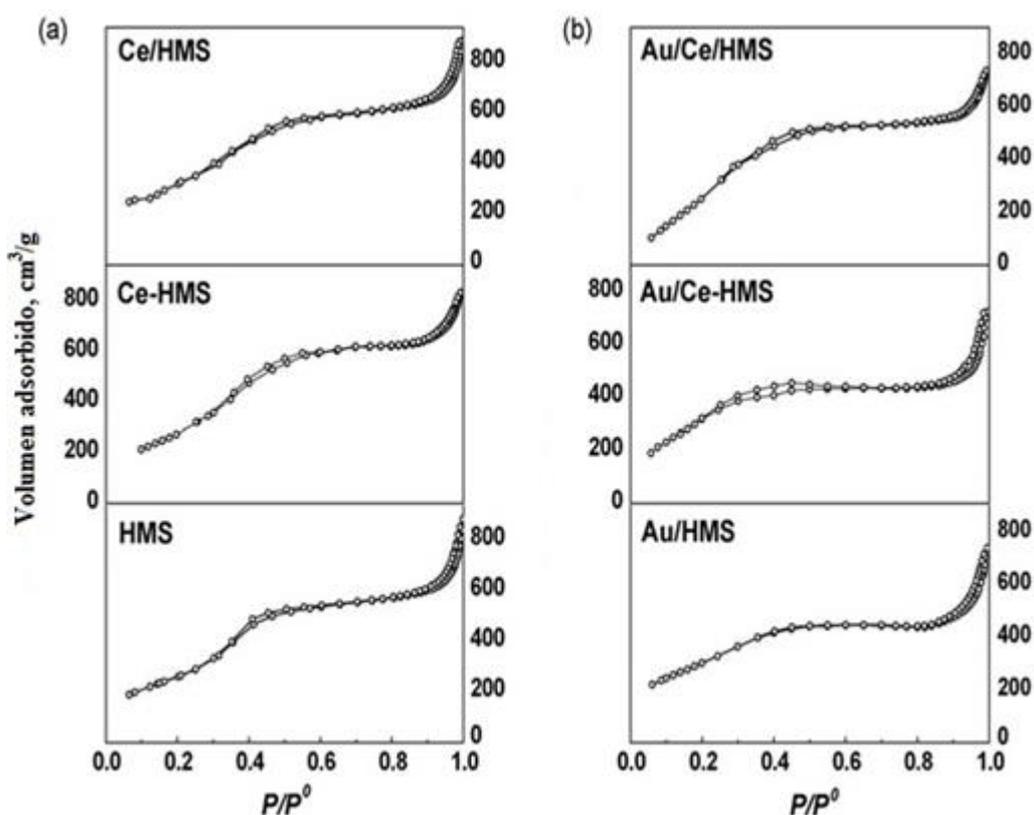


Figura 3.2. Isothermas de Adsorción, a) soportes de HMS, b) catalizadores de Au.

Tabla 3.2. Propiedades estructurales de las muestras frescas y después de reacción.

Muestra	SA ± 5, (m ² /g)	Dp ± 0.15, (nm)	Vp ± 0.25, (cm ³ /g)	SA ± 5, (m ² /g)*	Dp ± 0.15, (nm)*	Vp ± 0.25, (cm ³ /g)*
HMS	770	5.1	1.32	ND	ND	ND
Ce-HMS	743	5.2	1.65	ND	ND	ND
Ce/HMS	763	5.1	1.61	ND	ND	ND
γ-Al ₂ O ₃	229	4.2	0.42	ND	ND	ND
Ce	83	12.6	0.28	ND	ND	ND
Au/HMS	771	5.1	1.28	702	5.1	1.28
Au/Ce-HMS	734	5.2	1.61	726	5.2	1.61
Au/Ce/HMS	760	5.1	1.65	751	5.1	1.63
Au/γ-Al ₂ O ₃	264	6.5	0.65	ND	ND	ND
Au/CeO ₂	94	13.0	0.35	83.4	15	0.28

SA = Área superficial, Dp = Diámetro de poro, Vp = Volumen de poro

SA*, Dp* y Vp* = Datos después de reacción, ND = No Determinado

Por otro lado, el estudio de HRTEM fue llevado a cabo para comparar el tamaño promedio de partículas de Au de los catalizadores probados en la oxidación de CO. Parte de los resultados se muestran en la figura 3.3. Los catalizadores Au/HMS y Au/Ce-HMS, tienen una distribución homogénea de partículas de Au en tamaños promedio de 4.9 ± 0.01 y 4.2 ± 0.01 nm, respectivamente. En Ce/HMS se pudo observar en las imágenes (no se presentan en este trabajo) que la presencia de CeO_2 localizadas en la superficie de HMS favorece más la dispersión de partículas de Au. Esto permite la formación de partículas pequeñas de Au en la superficie del soporte, en comparación con la incorporación de iones Ce en HMS por la síntesis directa. Finalmente, el análisis de las imágenes de HRTEM muestra que no hay un cambio significativo en la morfología y tamaño (por sinterizado) de las partículas de Au soportado durante las pruebas de reacción. Esta observación también se válida para los otros dos catalizadores. La presencia de iones Ce en el soporte, junto con la presencia de Au tiene cambios en las propiedades electrónicas de los materiales, por lo cual se decidió realizar un estudio utilizando UV-Vis, y los resultados muestran en la Figura 3.4, donde se observan los espectros de los soportes y los catalizadores usados en reacción. Se incluyó el espectro de CeO_2 para propósitos comparativos. Este óxido muestra dos bandas de absorción. La banda a 248 nm es atribuida a la transición electrónica con transferencia de carga ($\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) asociado a los iones Ce en el soporte Ce/HMS y Ce-HMS [60], mientras que la segunda (489 nm) puede ser debido a la transición inter-banda que toma lugar en CeO_2 y puede ser asociada a la presencia de iones Ce en coordinación octaédrica en HMS. El espectro electrónico de HMS no muestra ninguna transición electrónica como era de esperarse.

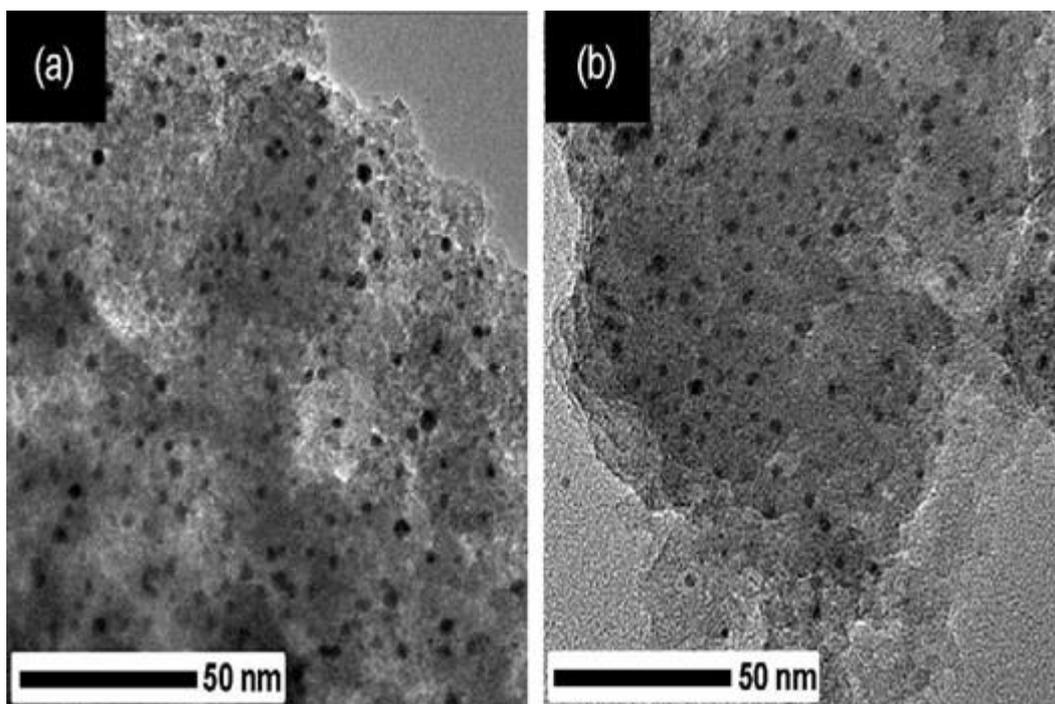


Figura 3.3. Imágenes de HRTEM del catalizador Au/Ce/HMS, a) fresco y b) usado en reacción.

En contraste todas las muestras que contienen Ce muestran una intensa banda a 248 nm, la cual se debe a la transición electrónica ligada con el metal con una transferencia de carga (LMCT) asociada con los iones Ce^{4+} en coordinación tetraédrica. Además, la banda de absorción alrededor de 489 nm fue observada en la muestra soportada con Ce (Ce/HMS) y puede ser atribuida por la presencia de iones Ce octaédricos. Nosotros notamos que prácticamente todos los iones Ce en el espectro de Ce-HMS son incorporados en la estructura de HMS [25]. No obstante, la banda relacionada con los iones Ce tetraédricos es más intensa en el soporte Ce/HMS en comparación con Ce-HMS. Esto puede ser por una alta concentración de Ce en la superficie del soporte, haciendo a este catalizador muy interesante. Los catalizadores de Au muestran una banda a 531 nm, figura 3.4 (b). A los espectros de los catalizadores se les restaron los espectros de los soportes.

La banda localizada a 531 nm es atribuida al plasmón de superficie (SP) de las nanopartículas de Au [25, 61], La intensidad de esta banda es muy baja y depende del

tamaño y forma de la partícula de Au. En nuestro caso se puede observar que también depende de la presencia de Ce. La posición de SP de la muestra Au/HMS es a longitud de onda más alta en comparación con las otras dos muestras, esto puede deberse a múltiples efectos tales como tamaño y forma de la partícula, distancia interpartícula, etc. En el caso de Au/Ce/HMS se observa una baja intensidad del plasmón y de longitud de onda, junto con una gran amplitud en el plasmón, lo cual puede ser relacionado con la presencia de Au metálico de tamaño de partícula pequeña, como indican los resultados de HRTEM [25]. Con estos resultados podemos inferir que hay diferencias en la concentración de Au metálico entre los catalizadores. Para sustentar esto, se decidió utilizar XPS.

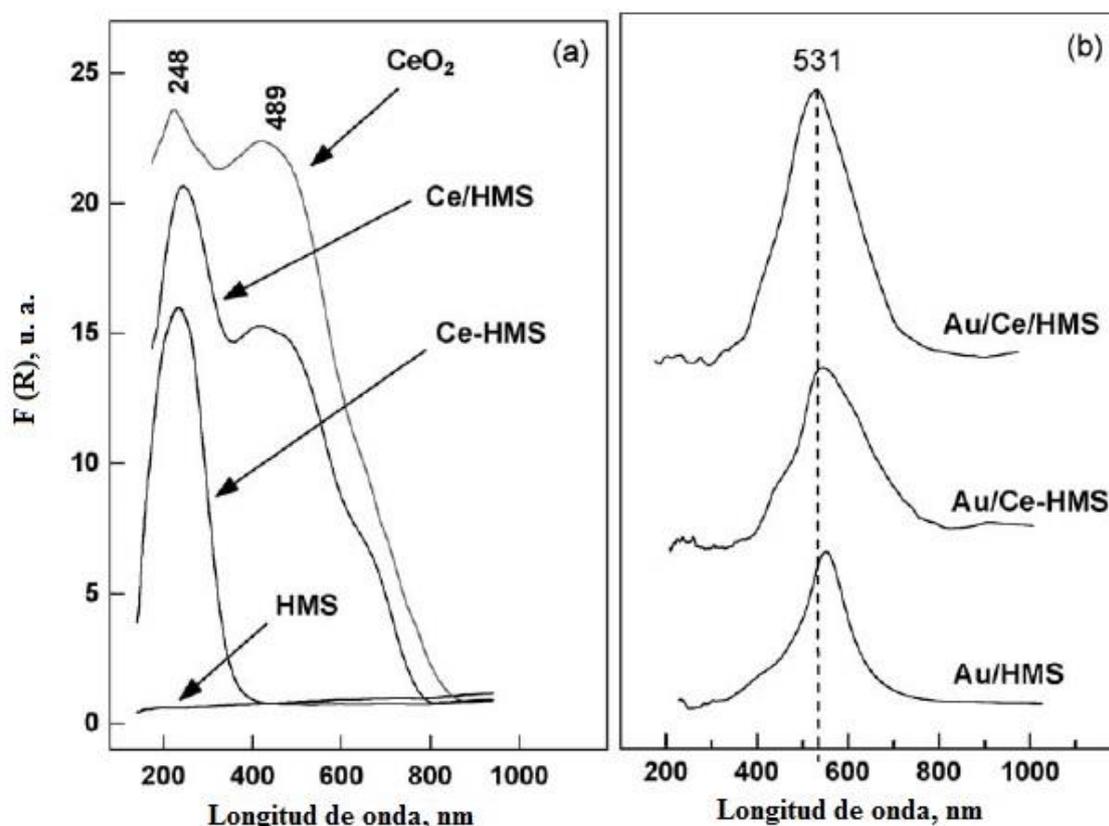


Figura 3.4. Espectro de UV-Vis de los catalizadores: a) soportes y b) catalizadores.

La técnica de XPS fue usada para determinar el efecto de las modificaciones sufridas en HMS por presencia de cerio y la relación entre las distintas especies de Au ($\text{Au}^{\text{n}+}$ y Au^0), en la figura 3.5 se muestran los espectros de XPS. Los valores de las

energías de enlace del pico de Au (Au 4f_{7/2}), la relación atómica superficial de Au/Si y la relación Au⁰/(Au⁰ + Auⁿ⁺), fueron obtenidas a partir de los espectros (Tabla 3.3). Todos los catalizadores frescos presentan una banda alrededor de 85.6 eV, la cual indica la presencia de Auⁿ⁺, que en el caso de Au/Ce/HMS es más amplia e intensa que los otros dos catalizadores. Esto es porque las muestras tienen una banda adicional a 84.1 eV, la cual es asociada con la presencia de partículas de Au metálicas [25, 62, 63]. La relación de Au⁰/(Au⁰ + Auⁿ⁺) de los catalizadores indica que es fácil la reducción de las especies Auⁿ⁺ para formar Au⁰.

El método de incorporación de iones Ce en HMS tiene el mayor efecto en la superficie expuesta y en el estado de oxidación de las especies de Au. Considerando los datos de XPS, podemos concluir que la presencia de CeO₂ en la superficie de HMS aumenta la cantidad de especies de Au expuestas en la superficie y su reducción.

Tabla 3.3. Energías de enlace (eV) de Au 4f_{7/2}. Relación atómica Au⁰/(Auⁿ⁺ + Au⁰), en los catalizadores frescos y usados.

Muestra	Au 4f _{7/2}		Au/Si		Au ⁰ /(Au ⁰ + Au ³⁺)	
	Calcinado ± 0.1	Usado ± 0.1	Calcinado ± 0.0005	Usado± 0.0005	Calcinado ± 0.01	Usado ± 0.01
Au/HMS	85.6	85.5 84.4	0.0024	0.0026	-	0.53
Au/Ce-HMS	85.5	85.5 84.4	0.0035	0.0040	-	0.65
Au/Ce/HMS	85.7 84.1	84.4	0.0042	0.0049	0.19	1
Au/CeO ₂	85.6 84.5	84.5	--	--	0.11	--

Considerando el estado químico de las especies de Au en los catalizadores de Au usados, puede notarse que todos los catalizadores muestran una señal de Au 4f_{7/2} a 84.4 eV, característico de la presencia de Au⁰ (figura 3.5 (b)). Adicionalmente, Au/HMS y Au/Ce-HMS exhiben una baja señal a 85.5 eV, la cual es adscrita a la presencia de Auⁿ⁺

indicando una incompleta reducción de las especies de Au bajo las condiciones de reacción usadas.

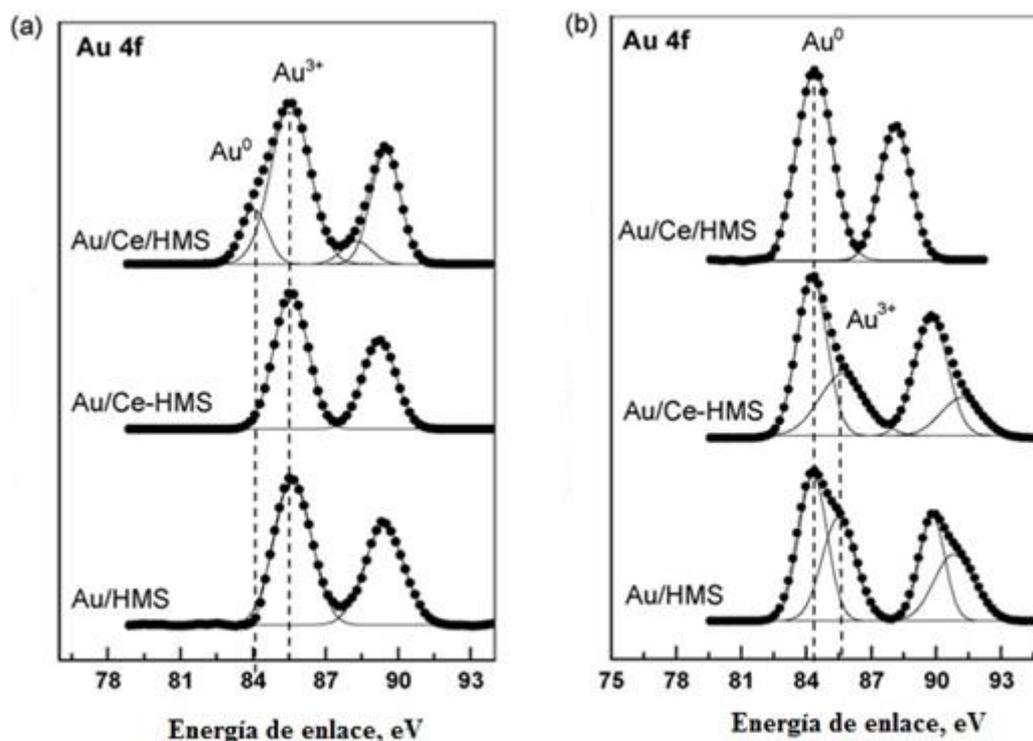


Figura 3.5. Espectros XPS de catalizadores de Au. a) muestras calcinadas, b) usadas en reacción.

La fracción atómica de reducción de Au presenta el siguiente orden: Au/Ce/HMS > Au/Ce-HMS > Au/HMS [25]. Analizando la relación Au/Si de las muestras frescas, notamos que se incrementa la dispersión de las especies de Au en todas las muestras durante la reacción. La cantidad de especies expuestas en la superficie de los catalizadores usados tiene el siguiente orden: Au/Ce/HMS > Au/Ce-HMS > Au/HMS. La cantidad de especies de Au expuestas en la superficie de Au/Ce/HMS es 22 % y 88 % más alta que en la superficie de Au/Ce-HMS y Au/HMS, respectivamente. Estos porcentajes se obtuvieron de la desconvolución de los espectros de cada muestra.

Los resultados de caracterización de las propiedades texturales de los catalizadores indican claramente que son influenciadas por el tamaño de partícula de Au

formadas durante la calcinación a 100 °C. Tomando en cuenta las diferencias estructurales de los materiales empleados como soporte, puede darnos una idea sobre la gran conversión que presenta Au/Ce/HMS en la oxidación de CO, considerando la interacción específica entre Au y la superficie del soporte. La morfología de este soporte puede visualizarse como la presencia de pequeños dominios de CeO₂ en la superficie de HMS [24]. Los resultados de HRTEM notoriamente indican que las partículas de Au se encuentran localizadas preferencialmente sobre HMS y no en CeO₂. Entonces el tamaño de partícula decrece con un incremento en la superficie expuesta, esto claramente indica que la presencia de CeO₂ sobre la superficie del soporte favorece la formación de pequeñas partículas de Au. La comparación de la relación atómica de Au/Si en los catalizadores frescos y usados indica que las muestras no presentan sinterizado de las partículas durante la reacción, a pesar de la presencia o ausencia de iones Ce [25].

Aunque la quimisorción de H₂ ó O₂ en su superficie a temperatura ambiente es inhibida por la ausencia de un par d-electrónico en la estructura (en oro puro), en función del número de partículas de Au, se puede catalizar la transferencia de oxígeno [64], esto está de acuerdo con los resultados de Deng et al. [33]. Nosotros podemos suponer que la presencia de CeO₂ en la superficie de Au/Ce-HMS incrementa la movilidad de oxígeno, explicando el aumento de la conversión de Au/Ce/HMS, ya que disminuye la temperatura de ignición en la oxidación de CO, presentado por Haruta et al. [65].

Se encontró una correlación entre la fracción de Au⁰ obtenido en XPS y la temperatura de ignición de los catalizadores soportados en HMS (figura 3.6). Por lo tanto, nosotros atribuimos la alta actividad de Au/Ce/HMS, a una combinación de múltiples factores: (i) alta dispersión de especies de Au en la superficie del soporte (por XPS y HRTEM), (ii) alto contenido de partículas de Au metálicas reducidas (analizado por UV-Vis y XPS) y (iii) alta habilidad redox del soporte (Ce⁴⁺/Ce³⁺), habiendo un suministro de

oxígeno en la reacción con CO (por UV-Vis). De acuerdo con estos resultados, creemos que HMS modificado con Ce puede ser un soporte apropiado para la preparación de catalizadores de Au que se empleen en la oxidación de CO y HMS puede ser considerado un candidato para la preparación de catalizadores utilizados en PROX junto con CeO₂, de acuerdo con los resultados obtenidos en la oxidación de CO [47]. HMS es mayor en comparación con el catalizador de Au/CeO₂, por lo cual las partículas de Au se encuentran muy alejadas entre sí, ya que se podría tener una menor dispersión en HMS.

Sin embargo, comparando los resultados entre estos catalizadores soportados en CeO₂ y Ce/HMS, se observaron diferencias en el área superficial, por otro lado, se muestra en UV-Visible la reducción que sufre las especies de Au durante la reacción, es menor en CeO₂ a comparación de Ce/HMS, donde la reducción es total, siendo un punto importante en la diferencia que presentan ambos catalizadores en su actividad catalítica, además, la preparación de CeO₂ es más sencilla que Ce/HMS, lo cual permitiría tener mejor reproducibilidad en los estudios de desactivación y menor conjunto de variables que controlar durante las pruebas de reacción. Con base en esto se decidió realizar las pruebas de estabilidad utilizando catalizadores de Au/CeO₂. Se sintetizaron catalizadores con diferentes porcentajes de Au usando el procedimiento mencionado en la parte experimental. En la tabla 3.4 se muestran los porcentajes reales de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.4. Resultados de adsorción atómica.

Catalizador	Nomenclatura	Au, % en peso ^a
Soporte	CeO ₂	0
Catalizador 1	Au-24	0.24±0.01
Catalizador 2	Au-48	0.48±0.01
Catalizador 3	Au-74	0.74±0.01
Catalizador 4	Au-98	0.98±0.01

Catalizador 5	Au-124	1.24±0.01
Catalizador 6	Au-148	1.48±0.01
Catalizador 7	Au-174	1.74±0.01

^a Porcentaje real de la muestra

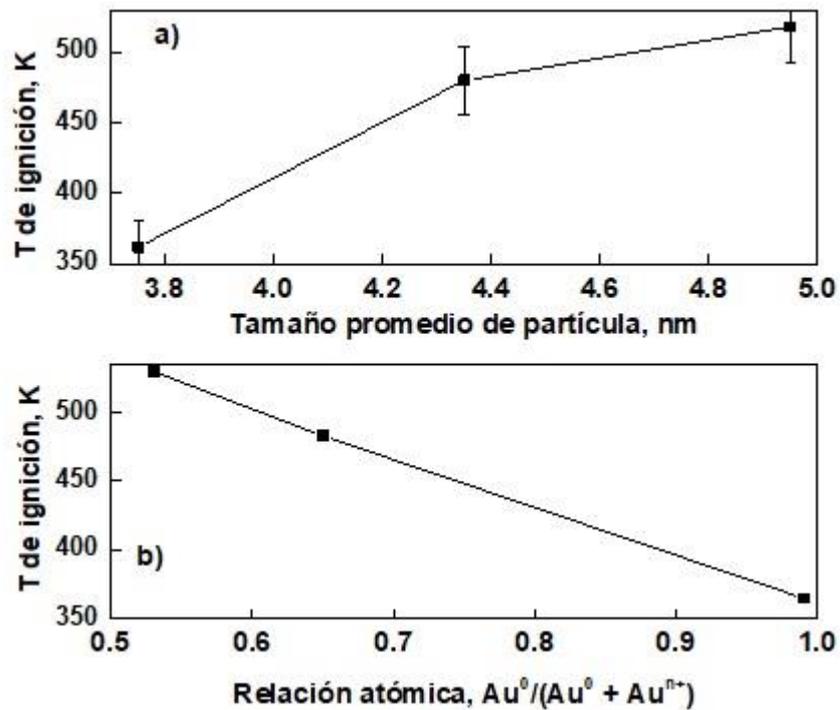


Figura 3.6. Cambios de la temperatura de ignición con: (a) el tamaño de partícula, (b) la relación de las especies de Au.

3.2 Estabilidad de catalizadores de Au/CeO₂ en PROX.

La velocidad de reacción de algunos catalizadores de Au en la PROX junto con CeO₂, se muestran en la figura 3.7. Se puede observar que todos los catalizadores tienen mejor actividad que la ceria en la oxidación de CO, reduciendo la temperatura de ignición de la reacción alrededor de 150 °C y también se muestra un máximo actividad de los catalizadores a distintas temperaturas, ya que está relacionada con el contenido de Au, es decir, a mayor contenido de Au, menor temperatura donde se encuentra el máximo de

actividad. Además, independientemente del contenido de Au, después del punto de máxima actividad, esta empieza a decrecer, esto se debe al cambio de selectividad [66], hacia la oxidación de H₂, mostrando que existe una competencia de estas dos reacciones por los sitios activos de los catalizadores, de tal manera que siempre se tiene un consumo total de oxígeno. La selectividad para PROX se define de la siguiente manera (100% exceso de oxígeno):

$$S_{CO_2} = \frac{r_{CO}}{2r_{O_2}}$$

La selectividad de los catalizadores y CeO₂ se muestran en la figura 3.8. Se observa la misma tendencia con respecto a la actividad mostrada por los catalizadores y alcanzan una selectividad máxima de 50%. Sin embargo, la selectividad de los catalizadores Au-098 (75 °C) y Au-124 (48 °C) decrece rápidamente (81% y 88%, respectivamente) perdiendo casi toda su actividad hacia la formación de CO₂. En cambio, el catalizador Au-048 pierde el 58% de la selectividad máxima en PROX (alrededor de 115 °C). En el caso de CeO₂ la cual tiene una temperatura de ignición alrededor de 250 °C, en donde se encuentra el 50% de selectividad, esto debido a que el oxígeno superficial del soporte es activado a temperatura mayor a 200 °C [13] y no se tiene una caída similar a la que muestran los catalizadores, ya que el cambio de selectividad hacia la formación de H₂O se presenta arriba de 400 °C.

Lo anterior indica que el contenido de Au y la temperatura influyen directamente en el cambio de selectividad en los catalizadores. Tomando como referencia las condiciones mencionadas anteriormente, se probó el funcionamiento de los catalizadores en función de W/Fco a 80 °C (figura 3.9). Se puede observar que la actividad presente en los catalizadores bajo estas condiciones también varía con el contenido de Au, además en valores mayores a 20 g_{cat} h/mol CO, decrece la actividad significativamente con respecto a este parámetro para todos los catalizadores. Tomando el valor mayor de la actividad de

cada catalizador, podemos estimar el valor de la constante de reacción para esta reacción, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

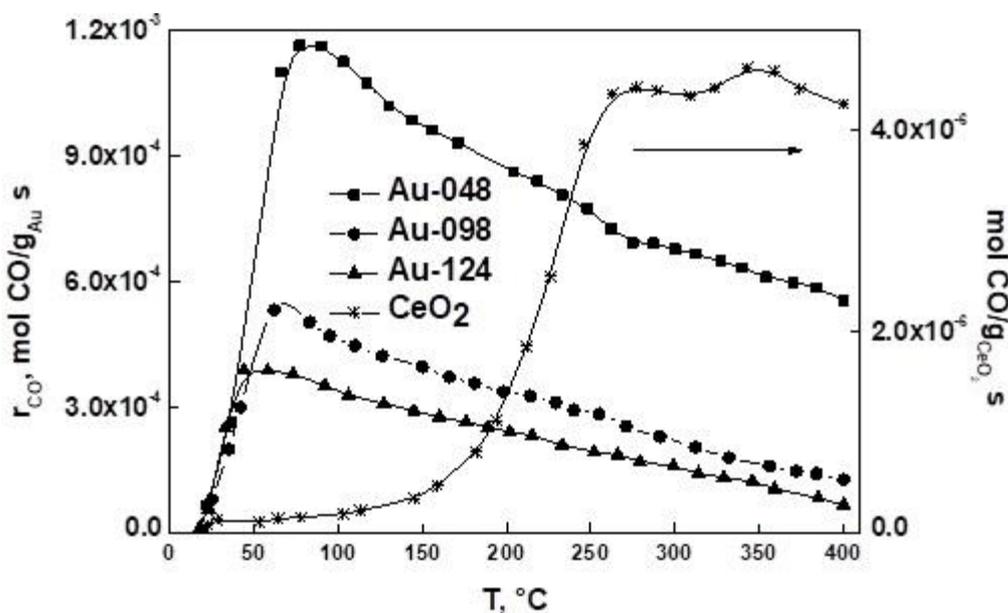


Figura 3.7. Conversión de CO a temperatura programada sobre catalizadores de Au en PROX con 1% CO, 1% O₂, 50 %H₂, balance con N₂, $W/F_{CO} = 5.68 \cdot 10^5$ g_{cat} s/mol CO.

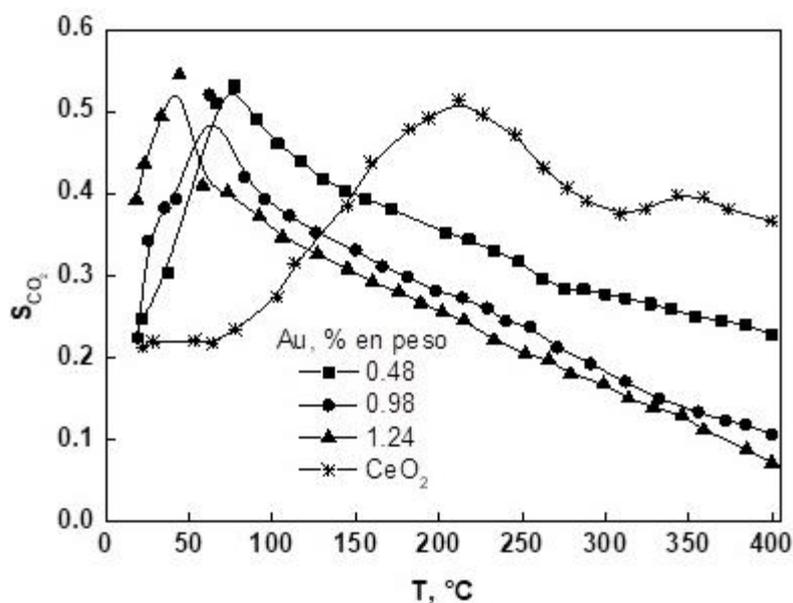


Figura 3.8. Selectividad hacia CO₂ a temperatura programada sobre catalizadores de Au/CeO₂ en PROX con 1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balance de N₂, $W/F_{CO} = 158$ g_{cat} h/mol CO.

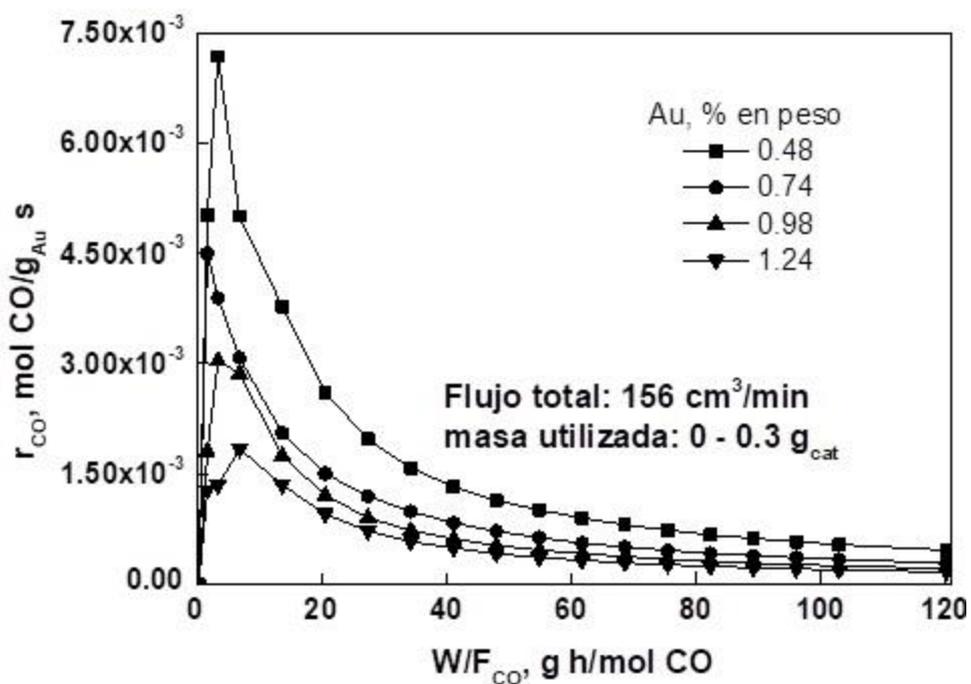


Figura 3.9. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de CO de los catalizadores Au/CeO₂ en PROX, a 80 °C

Tabla 3.5. Constantes de reacción para la oxidación de CO en PROX.

Catalizador	$k \cdot 10^3, m^3/g_{cat} s$
Au-24	30.27
Au-48	40.25
Au-74	18.23
Au-98	10.87
Au-124	5.48
Au-148	5.22
Au-174	5.32

En la figura 3.10, se muestra la velocidad de reacción de oxígeno con respecto al tiempo de contacto para los catalizadores de Au, en donde se puede observar un comportamiento similar a velocidad de reacción de CO, pero con la diferencia que se

logra el 100% de conversión de O₂ para valores de W/Fco mayores a 60 g h/mol O₂. Esto se debe al proceso simultánea de oxidación de CO e H₂, las cuales utilizan el oxígeno en la mezcla de reacción, esto dificultando tener una reducción completa de CO, al igual que la temperatura a la cual se está realizó la prueba, ya que selectividad hacia la formación de H₂O depende de la temperatura, y por lo tanto los catalizadores tienen mayor selectividad hacia la formación de CO₂ a 80 °C, pero de cualquier manera hay consumo de oxígeno debido a la oxidación de H₂ en la reacción, dando como resultado en el consumo total de O₂ sea total. De manera similar se estiman las constantes de reacción para reacción de oxidación de O₂ debido ambas reacciones, las cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.6. Constantes de reacción para la oxidación de O₂ en PROX.

Catalizador	$k \cdot 10^3, m^3/g_{cat} s$
Au-24	29.62
Au-48	38.5
Au-74	18.03
Au-98	15.33
Au-124	12.31
Au-148	4.78
Au-174	5.40

En los valores estimados de las constantes cinéticas para la reacción de oxidación de CO y O₂, se puede observar que estos valores dependen directamente del contenido de Au, por lo cual la velocidad de reacción para CO y O₂, se pueden relacionar con el contenido de Au en los catalizadores, esto hace suponer que existe una relación con las especies de Au contenidas en los catalizadores; para ambas reacciones, además de que los

catalizadores con más contenido de Au no se observa una marca diferencial entre las constantes de reacción de cada una de las reacciones.

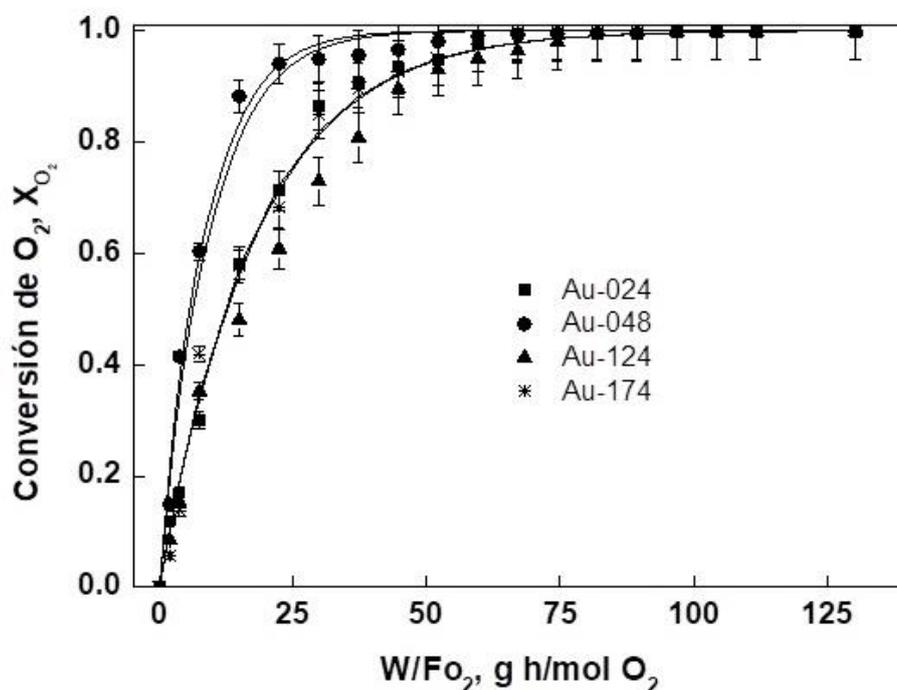


Figura 3.10. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de O₂ en los catalizadores Au/CeO₂ en PROX.

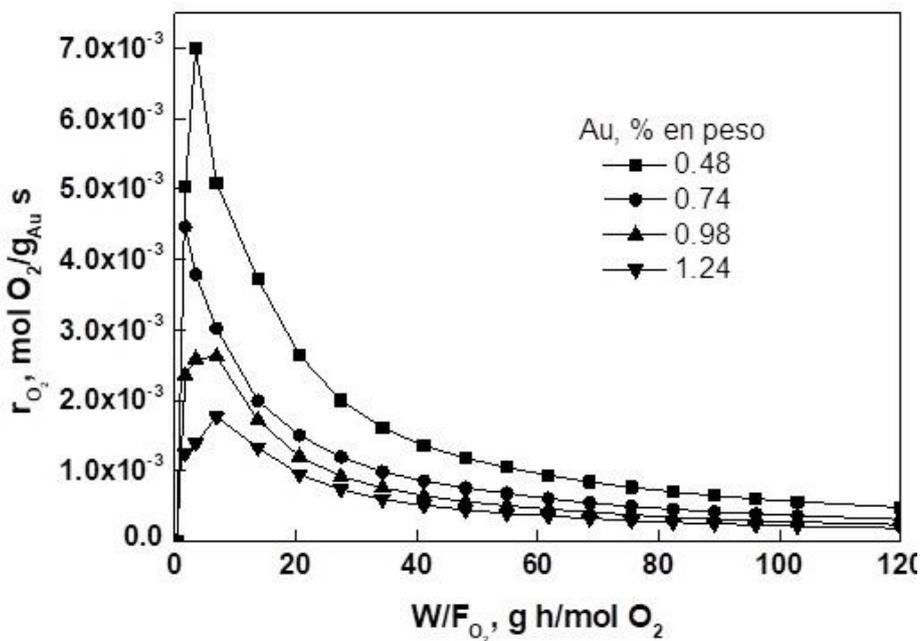


Figura 3.11. Velocidad inicial de reacción para O₂ y CO, en función del porcentaje de Au a T= 80 °C.

Por otro lado, para los estudios de estabilidad, se utiliza un tiempo de contacto, $W/F_{CO} = 3.01 \cdot 10^4 \text{ s/mol CO}$ (masa de 0.025 g de catalizador, flujo de $153 \text{ cm}^3/\text{min}$). En los resultados que se muestran en la Figura 3.11 se observa que los catalizadores presentan un patrón de desactivación similar en las primeras horas, pero después de 50 h, el catalizador Au-124, tiene una caída lineal en comparación con los catalizadores Au-048 y Au-098, en donde ambos tienen un valor límite de pérdida de actividad, aunque el catalizador Au-048 presenta una mayor resistencia a la desactivación. Estos datos de desactivación se ajustaron con el siguiente modelo que solo contempla un solo sitios y que se logra una conversión estacionaria (ver apéndice 1):

$$\frac{X_{CO}}{1 - X_{CO}} = \frac{W}{F_{CO}^0} k * \left(\frac{1 - a_s * (1 - a_s) k_d t}{1 + (1 - a_s) k_d t} \right)$$

Donde, a_s es la actividad cuando ya no cambia con el tiempo, F_{CO}^0 es el flujo molar inicial de CO, k la constante de la velocidad de reacción, k_d es la constante de desactivación y t es el tiempo. Los valores encontrando de k y k_d para los distintos catalizadores se muestran en la tabla 3.7.

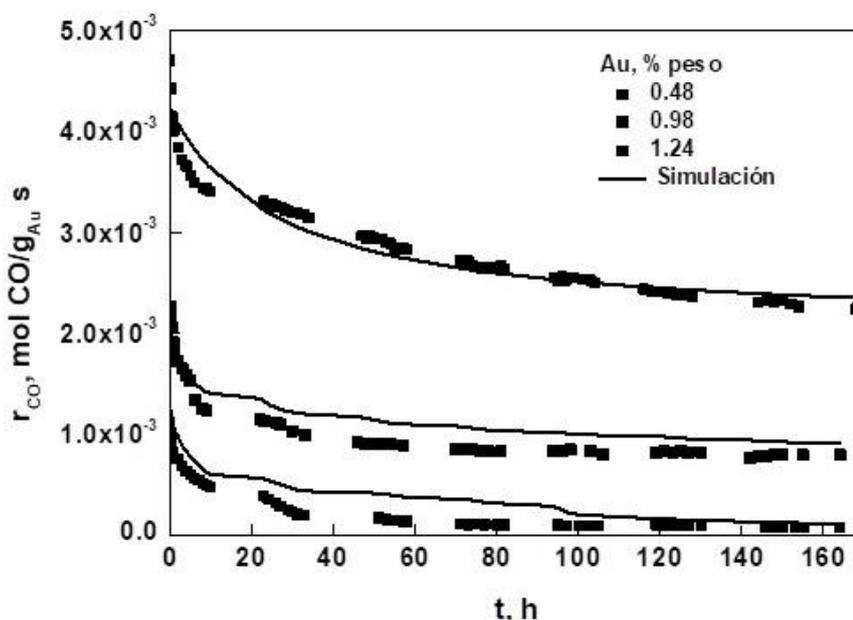


Figura 3.12. Desactivación de catalizadores de A/CeO₂ en a $W/F_{CO} = 8.76 \text{ gcat h/mol CO}$, y TOS = 164 h (■) Au-048, (▲) Au-098 y (●) Au-124.

Los resultados muestran que el catalizador Au-048 es el que presenta mejor actividad (k mayor), en comparación con los otros dos catalizadores, a pesar de que el catalizador Au-098 tiene la misma velocidad de reacción. Además, el valor obtenido de k_d para cada uno de los catalizadores refleja que el último catalizador tiene menos resistencia a la desactivación (confirmando el patrón de comportamiento que presenta) y el catalizador Au-048, al tener una k_d pequeña presenta menor desactivación en el proceso y por lo tanto tiene mayor actividad a lo largo del tiempo de reacción. Se puede observar que la simulación de los datos experimentales no es la más adecuada, por lo cual se propone que hay más de un solo proceso presente que causa la desactivación, es factible. En la figura 3.12, se presenta la selectividad hacia la formación de CO_2 de los catalizadores durante la prueba de estabilidad de los catalizadores.

En la gráfica se puede observar que la selectividad de los catalizadores tiene el mismo comportamiento en el inicio de la prueba de estabilidad, pero después de 50 h los catalizadores Au-048 y Au-098 logran tener un valor estable, en cambio el catalizador Au-124 sigue teniendo pérdida de selectividad hasta las 130 h, en este tiempo se logra un valor estable en la selectividad.

Tabla 3.7. Valores de las constantes de reacción y desactivación.

Muestra	$k \pm 0.1, \text{ m}^3/\text{ g min}$	$k_d \pm 0.003, \text{ h}^{-1}$	a
Au-048	104.45	0.0948	0.2595
Au-098	98.30	0.2809	0.1681
Au-124	37.70	0.1668	0.0079

Al comparar nuestros resultados con la literatura (figura 3.13), se observa que en aquellos que no muestran desactivación se llevaron a cabo con valor de W/F_{co} donde no se pueden observar los cambios de conversión en los catalizadores [18, 31, 46, 51], debido

a que la cantidad de masa de catalizador utilizada es grande de tal manera que en el tiempo de reacción, la actividad del catalizador parecía ser constante, durante un largo tiempo y/o que utilizaron una temperatura diferente a los 80 °C [1, 3, 33]. Por otro lado, Schubert et al. [17, 20] utilizaron un reactor diferencial (>15% de conversión) a 80 °C y esto hace difícil compararlo con todos los trabajos debido a que se limita la actividad del catalizador (valores iniciales de reacción). Con base en estos resultados se concluye que la pérdida de actividad se debe a más de un proceso presente en el sistema de reacción y no sólo una causa como se ha marcado en la literatura hasta el momento, por lo tanto se realizaron estudios de XPS, UV-Vis *in situ*, TPR-H₂ y CO, XRD, Fisorción de N₂ y HR-TEM de los catalizadores antes, durante y después del tiempo de reacción, para conocer los cambios que han sufrido durante el proceso.

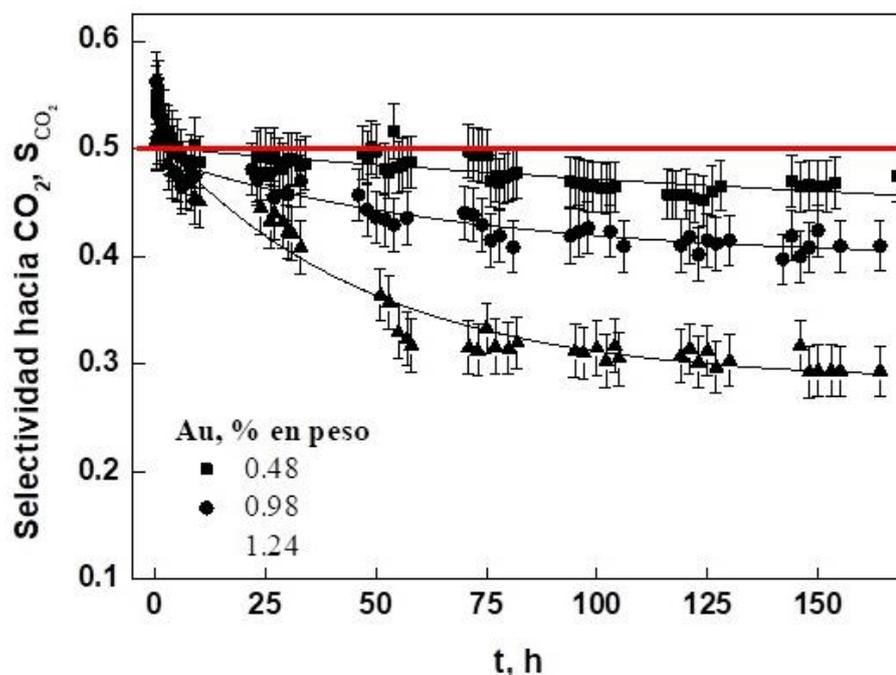


Figura 3.13. Selectividad hacia CO₂ durante PROX en catalizadores de Au/CeO₂ a 80 °C, con 1% CO, 1% O₂, 50% H₂, balance con N₂, W/F_{CO} = 8.76 g_{cat} s/mol CO y TOS = 164 h.

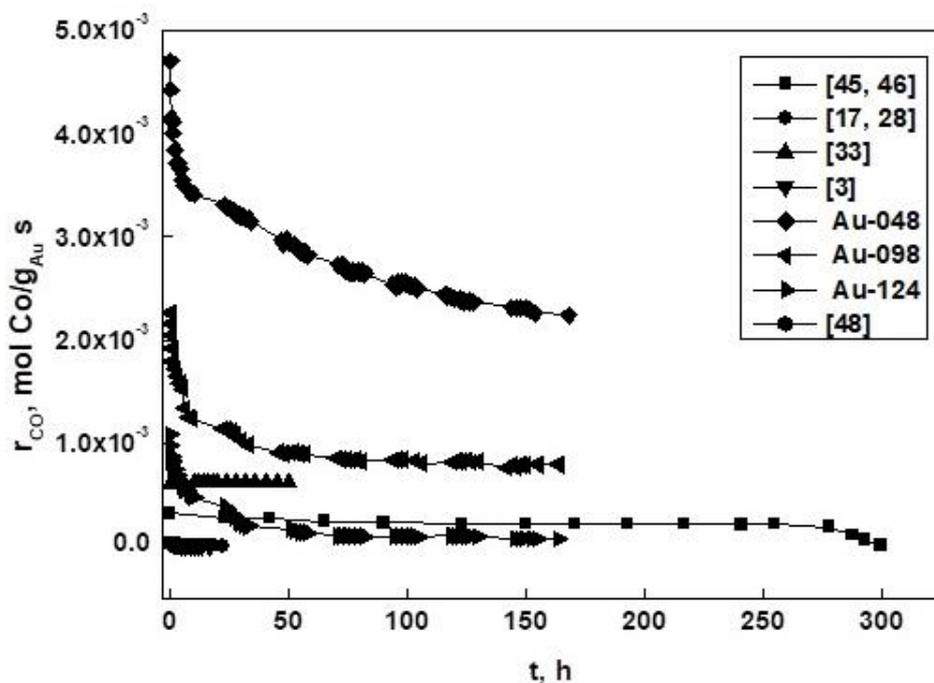


Figura 3.14. Comparación de catalizadores de Au, datos tomados de la tabla 1.2.

3.3 Difracción de rayos X (XRD), fisorción de N₂ y reducción a temperatura programada (TPR) con H₂ y CO.

Los patrones de difracción de los catalizadores de Au/CeO₂ se muestran en la figura 3.15, en los cuales se puede observar los picos de difracción característicos de CeO₂ en 28.5°, 33.1°, 47.5°, 56.33°, 59.1° y el parámetro de red reportado para la ceria es de $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$ [67 - 69]. En las muestras de Au, las nanopartículas se pueden distinguir con un pico de difracción alrededor de 38.5° (figura 3.14), el cual solo aparece en el patrón de difracción del catalizador Au-174. Con estos resultados se puede obtener el parámetro de red de los catalizadores mediante la siguiente ecuación [68]:

$$a_0 = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \left(\frac{\lambda}{2 \text{sen}\theta} \right)$$

donde $(h \ k \ l)$, representan los índices de Miller de los planos cristalinos de la muestra. El cambio en el parámetro de red se determinó utilizando el pico correspondiente a los índices (111), el cual se muestran en la tabla 3.8. Estos cambios en el parámetro de red

pueden deberse a un incremento en la concentración de Ce^{3+} presente en los catalizadores, lo cual indica que el soporte ha sufrido una reducción ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$), ya que el radio iónico de Ce^{4+} (0.097 nm) es más pequeño que Ce^{3+} (0.115 nm) [33], y esta reducción en CeO_2 es provocada por la presencia de Au, ya que se ha reportado en algunos trabajos [33] que Au^{3+} (0.099 nm) se introduce a la red cristalina de la ceria, induciendo el aumento en el parámetro de red. Además, a partir de los patrones de difracción y con la ecuación de Scherrer se obtuvo una estimación del tamaño partícula de las muestras. Se tomaron los picos con los índices (2 0 0) y (1 1 1), e independientemente del plano observa que el aumento en el diámetro de partícula está relacionado con el porcentaje de Au presente en la muestra, lo cual es similar a lo encontrado con Wu et al. [61], quienes mencionan que al dopar CeO_2 con óxidos (ZrO_2 , por ejemplo), el incrementarse el parámetro de red se debe a una reducción en la ceria.

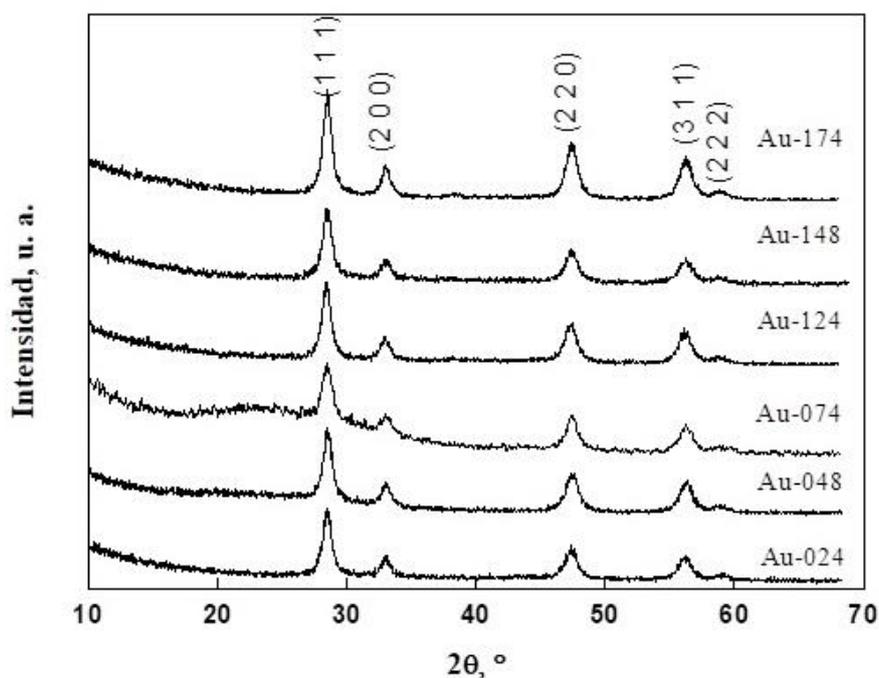


Figura 3.15. Patrones de difracción de Au/CeO₂ con diferente contenido de Au.

Debido a la presencia de Au, fue observado un incremento en el tamaño de partícula de la ceria. Por otro lado, en la figura 3.15, se muestra el cambio que tiene el

parámetro de red con el aumento en el contenido de Au, donde no hay una variación lineal entre ambos, lo cual permite inferir que ley de Vegard no se cumple [72], deduciendo que parte del Au se queda en la superficie del soporte. Estos resultados nos permiten inferir que la presencia de Au no solo reduce la superficie de la ceria, sino que también afecta al “bulk” de la ceria.

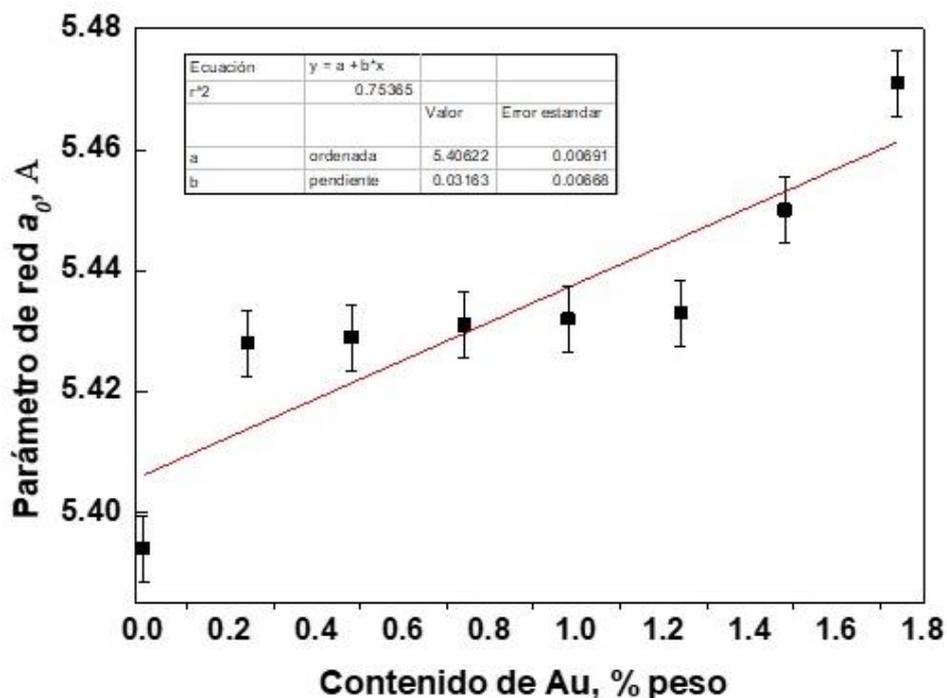


Figura 3.16. Relación entre el parámetro de red y el contenido de Au de los catalizadores de Au/CeO₂.

Las propiedades texturales de los catalizadores se analizaron mediante adsorción de N₂. Los resultados se muestran en la figura 3.16 se muestran de forma representativa las isotermas de adsorción-desorción del soporte y del catalizador Au-174, junto con su distribución de tamaño de poro. Se puede observar que las isotermas son tipo IV y que las de los catalizadores son semejantes a la isoterma del soporte. La histéresis presente en las muestras corresponde a la presencia de mesoporos cilíndricos [54, 56, 73]. La distribución de poro en las muestras es unimodal, lo cual indica que hay uniformidad en los poros de los catalizadores, y presentan un máximo entre 100-140 Å.

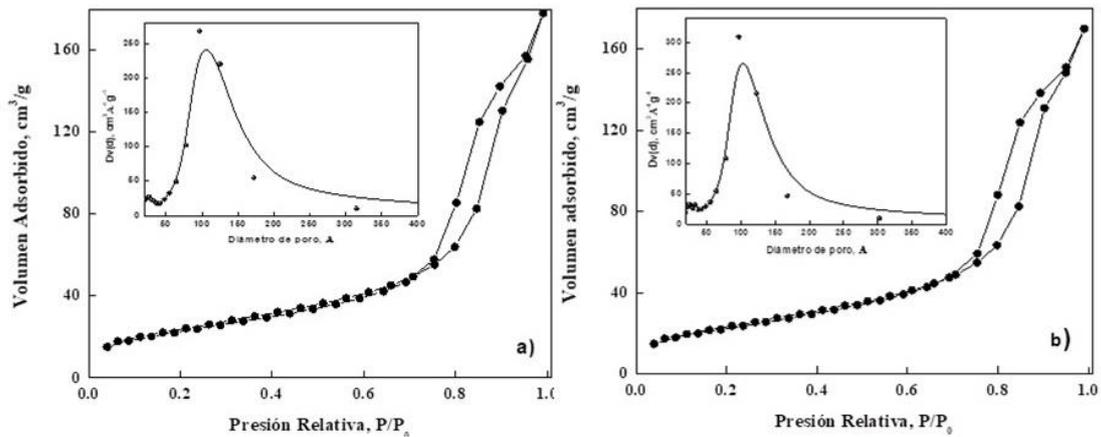


Figura 3.17. Isothermas de absorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los catalizadores Au/CeO₂, a) CeO₂, b) Au-174.

En la tabla 3.8 se presentan las demás características texturales de los materiales, como son área superficial, la cual sufre modificaciones en los catalizadores con respecto al soporte; el volumen de poro sufre pequeñas alteraciones con respecto al contenido de Au del catalizador y el diámetro promedio de poro, se mantiene prácticamente constante, por lo que la presencia de Au afecta a algunas propiedades texturales de los catalizadores. En la figura 3.17, se tienen los patrones de reducción de los catalizadores de Au, donde se puede observar la presencia de tres picos de reducción.

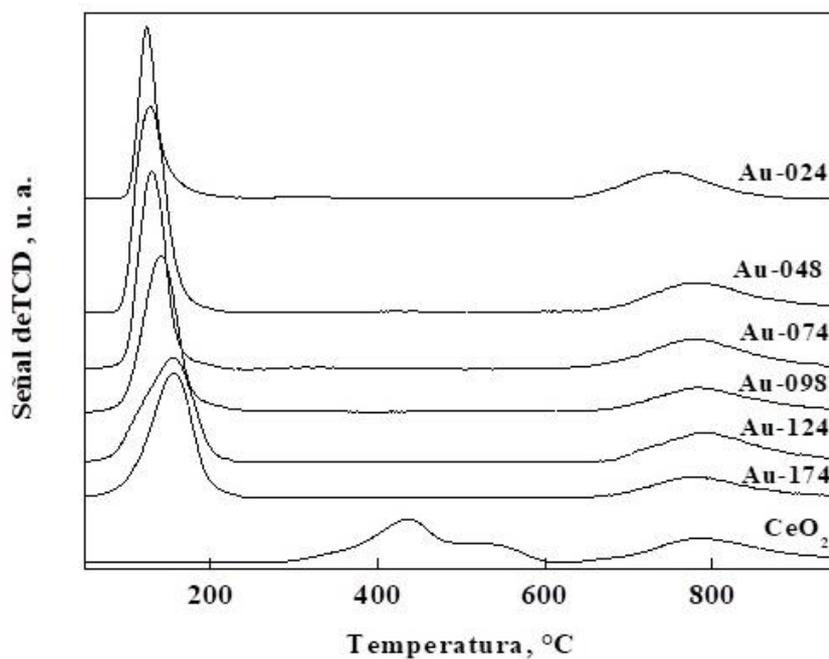


Figura 3.18. Perfiles de TPR de catalizadores frescos de Au/CeO₂.

Tabla 3.8. Propiedades texturales de los catalizadores de Au/CeO₂.

Muestra	S _{BET} ± 5 (m ² g ⁻¹)	V _p ± 0.25 (cm ³ g ⁻¹)	D _p ± 0.15 (nm)	Tamaño de cristal CeO ₂ ± 0.12 (nm) ^b	Tamaño de cristal CeO ₂ ± 0.12 (nm) ^c	Parámetro de red, a ₀ ± 0.022, Å
CeO ₂	83	0.28	12.6	8.2	8.0	5.394
Au-24	112	0.33	12.9	8.39	8.48	5.428
Au-48	123	0.32	13.6	8.55	8.53	5.429
Au-74	97	0.35	13.8	8.75	8.62	5.431
Au-98	94	0.30	13.8	8.82	8.94	5.432
Au-124	86	0.30	13.7	8.97	9.26	5.433
Au-148	89	0.31	13.8	9.2	9.39	5.450
Au-174	87	0.24	13.3	9.31	9.51	5.471

Calculado con la ecuación de Scherrer [70], posición (1 1 1)^b y posición (2 0 0)^c

V_p = Volumen de poro promedio, D_p = Diámetro de poro promedio

En el caso de CeO₂ se observa un primer y segundo pico que está cerca de los 400 y 500 °C, se deben a la presencia del oxígeno superficial, y el tercer pico (~ 750 °C) se debe al oxígeno de la red de CeO₂ [68 - 70, 74].

Se puede observar que este último pico no cambia significativamente con el contenido de Au, ya que la difusión del oxígeno desde la red de la ceria hasta la superficie del soporte no depende del contenido de Au, sino de la temperatura. Los dos primeros picos de la reducción de la ceria aparecen a una temperatura menor en presencia de Au, al comparar con el patrón de CeO₂. Esto sugiere que el oxígeno superficial de la ceria se desprende más fácilmente en la presencia de Au. La reducción de la ceria inducida por Au (el pico de reducción de Au se encuentra traslapado por la reducción de la ceria) provoca que la cantidad del oxígeno en el soporte disminuya a medida que la cantidad de Au aumenta, ya que el ciclo redox de la ceria solo puede liberar una cierta cantidad de oxígeno del soporte [65, 66], además de que el pico de reducción de Au se traslapa con el pico de la ceria, esto concuerda con los estudios realizados por Sandoval et al. [75], en catalizadores de Au en diferentes soportes (incluido CeO₂) y Rao et al. [74], donde se utilizó como dopante ZrO₂.

En la tabla 3.9, se muestra tanto la temperatura como el consumo de H₂ y además el Au permite que el oxígeno de la ceria sea liberado a una temperatura menor a 170°C, conjuntamente la cantidad de oxígeno proveniente de CeO₂ es mayor para los catalizadores de Au con relación a la ceria pura, debido a que la difusión se incrementa. De la reacción que se lleva a cabo este proceso es la siguiente tanto para la ceria [73, 76 - 78] como para Au:

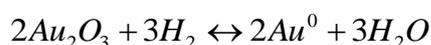


Tabla 3.9. Temperatura del máximo de consumo de H₂ de catalizadores de Au/CeO₂, calculado a partir de los perfiles de TPR de los catalizadores.

Muestra	Temperatura de reducción (°C) ± 3 (Consumo, □ mol de H ₂ /g _{cat})			
CeO ₂	-	444 (521)	520 (159)	785 (472)
Au-24	121 (653)	-	-	791 (302)
Au-74	126 (853)	-	-	783 (378)
Au-98	134 (757)	-	-	786 (357)
Au-124	142 (747)	-	-	789 (325)
Au-148	151 (694)	-	-	787 (349)
Au-174	160 (668)	-	-	786 (314)

En la figura 3.18, se muestra la capacidad de almacenamiento/liberación de oxígeno (ver apéndice 2) de los distintos catalizadores de Au, en la cual puede utilizarse en reacciones de oxidación, principalmente. Se puede observar que el oxígeno liberado en los catalizadores que tiene bajo porcentaje de Au (menores al 1%) es mayor a comparación a los otros catalizadores, ya que después de este valor la presencia de Au en la ceria altera el ciclo redox de la ceria, lo cual nos lleva a concluir que la reducción que provoca Au en el soporte, se refleja en el oxígeno que puede proporcionar a la reacción, como se muestra en la figura 3.19.

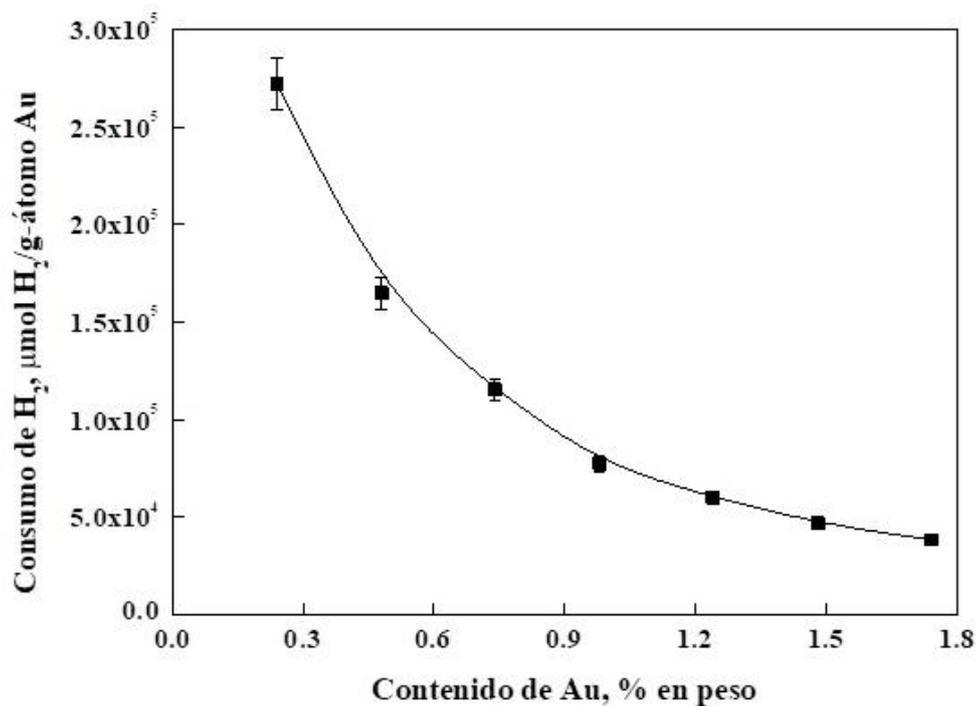


Figura 3.19. Comportamiento del consumo de H₂ con respecto al contenido de Au. Datos de la tabla 3.9.

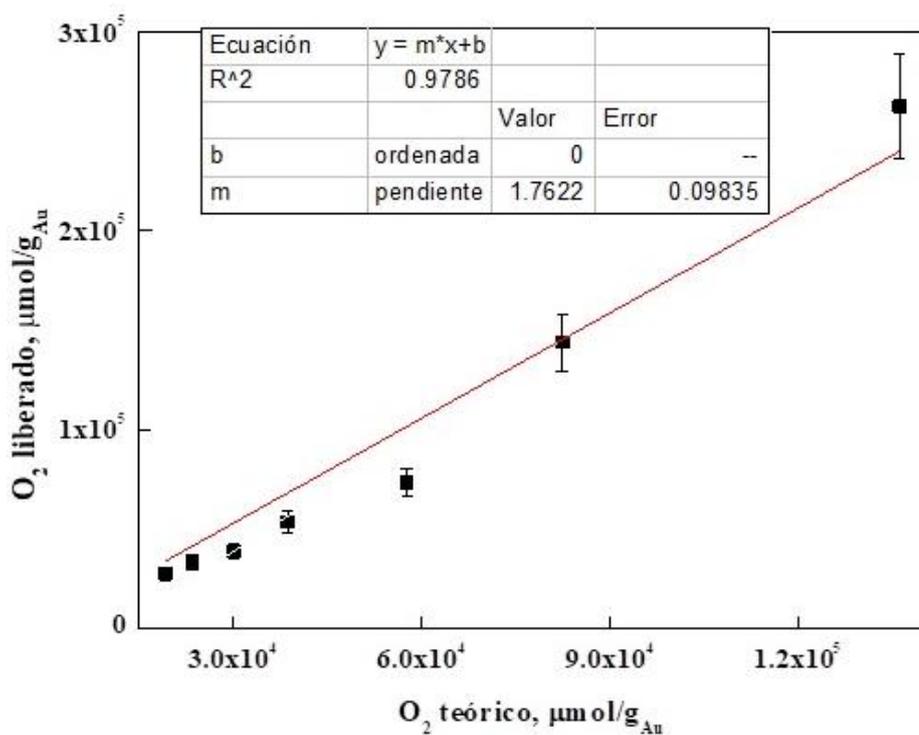


Figura 3.20. Relación entre el O₂ liberado/almacenado de los catalizadores con el O₂ total que debe de ser almacenado/liberado por el mecanismo de óxido - reducción de la ceria.

Los resultados obtenidos por DRX y TPR indican que las propiedades texturales de la ceria, cambian con la presencia de Au en la superficie y en la red del catalizador, lo que hace suponer que hay relación entre las especies en el soporte y del metal en las muestras, de tal forma que esto puede alterar el funcionamiento del catalizador en PROX, ya que la pérdida de almacenar/liberar oxígeno de la ceria debido al contenido de Au en el catalizador.

3.4 XPS de catalizadores de Au.

El espectro representativo de XPS de los catalizadores frescos (figura 3.20), muestra en la región de $Au4f_{7/2}$, que hay varias especies de Au [75, 76 - 86], y su composición en la muestra, ya que esto es función del contenido de Au.

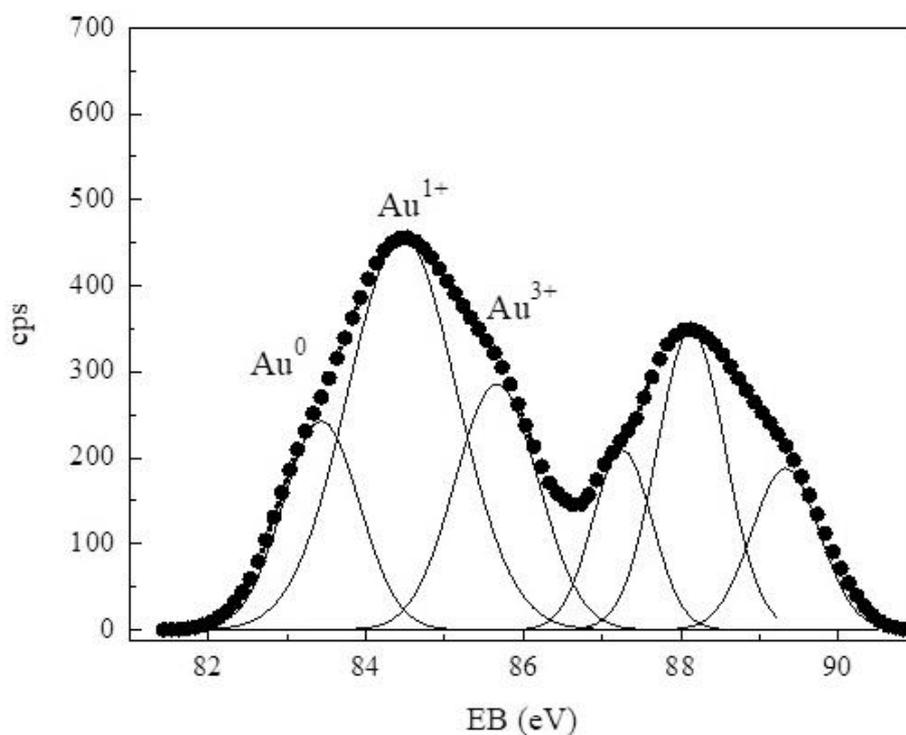


Figura 3.21. Espectro XPS del catalizador Au-124 soportado en CeO_2 .

En la tabla 3.10 se presenta la relación cuantitativa de las tres especies obtenida e identificadas a partir de los espectros. Como se puede observar la fracción de cationes de

Au⁺ (84.5 eV) disminuye al aumentar el contenido de Au, lo que provoca el incremento la fracción de las especies de Au⁰ (83.6 eV) y Au³⁺ (85.6 eV), figura 3.21 y tabla 3.10. Los cambios en la relación de las especies de Au, trae como consecuencia cambios en CeO₂, como se muestran en la tabla 3.11, donde Ce³⁺/Ce⁴⁺ aumenta conforme la cantidad de Au aumenta, lo que sugiere la formación de nanopartículas provocan reducción del soporte.

Tabla 3.10. Relación atómica entre las diferentes especies: Au, Ce³⁺/Ce⁴⁺, Au/Ce y O/Ce

Catalizador	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ ± 0.005 ^a	Au/Ce ± 0.003	O/Ce ± 0.05	Au ⁰ /Au ⁿ⁺ ± 0.005	Au 4f _{7/2} ± 2%
Au-48	0.41	0.019	1.59	0.08	83.6 (7 %) Au ⁰ 84.5 (82 %) Au ⁺ 85.6 (11 %) Au ³⁺
Au-74	0.43	0.023	1.40	0.11	83.6 (10 %) 84.5 (73 %) 85.6 (17 %)
Au-98	0.46	0.038	1.19	0.18	83.6 (15 %) 84.5 (65 %) 85.6 (20 %)
Au-124	0.51	0.043	1.12	0.25	83.6 (20 %) 84.5 (54 %) 85.6 (26 %)

Las diferencias en la composición de especies de Au, cambia de manera significativa el ciclo redox del soporte (tablas 3.10 y 3.1), provocan que los catalizadores tengan diferente actividad en la reacción PROX, además los cambios en CeO₂ debido a la presencia de Au, limita que el soporte proporcione oxígeno a la reacción [87] a estas condiciones de operación.

Tabla 3.11. Energías enlazantes (eV) de Ce 3d y Au_{4f}. Relación atómica superficial de Ce³⁺/Ce⁴⁺, Au/Ce, O/Ce y Au⁰/Auⁿ⁺, en los catalizadores frescos.

Muestra	Ce 3d							
	<i>v</i>	<i>v'</i>	<i>v''</i>	<i>v'''</i>	<i>u</i>	<i>u'</i>	<i>u''</i>	<i>u'''</i>
Au-48	822.4 (25%)	884.4 (15%)	886.5 (12%)	898.7 (9%)	902.0 (11%)	904.3 (14%)	907.4 (8%)	917.1 (6%)
Au-74	822.2 (24%)	884.5 (16%)	886.8 (12%)	898.7 (7%)	902.2 (11%)	904.3 (15%)	907.5 (7%)	917.1 (7%)

Au-98	822.1 (23%)	884.6 (17%)	886.7 (12%)	898.6 (9%)	902.1 (11%)	904.2 (15%)	907.4 (7%)	917.3 (6%)
Au-124	822.2 (22%)	884.5 (18%)	886.8 (11%)	898.7 (9%)	902.1 (12%)	904.3 (16%)	907.4 (7%)	917.1 (5%)

^a Relación Ce^{3+}/Ce^{4+} fue calculada de la siguiente forma: $Ce^{3+}/(Ce^{4+} + Ce^{3+})$ Donde, $Ce^{3+} = (u' + v')$ and $Ce^{4+} = (u + u'' + u''' + v + v'' + v''')$, donde u''' y v''' representa un doblete de la órbita del spin relacionado con la configuración de los iones iniciales de Ce y u' , u'' , v' y v'' representa los dobletes de la órbita del spin relacionado con la configuración de los estados finales de los iones de Ce los cuales son diferentes para mezclas.

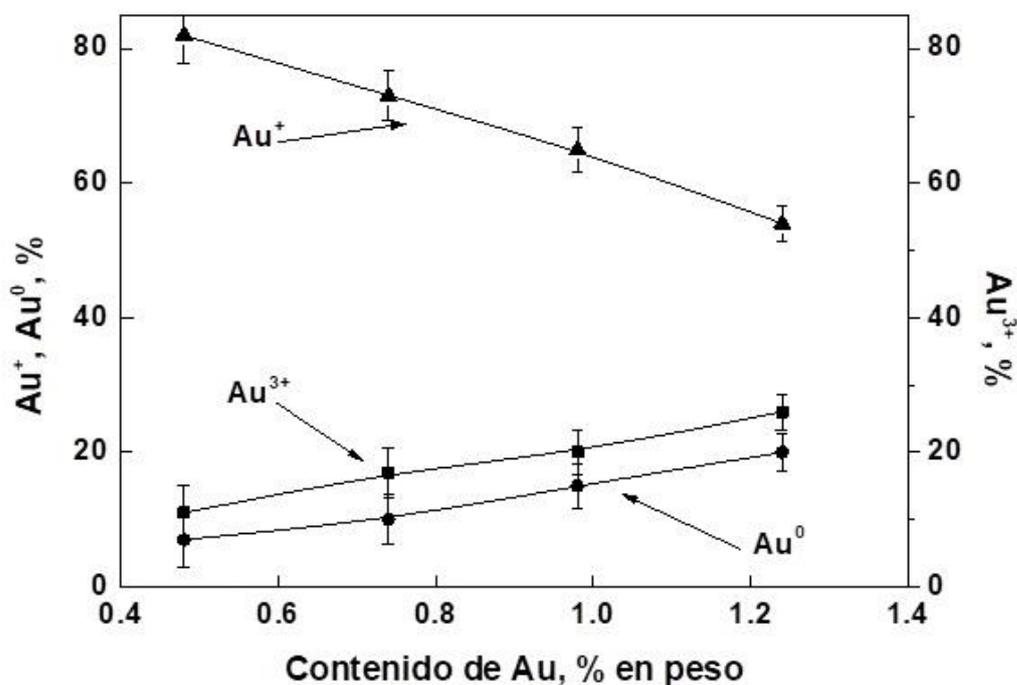


Figura 3.22. Evolución de las especies de Au en los catalizadores

Tomando en cuenta los resultados en XPS tenemos que en la figura 3.23, se muestran los resultados que corresponden a las de oxígeno/ceria y Au^0/Au^{n+} en los catalizadores. En esta gráfica se tiene una relación lineal que se debe de tomar en cuenta en el modelo de velocidad de reacción, debido al cambio en las especies de Au en el soporte, alteran de manera significativa el funcionamiento de los catalizadores, además de

que la participación de la ceria se ve limitada debido a la reducción que sufre el soporte por el incremento de Au^0 .

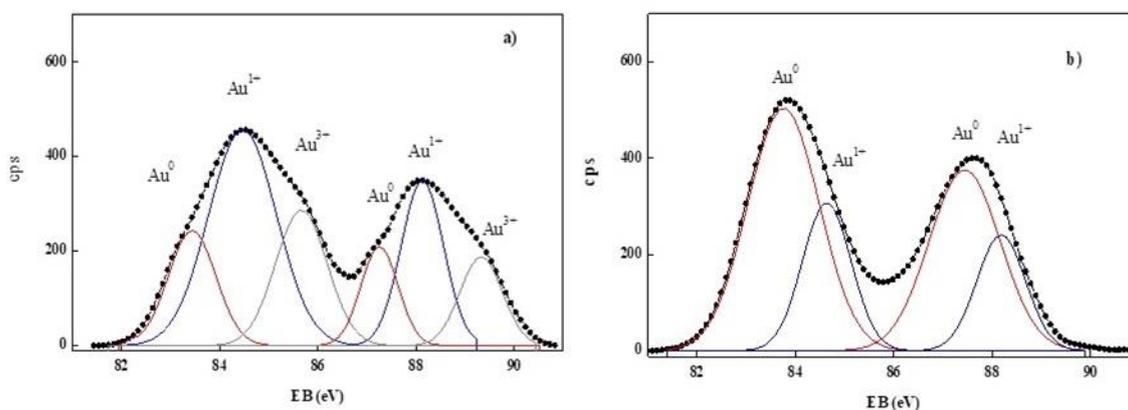


Figura 3.23. Correlación entre O/Ce obtenida en XPS y la velocidad de reacción en PROX en los catalizadores a 80 °C.

En la figura 3.24, se observan resultados de las pruebas *in situ* que se realizaron al catalizador Au-124. Se puede observar que Au^{3+} se reduce primero a Au^+ antes de formar parte de las nanopartículas de Au^0 , lo cual confirma que el proceso de reducción de las especies de Au catiónicas es progresivo, dando en las pruebas de reacción que la caída inicial de la actividad de los catalizadores se debe al cambio rápido de especies de Au y debido a que Au-124 tiene menos Au^{n+} en comparación con los otros catalizadores, la actividad de éste disminuye drásticamente. Con los resultados de las caracterizaciones (XRD, TEM y XPS) se ha encontrado diferencias tanto estructurales y de especies de Au presentes en los catalizadores. El contenido de Au tiene una marcada influencia en la formación de cationes, nanopartículas y en la reducción tanto de la ceria como del mismo Au.

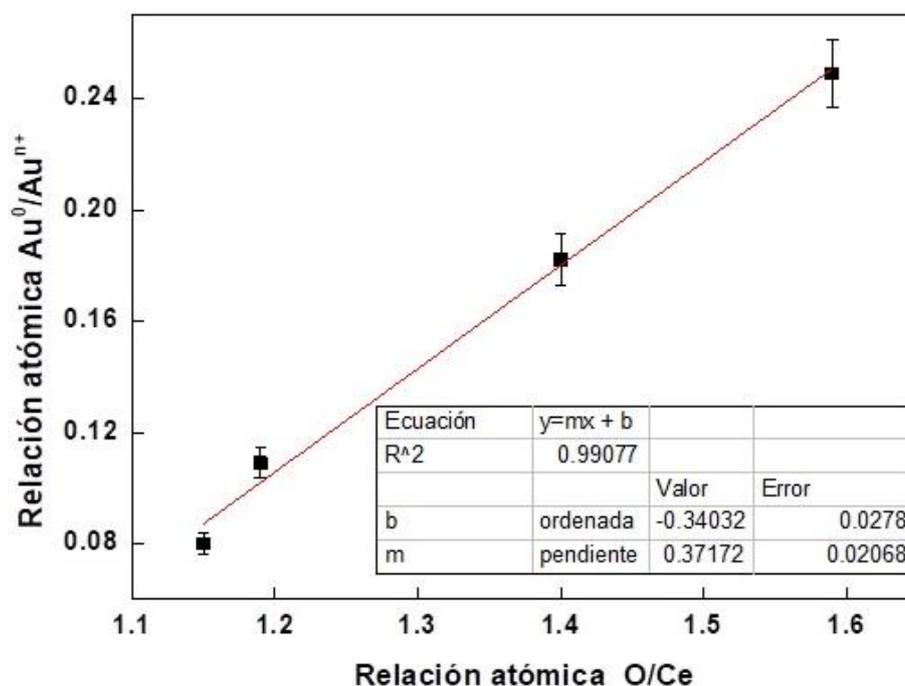


Figura 3.24. Espectro XPS del catalizador Au-124, a) después de calcinar a 400 °C y b) después del pretratamiento en flujo de 15 %H₂/N₂.

3.5 Reflectancia difusa de UV-Vis (DRUV) de los catalizadores de Au.

Los espectros de UV-Visible permiten detectar la presencia de nanopartículas de Au, mediante la ocurrencia del Plasmón de Superficie (PS). Esta banda de absorción se debe a la interacción entre la radiación electromagnética y las nanopartículas metálicas, a través de la excitación de los electrones de la banda de conducción. Además, la forma, intensidad y/o posición del PS, depende directamente del tamaño de las nanopartículas, y del soporte usado [77 - 100]. En la figura 3.25, se observa la evolución del PS (alrededor de 2.15 eV) en función del contenido de Au, lo cual indica que las nanopartículas y el tamaño de las mismas, aumenta con el contenido de Au, ya que al crecer la intensidad de la banda y/o al cambiar la posición del PS, las dimensiones de las partículas cambian, debido a que se forman cúmulos o conglomerados de estas partículas en la superficie del soporte [13, 55 - 100].

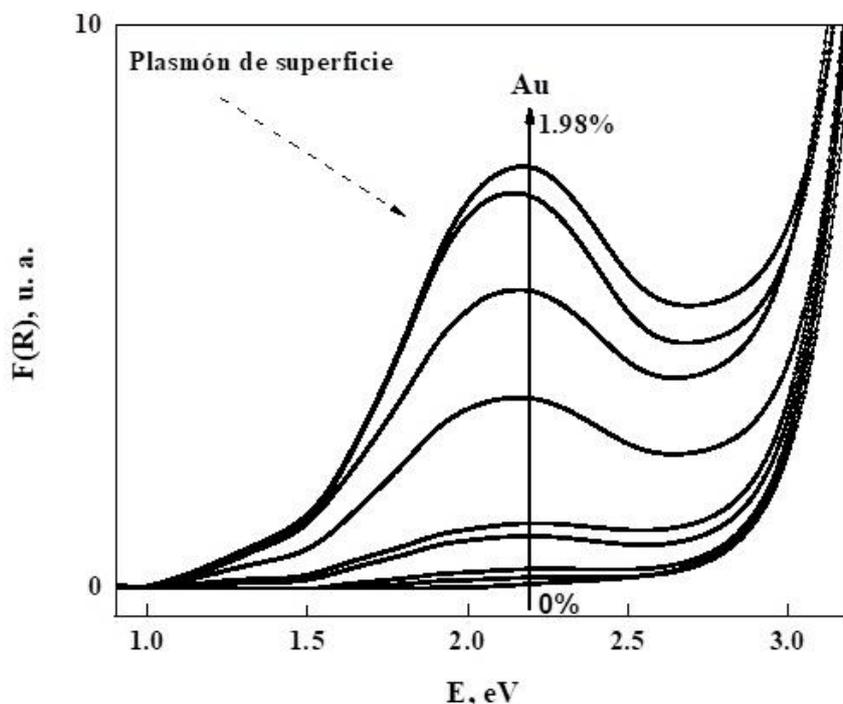


Figura 3.25. Espectro UV-Vis de los catalizadores de Au/CeO₂.

En la zona de transferencia de carga (Figura 3.26) hay dos bandas, la primera se da alrededor de 3.7 eV, la cual se asigna a la transición electrónica desde oxígeno al cerio [IV] ($O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$) y otra a 4.5 eV, debida a la transición del oxígeno al cerio [III] ($O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$) [94 - 96]. Ambas son afectadas por la presencia de Au, ya que la intensidad de ambas bandas cambia, junto con la energía de brecha, “bandgap”, (esta energía representa la separación que existe entre la banda de valencia y banda de conducción de los electrones, E_g) de los catalizadores, de 3.2 ± 0.01 a 3.12 ± 0.01 eV. Al disminuir la energía de brecha en el soporte, provoca que adquiera un carácter más conductor, por la disminución en la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción de los electrones [91 - 108]. Este acercamiento entre las bandas induce que la energía que necesitan los electrones para cruzar de una banda a otra sea menor en comparación con la energía que se necesita para que esto ocurra en la ceria ($E_g = 3.2 \pm 0.01$ eV), esto se compara con los resultados obtenidos por Al-Madfaa et al. [109], cuando realizaron pruebas de conductividad en la ceria, tomando diferentes condiciones, reportando cambios similares en la energía de brecha.

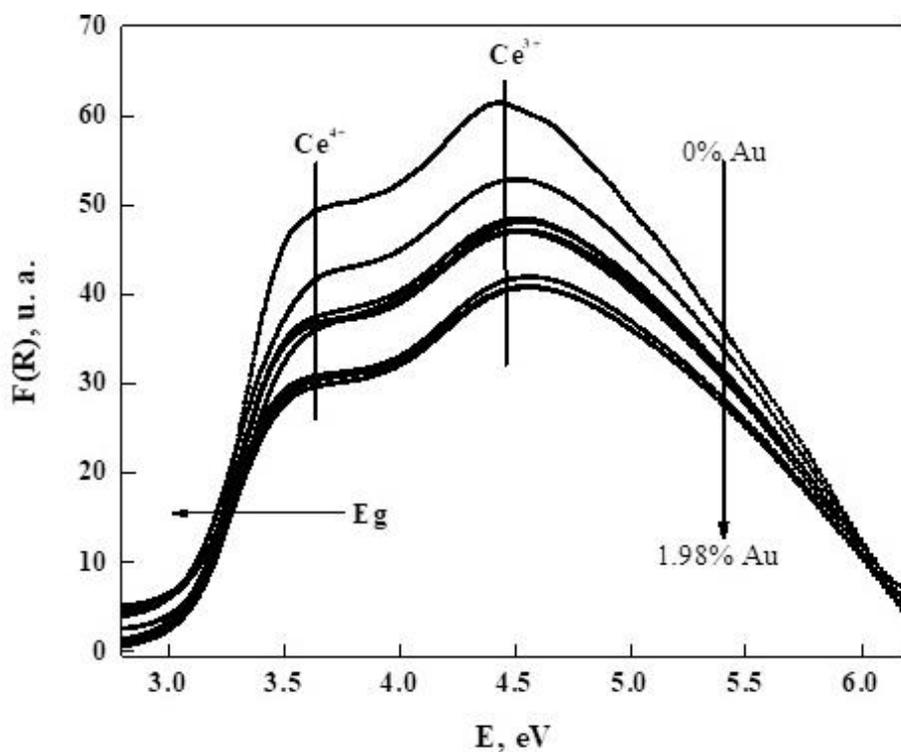


Figura 3.26. Zona de transferencia de carga de los catalizadores de Au/CeO₂.

Además, en nuestro caso a mayor presencia de Au en ceria disminuye la energía, como se muestra en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Relación entre “Band gap” con el contenido de Au.

Muestra	Energía de brecha (Band gap) ± 0.02 , eV
CeO ₂	3.22
Au-24	3.18
Au-48	3.17
Au-74	3.16
Au-98	3.15
Au-124	3.145
Au-148	3.14
Au-174	3.12

Las modificaciones que sufre CeO₂, observadas en DRUV, reflejan parte de lo que se obtuvo en DRX, con el incremento del tamaño de partícula y el aumento en la expansión de la red, ya la reducción de CeO₂ es debido a la presencia de Au, provoca un aumento en

el tamaño de cristal [105]. En la tabla 3.13, se tienen los resultados de la desconvolución de los espectros de UV-Vis de los catalizadores frescos (apéndice 3).

Tabla 3.13. Área ocupada por las señales en el espectro UV-Vis de Au/CeO₂ frescos.

Muestra	Au ^a ± 0.035, u. a.	Ce ^{3+, a} ± 3, u. a.	Ce ^{4+, a} ± 0.6, u. a.
CeO ₂	0	79.234	17.554
Au-24	0.113	64.852	14.127
Au-48	0.250	70.301	13.648
Au-74	0.806	71.798	13.010
Au-98	1.034	73.659	13.009
Au-124	2.860	73.674	9.500
Au-148	4.628	75.796	9.190
Au-174	5.868	78.766	8.640
Au-198	6.482	80.108	6.245

^a Datos obtenidos a través de la desconvolución de los espectros de los catalizadores.

En el tratamiento de estos espectros fue buscando la relación entre las tres bandas que aparecen en los espectros UV-Vis, por lo cual en todos se utilizaron los mismos parámetros usando el programa Peak Fit. (Jandel Scientific Software, Versión 4, 1991-1995). Los resultados muestran que el incremento de Ce³⁺ y el plasmón de superficie con el aumento en la presencia de nanopartículas de Au, infiriendo que la ceria pierde oxígeno provocando que el soporte se reduzca de la siguiente manera [107]:



Para saber si el cambio de estado de oxidación (Au³⁺ → Au⁰) conlleva a la formación de nanopartículas de Au en las muestras, se realizaron experimentos monitoreando la reacción mediante espectroscopia UV-Vis *in situ*, utilizando las mismas condiciones de reacción (masa de catalizador, temperatura, etc).

En la figura 3.27, se muestra la evolución de los espectros con respecto al tiempo del catalizador Au-048. Se puede observar que hay un crecimiento del PS, además, hay un cambio en la energía de brecha de CeO₂ durante la reacción, el cual fue determinado por el

método utiliza por Shina et al. [105]. Esto indica modificaciones en la relación Ce^{4+}/Ce^{3+} , ya que un cambio de azul a rojo en el espectro electromagnético revela una reducción de CeO_2 junto con un incremento en el tamaño de partícula de la ceria [109 - 111] y también aumenta la conductividad eléctrica lo que indica lleva a proponer que la remoción de oxígeno de la muestra es controlada por la difusión y esto provoca que la superficie de la ceria es reducida [108, 112, 113]. Además, la reducción de los cationes de Au puede deberse también a la disminución de la concentración de defectos estructurales (formación de vacancias) en CeO_2 [77, 85, 87, 90, 92, 101, 107, 109 - 111, 114].

En cambio, para el catalizador Au-098 (figura 3.28), aparte del cambio en la energía de brecha, de 3.07 a 2.78 eV, hay un incremento en la intensidad de PS, lo cual puede indicar un aumento en el tamaño de las partículas y como consecuencia una disminución en la concentración de nanopartículas [79, 81, 115], aunque algunos autores mencionan que el crecimiento en el tamaño de partícula se refleja en el espectro UV con el corrimiento de PS a energías menores [87, 88].

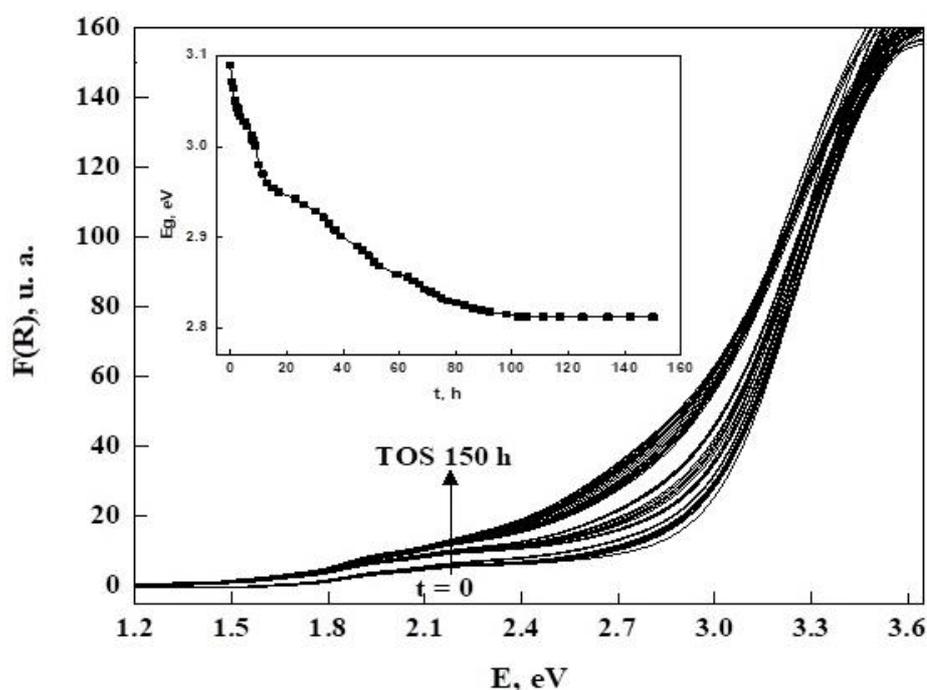


Figura 3.27. Espectros UV-vis *in situ* durante PROX utilizando Au-48 a 80 °C.

Sin embargo, estos estudios están basados en el uso de coloides de Au y no en partículas soportadas y la interacción que tienen con su medio estos materiales, los resultados obtenidos no pueden ser comparados. Estos cambios en los catalizadores reflejan que el proceso de desactivación no solo se debe a las modificaciones que sufren las partículas de Au, sino también el soporte, estas alteraciones son progresivas (figura 3.29) y se llevan a cabo de manera simultánea, demostrando que la pérdida de oxígeno proveniente de la ceria y la formación de nanopartículas de Au en los catalizadores provocan la desactivación de estos. A pesar de que ambos procesos son paralelos, la reducción de Au es más rápida (~ 10 h de reacción) que la reducción de la ceria hasta lograr un valor estable dentro del experimento.

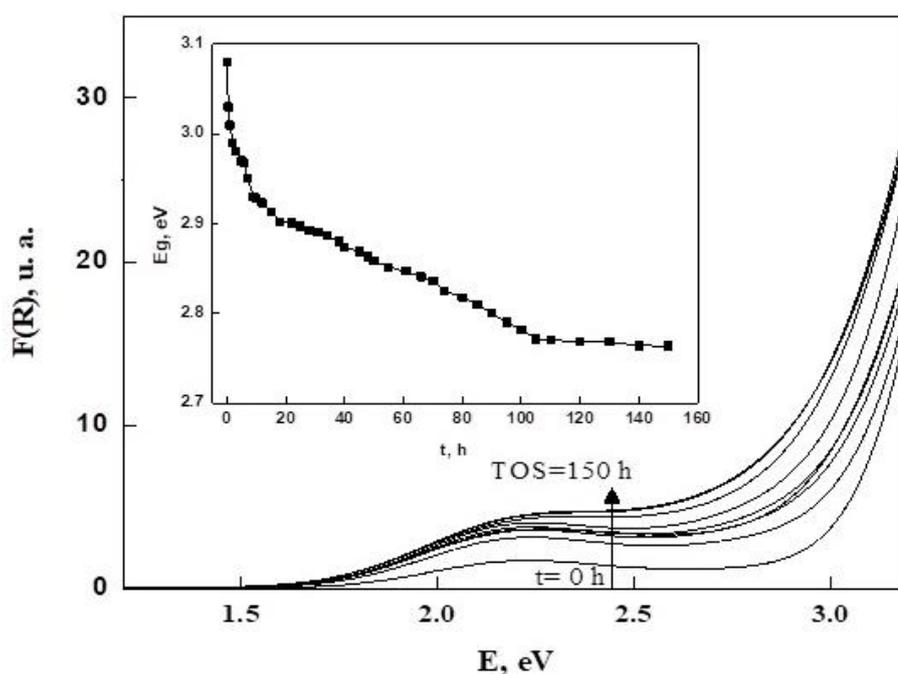


Figura 3.28. Espectros UV-vis *in situ* durante PROX utilizando Au-98 a 80 °C.

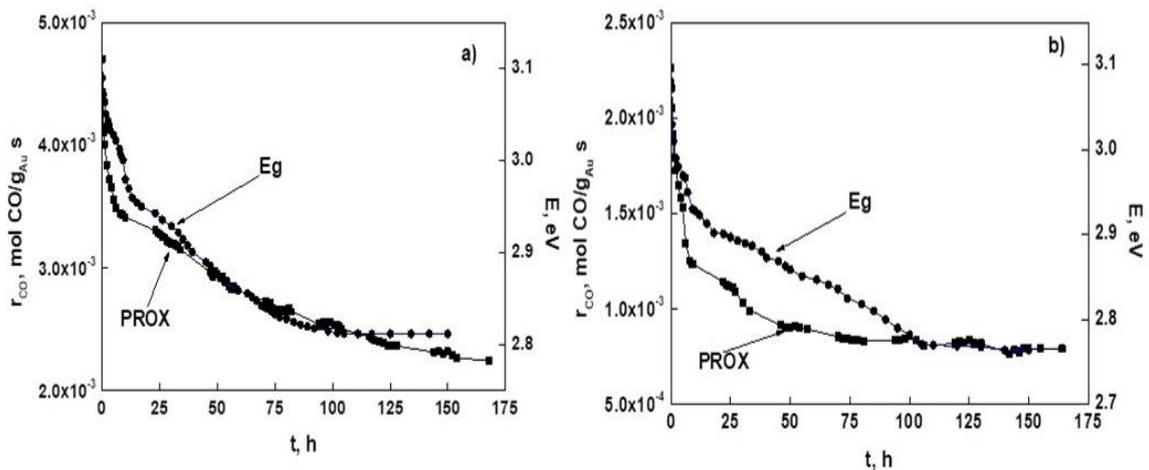


Figura 3.29. Seguimiento del proceso de desactivación utilizando UV-Vis *in situ*. a) Au-48 y b) Au-98.

Esto lleva a comparar entre los patrones de desactivación y el cambio en “band gap” de la ceria, observando que el comportamiento es muy similar entre ambas pruebas. Esta es la primera vez que se utiliza UV-Vis para monitorear en tiempo real el proceso de desactivación, lo cual muestra que dicha técnica es una herramienta útil para observar en detalle todos los cambios que sufre el sistema de reacción y determinar las causas que provocan que los catalizadores pierdan su actividad y de qué forma es posible retrasar este fenómeno. La reducción del soporte debido a la presencia de Au concuerda con lo publicado por Jiménez-Lam et al. [114], quienes demostraron utilizando XANES, que la reducción de Fe_2O_3 es acelerada por la influencia de Au. Como se ha mencionado tanto el soporte y Au son modificados durante la reacción, pero es importante conocer qué efectos provocan cada componente en la reacción, ya que se tienen dos compuestos que puede reducir al soporte y Au, lo que provoca cambios en el comportamiento del catalizador. Tanto CO y O_2 de forma separada (en mezcla con N_2), fueron analizados a la temperatura de reacción, los resultados se muestran en las figuras 3.30 y 3.31. Para descartar un efecto debido a la temperatura sobre los análisis de UV-Vis, también los catalizadores fueron probados a esta temperatura solo en flujo de N_2 . En la figura 3.30 se puede observar que la

temperatura de reacción no tiene un efecto significativo en el PS, aunque hay desplazamiento en la energía de brecha para el catalizador Au-098.

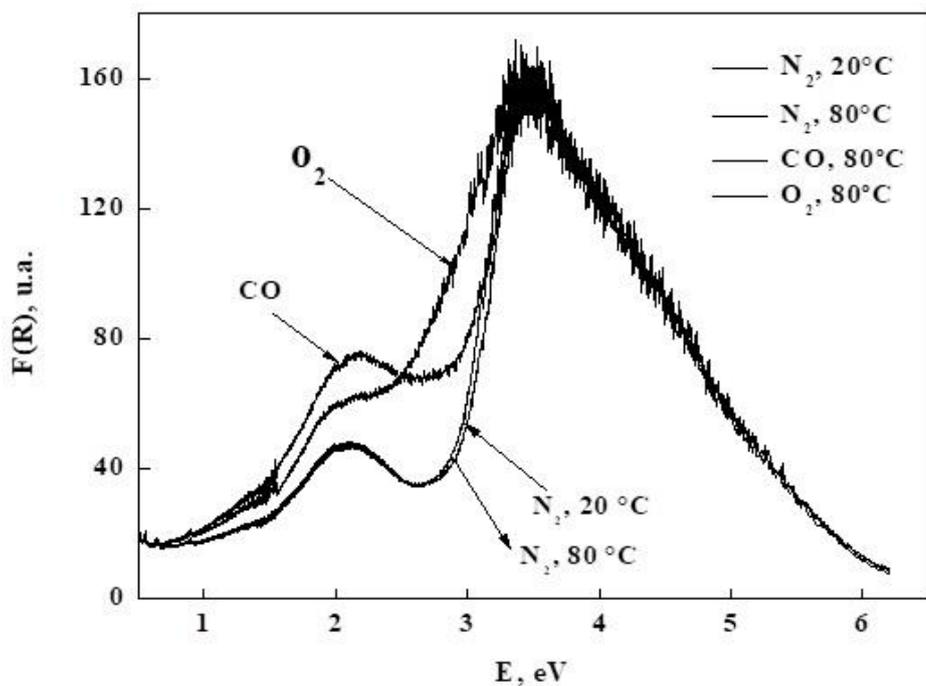


Figura 3.30. Espectro UV-Vis de Au-98, en ambiente oxidante (O₂-N₂) y reductor (CO-N₂).

En cambio, tanto CO como O₂, provocan cambios significativos en el espectro de UV-Vis del catalizador. En el caso de CO reduce al Au debido a que la intensidad de PS aumenta, aunque no hay un cambio significativo en la energía de brecha. Por otro lado, cuando se lleva introduce la mezcla de CO-N₂ y O₂-N₂, la intensidad del PS no crece de la misma manera en presencia de O₂ en comparación con el caso en el que CO está sólo con N₂, en cambio el cambio en la energía de brecha es muy significativo en presencia de O₂ en comparación con la presencia de CO, lo que significa que las especies producen que se reduzcan tanto el soporte como las especies de Au.

En cuanto al catalizador Au-048 (figura 3.31) se puede observar prácticamente el mismo efecto tanto de O₂ como de CO en el catalizador, es decir, que son afectados el PS de superficie principalmente por CO y la energía de brecha por O₂, además de que la

presencia de N_2 no altera los cambios sufridos por el catalizador, aunque ya no esté en presencia de CO u O_2 . Además, en los resultados de TPR se demostró que a medida que aumenta la concentración de Au , el almacenamiento de oxígeno disminuye, esto se debe a que la reducción de la superficie de la ceria es mayor y que el ciclo redox se ha visto modificado (formación de defectos) [107].

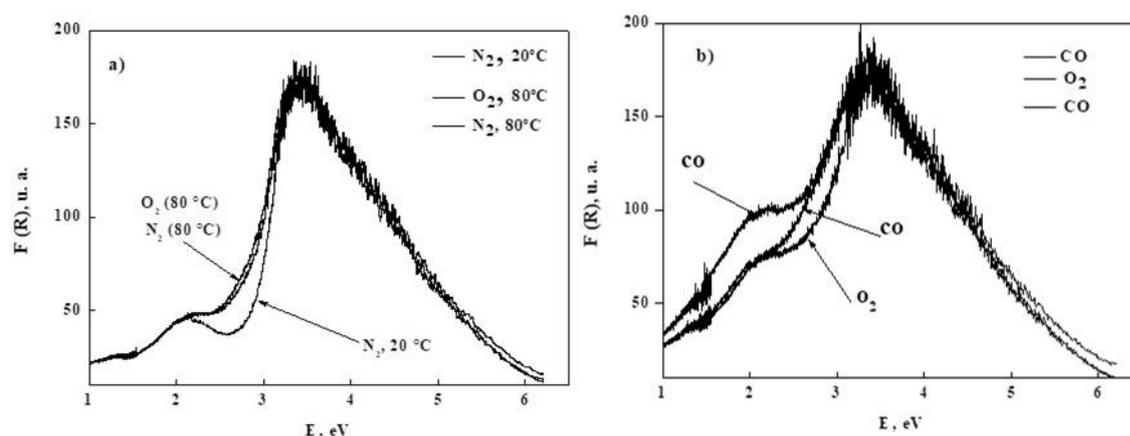


Figura 3.31. Espectro UV-Vis de Au-048, en ambiente: a) oxidante (O_2 - N_2) y b) reductor-oxidante (CO - N_2 - O_2) A $80^\circ C$.

3.6 XANES de catalizadores frescos.

Los espectros de XANES (figura 3.32) muestran tres bandas de absorción relacionadas con diferentes especies de Au , la primera banda, a 11925 eV , es asignada a Au^{3+} , mientras que la segunda y tercera (11945 y 11970 eV , respectivamente), a Au^0 [70, 115, 116, 118]. Como se puede observar en la figura 3.32, para los catalizadores con bajo contenido de Au ($< 1.0\% Au$), la intensidad del primer pico es mayor que la de los otros dos picos, y disminuye a medida que se incrementa el contenido de Au , por lo tanto, la relación entre las especies de Au^{n+}/Au^0 cambia, como se muestra en la tabla 3.14. Estos resultados fueron obtenidos de utilizando la desconvolución de los espectros mediante el uso del programa Peak Fit (Jandel Scientific Software, Versión 4, 1991 - 1995).

Con estos resultados se confirma lo que se mostró en XPS, la relación de especies $\text{Au}^{n+}/\text{Au}^0$ en los catalizadores frescos depende del contenido de Au. Esta dependencia está fuertemente relacionada con las propiedades catalíticas del material en reacciones como la oxidación de CO [24, 25, 118 - 124], ya que, Guzmán et al. [115], demostró que la relación de especie de Au es muy importante en esta reacción.

Tabla 3.14. Relación de especies de Au obtenido por XANES.

Catalizador	$\text{Au}^0(11945)/(\text{Au}^0 + \text{Au}^{n+}) \pm 0.03$	$\text{Au}^0(11970)/(\text{Au}^0 + \text{Au}^{n+}) \pm 0.03$	$\text{Au}^0(11945)/\text{Au}^0(11970) \pm 0.03$
Au-24	0.38	0.53	0.48
Au-48	0.46	0.54	0.52
Au-74	0.48	0.56	0.66
Au124	0.60	0.6	0.79
Au-174	0.63	0.69	0.84

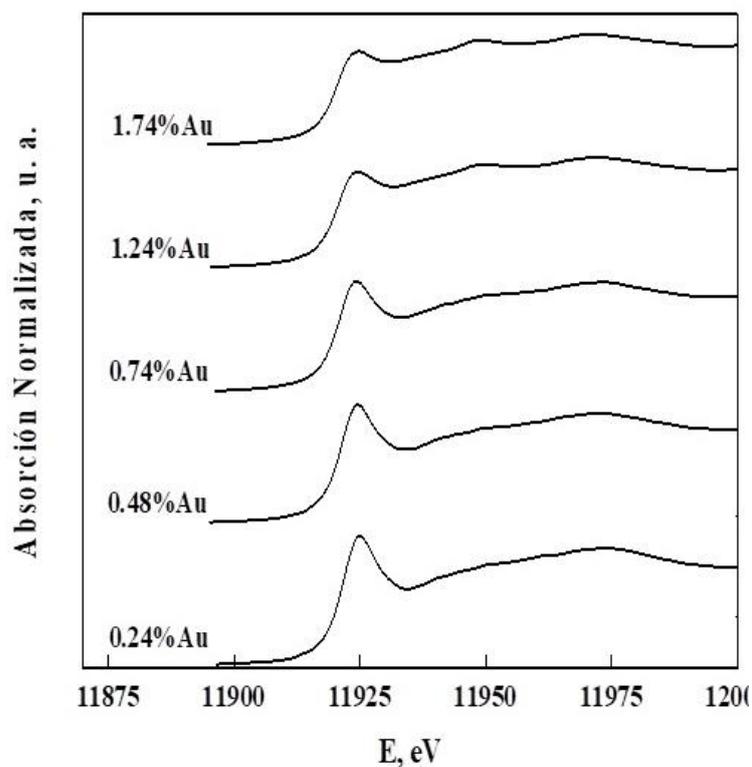


Figura 3.32. Espectros XANES de los catalizadores Au/CeO₂ antes de reacción. Señal a 11925 eV asignada a Au^{n+} ; señales a 11940 y 11970 eV asignada a Au^0 .

Además, de los cambios observados en las propiedades ópticas de los catalizadores, con los estudios de XANES en las muestras después de reacción se puede observar en la figura 3.33, la señal a 11919 eV, asignada a la presencia de Au^{3+} [31, 115, 1118], desaparece en comparación con los catalizadores frescos y además, las dos bandas situadas a 11945 y 11970 eV, las cuales han sido asignadas a Au^0 [35, 115], incrementaron su intensidad. Esto indica que hay pérdida de especies catiónicas debido a reducción del Au y la formación de nuevas nanopartículas, esto confirma lo que se observó en UV-Vis, el cambio de Au^{n+} a Au^0 , está relacionado con el PS.

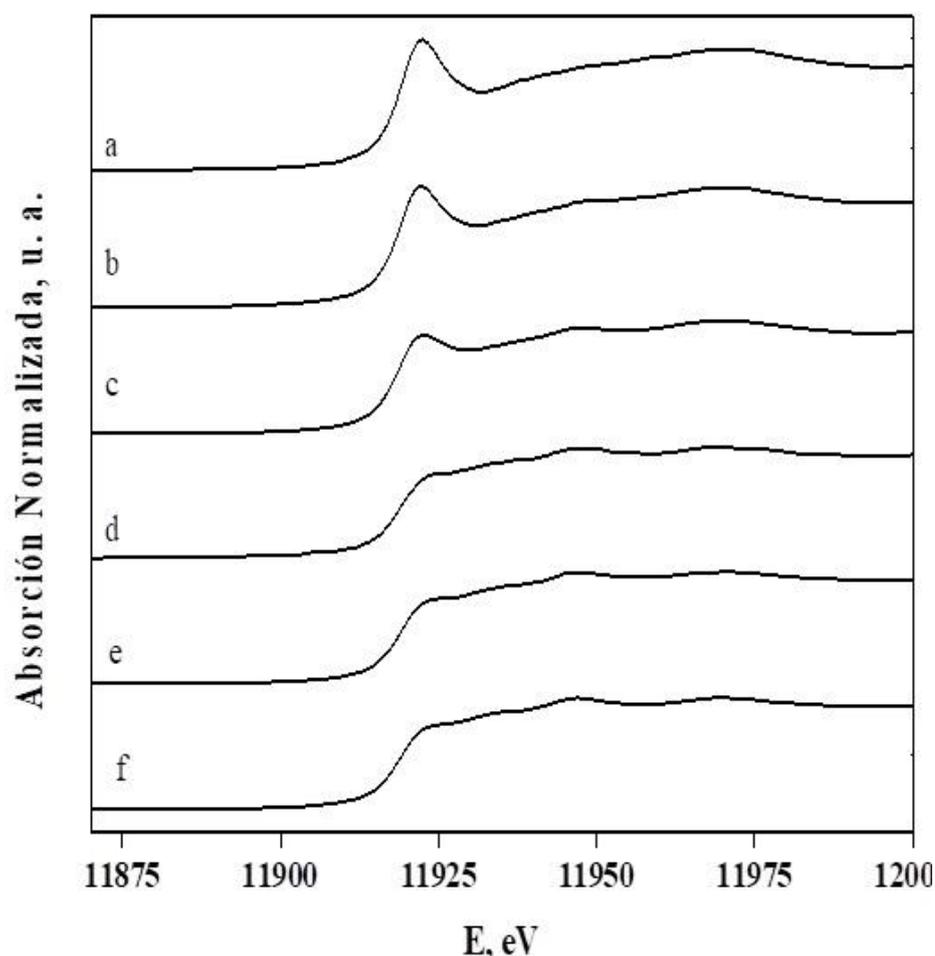


Figura 3.33. Comparación de espectros XANES de Au/CeO₂, frescos y usados en PROX.

a) Au-48, b) Au-98, c) Au-148, d) Au-48 rxn. e) Au-98 rxn, f) Au-148 rxn

En experimentos independientes, la oxidación de CO y PROX *in situ* después de 150 h, fueron analizados por XANES (figura 3.34). La pérdida de estas especies catiónicas de Au en presencia y ausencia de H₂, revela que la participación en el mecanismo de desactivación de H₂, no es significativa a comparación con la aportación que tiene la

presencia de CO de la mezcla de reacción. En los estudios de XANES se observó que H₂ en la reacción no participa en la reducción de Au, esto debido a que Au tiene mayor afinidad hacia CO [26], por lo cual su efecto tiene mayor relevancia en comparación al provocado por H₂ en PROX. Las propiedades ópticas y estructurales de CeO₂ son alteradas de tal forma que los catalizadores presentan cambios con respecto al ciclo redox el cual no es favorecido cuando la ceria tiene una gran presencia de Au.

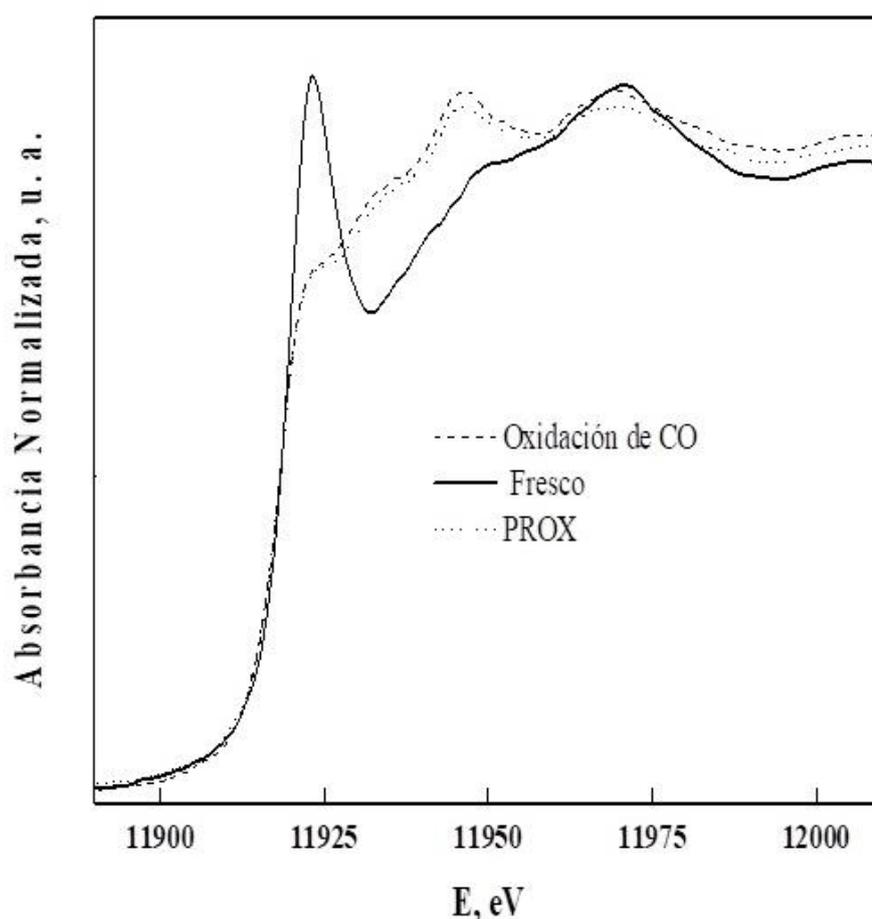


Figura 3.34. Espectros XANES de Au-48 utilizado en diferentes reacciones.

3.7 HR-TEM de los catalizadores de Au.

Las imágenes de HR-TEM de las muestras después de reacción (figura 3.35) indican que las partículas de Au se sinterizan a pesar de que se trabaja a baja temperatura, provocando en la muestra un aumento en el tamaño de partícula en comparación con las muestras frescas. El catalizador Au-48 presenta un crecimiento en las partículas de Au, de 3.46 a 8.2

± 0.01 nm (140 %), Au-98 tiene un aumento de 6.88 a 12.1 ± 0.01 nm (75 %) y Au-124 tiene un aumento de 10.2 a 28.62 ± 0.01 nm (180 %). Cabe notar que este proceso se lleva a cabo a temperatura inusual [111, 114, 122].

Se sabe que el proceso de sinterizado no es espontáneo, sino que se presenta de manera gradual, se concluye que durante el tiempo de reacción las nanopartículas que se estén formando junto las que ya existían en los catalizadores migran de tal manera que se forman aglomerados formando partículas de mayor tamaño. Esta modificación presente en la morfología de la partícula de Au también tiene cambios en los centros activos del en el soporte, provocando una disminución durante el tiempo de reacción.

Con base en a los resultados podemos concluir que el mecanismo más adecuado la oxidación de CO en presencia de H₂ es el propuesto por Bond y Thompson [23], siendo que H₂ funciona como un promotor en el encendido de la reacción [13, 28]. En este modelo propone que la presencia de Au provoca la movilidad del oxígeno de la superficie de CeO₂ de tal manera que éste reaccione con el CO adsorbido en los cationes y/o partículas metálicas de Au. Luego, el oxígeno que proviene de la mezcla de reacción se adsorbe en el soporte funcionando como restaurador del ciclo redox de CeO₂.

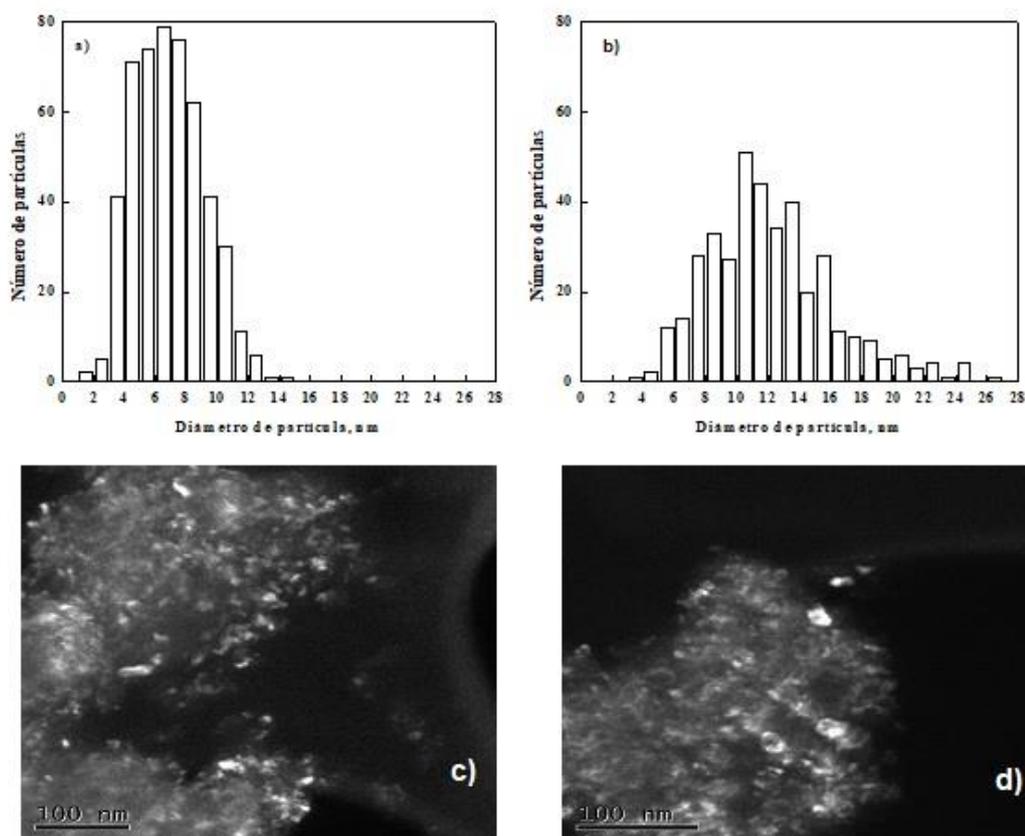


Figura 3.35. Distribución del diámetro de partícula en el catalizador Au-98: a) fresco, b) usado en PROX. Imágenes en TEM de Au (100 nm): c) fresco y d) usado en PROX.

Capítulo 4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que las propiedades estructurales y espectroscópicas tienen una fuerte dependencia con el Au presente en los catalizadores y esta relación con el contenido de Au, lo cual se refleja en la actividad y estabilidad de los catalizadores. Estas diferencias están también ligadas con los cambios presentados en el soporte que presentan diferentes características texturales, espectroscópicas, etc., siendo el mejor candidato CeO_2 , el cual presentó mejor actividad en comparación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y los materiales basados en HMS.

Los resultados de UV-Vis en los catalizadores frescos muestran que los cambios en la transición electrónica de los catalizadores están asociados a las nanopartículas de Au

soportadas, a través del incremento en el plasmón de superficie relacionado con las nanopartículas de Au, junto con el cambio en la energía de brecha, al disminuir la energía en los catalizadores se tiene una mayor capacidad de transportar electrones, conduciendo a una reducción en la ceria. Esto indica que el mecanismo redox involucrado en la reacción proporciona oxígeno al sistema. Los experimentos llevados a cabo *in situ* en UV-Vis, presentan cambios tanto en la transición electrónica asignada a la presencia de nanopartículas de Au y la energía de brecha de la ceria, con forme el tiempo de reacción transcurre. Estos cambios indica que hay la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} y Au^0/Au^{n+} de cada catalizador cambia lo que conduce a que la actividad disminuya.

La presencia de Au^0 es corroborado por XANES, además, se muestra que también hay presencia de cationes de Au catiónico, de tal forma que la distribución de estas especies de manera cualitativa depende de la cantidad de Au presente, de tal forma que hay una gran cantidad de Au catiónico en los catalizadores con contenidos de Au > 1% en peso de Au. En cambio, en los catalizadores con mayor cantidad de Au (< 1% en peso), se observa mayor cantidad de Au metálico, y se aprecia que la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} disminuye a medida que aumentan los cúmulos de Au. Además, del aumento de la presencia del Au catiónico, también se tiene sinterizado, provocando que los sitios de Au disminuyan conforme el tiempo de reacción aumente.

Los resultados XANES y XPS, confirman lo que se observó en UV-Vis con respecto a los cambios en la relación de las especies de Au, y los cambios que sufre el soporte por la presencia de Au metálico. A partir de los espectros XANES en diferentes reacciones, oxidación de CO y PROX, se encontró que Au catiónico se reduce a Au metálico de la misma manera, esto nos sugiere que el H_2 no es el causante de la pérdida de especies catiónicas de Au y consecuentemente no interviene significativamente en el mecanismo de desactivación, solo actúa como activador de la reacción y el CO es el

causante de la reducción de las especies catiónicas de Au y de la superficie de CeO₂. Además, los estudios UV-Vis *in situ* para los diferentes componentes (CO, N₂, y O₂) mostraron que cada componente actúa en diferentes sitios de los catalizadores (Au, soporte) provocando de manera simultánea modificaciones, las cuales también participan en la desactivación del sistema catalítico.

Finalmente podemos concluir que los cambios que sufren los catalizadores en el tiempo de reacción son simultáneos y progresivos, por lo cual la desactivación no sólo depende de un factor o mecanismo, sino involucra un proceso más complejo donde se tienen que tomar en cuenta los cambios estructurales y en las especies que se encuentran en el soporte y Au. Además, se utilizó y demostró que la espectroscopía UV-Vis *in situ* es una herramienta muy útil y sencilla de utilizar para visualizar estos cambios en tiempo real. En este trabajo se ha demostrado la utilidad que tiene la espectroscopía de UV-Visible *in situ* para las pruebas de estabilidad, ya que permite estudiar los cambios que sufren el soporte y el Au, para tener una mejor idea del mecanismo de desactivación que presenta los catalizadores en la PROX. Por lo tanto, esta técnica resultaría muy útil para otro tipo de sistemas catalíticos (diferente soporte y metal) y otras reacciones además de la PROX, dando una gran diversidad de usos, ser parte de una serie de técnicas espectroscopias necesarias para llevar a cabo un estudio catalítico completo.

Bibliografía

1. Luengnaruemitchai A., Osuwan S., Gulari E., *International Journal of Hydrogen Energy* (2004), **29**, 429.
2. Ogden J. M., *Physics Today* (2002), **55(4)**, 69.
3. Steyn J., Patrick G., Scurrrell M. S., Hildebrandt D., Raphulu M. C., van der Lingen E., *Catalysis Today* (2007), **122**, 254.
4. Jacobs G., Williams L., Graham U., Sparks D., Davis B. H., *Journal Physics Chemistry B* (2003), **107**, 10398.
5. Cabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V., *Physics Today* (2004), 39
6. Choudhary T.V, Goodman D.W, *Catalysis Today* (2002), **77**, 65-78.
7. Chang L. H, Sasirekha N., Chen Y. W., Wang W. J., *Industrial Engineering Chemistry Research* (2006), **45**, 4927.
8. Brown M. L., Jr, Green A. W., Cohn G., Andersen H., *Industrial and Engineering Chemistry* (1960), **52**, 841.
9. Sedmak G., Hočevár S., Levec J., *Journal of Catalysis* (2003), **213**, 135.
10. Yu W. Y., Lee W. S., Yang C. P., Wan B. Z., *Journal Chinese Institute of Chem. Eng.* (2007), **38**, 151.
11. Teschner D., Wootch A., Pozdnyakova O., Saber H., Knop-Gericke A., Schögl R., *Reaction Kinetics Catalysis Letters* (2006), **87**, 235.
12. García F., Li W, Wolf E. E., *Catalysis Letters* (2003), **91**, 235.
13. Hernández Maldonado J. A., “*Oxidación Preferencial de CO con catalizadores de Au/CeO₂*”, *Tesis de Maestría (Ingeniería Química)*, 2006, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.
14. Shanghong Z., Kewei L., Lu Z., Bin Q., Tianjia C., Yueling Y., Haiquan S., *Journal of Power Sources* (2014), **261**, 46.

-
15. Shanghong Z., Yan W., Suping D., Jesper J.H.B. S., Elena B., Lu Zhang, Bert M. W., Haiquan S., *Journal of Power Sources* (2014), 256, 301.
 16. Bion N., Epron F., Moreno M., Mariño F., Duprez D., *Topics in Catalysis* (2008), **51**, 76.
 17. Schubert M. M., Plzak V., Garche J., Behm R. J., *Catalysis Letters* (2001), **76**, 143.
 18. Landon P., Ferguson J., Solsona B. E., Garcia T., Al-Sayari S., Carley A. F., Herzing A. A., Kiely C. J., Makkee M., Moujin J. A., Overweg A., Golunski S. E., Hutchings G. J., *Journal Material Chemistry* (2006), **16**, 199.
 19. Raskó J., Kiss J., *Reaction Kinetics Catalysis Letters* (2007), **90**, 389.
 20. Schubert M. M., Kahlich M. J., Feldmeyer G., Hüttner M., Hackenberg S., Gasteiger H. A., Behm R. J., *Physics Chemistry Chemistry Physics* (2001), **3**, 1123.
 21. Bond G., Thompson D. T., Louis C., *Catalysis by Gold* (2006), Imperial College Press.
 22. Liu Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos, *Catalysis Today* (2004), **93-95**, 241.
 23. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., *Chemistry Letters* (1987), 405.
 24. Bond G., *Gold Bulletin* (2001), **34** (4), 117.
 25. Hernández J. A., Gómez S., Pawelec B., Zapeda T. A., *Applied Catalysis B: Environmental* (2009), **89**, 128-136.
 26. Kandai S., Gokhale A. A., Grabow L. C., Dumesic J. A., Mavrikakis M., *Catalysis Letters* (2004), **93**, 93.
 27. Qingquan L., Botao Q., Yanqiang H., Lin L., Jian L., Xiao Y. L., Aiqin W., Wen-Cui L., Tao Z., *Chem. Commun.* (2014), **50**, 2721.
 28. Santos M. J., da Silva L. J. F., Bion N., Epron F., de Freitas S. T., Guimarães M. C., Assaf J. M., Rangel M. C., *Catalysis Today* (2014), **228**, 40.
 29. Kipnis M., Volnina E., *Applied Catalysis B: Environmental* (2011), **103**, 39

-
30. Moreno M., Baronetti G. T., Laborde M. A., Mariño F. J., *International Journal of Hydrogen Energy* (2008), **33**, 3538.
31. Landon P., Ferguson J., Solsona B. E., Garcia T., Carley A. F., Herzing A. A., Kiely C. J., Golunski S. E., Hutchings G. J., *Chemistry Communications* (2005), 3385.
32. Hutching G. J., Hall M. S., Carley A. F., Landon P., Solsona B. E., Kiely C. J., Herzing A., Makke M., Moulijn J. A., Overweg A., Fierro-González J. C., Guzmán J., Gates B. C., *Journal of Catalysis* (2006), **242**, 71.
33. Deng W., De Jesús J., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M., *Applied Catalysis A: General* (2005), **291**, 126.
34. Arena F., Famulari P., Trunfio G., Bonura G., Frusteri F., Spadaro L., *Applied Catalysis B: Environmental* (2006), **66**, 81.
35. Avgoupoulos G., Ioannides T., Idakiev V., *Applied Catalysis B: Environmental* (2003), **244**, 155.
36. Kipnis M., *Applied Catalysis B: Environmental* (2014), **152–153**, 38.
37. Zeng S., Zhang W., Sliwa M., Su H., *Int. J. Hydrogen Energy* (2013), **38**, 3597.
38. Laguna O.H., Hernandez W.Y., Arzamendi G., Gandia L.M., Centeno M.A., Odriozola J.A., *Fuel* (2014), **118**, 176.
39. Gamarra D., Lopez Camara A., Monte M., Rasmussen S. B., Chinchilla L. E., Hungria A. B., Munuera G., Gyorffy N., Schay Z., Cortes Corberan V., Conesa J. C., Martinez-Arias A., *Applied Catalysis B: Environmental* (2013), **130–131**, 224.
40. Li D., Zhu Y., Wang H., Ding Y., *SCIENTIFIC REPORTS* (2013), **3**, 3015.
41. Wang L. C., Huang X. S., Liu Q., Liu Y. M., Cao Y., He H. Y., Fan K. N., Zhuang J. H., *Journal of Catalysis* (2008), **259**, 66.
42. Schubert M. M., Venugopal A., Kahlich M. J., Plzak V., Behm R. J., *Journal of Catalysis* (2004), **222**, 32.

-
43. Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tobakova T., Ilieva L., Iadakiev V., *Catalysis Today* (2002), **75**, 169.
44. Denkwitz Y., Schumacher B., Kučerová G., Behm R. J., *Journal of Catalysis* (2009), **267**, 78.
45. Wang H., Zhu H., Qin Z., Wang G., Liang F., Wang J., *Catalysis Communications* (2008), **9**, 1487.
46. Wang H., Zhu H., Qin Z., Wang G., Liang F., Wang J., *Journal of Catalysis* (2008), **264**, 154.
47. Hammer N., Mathisen K., Zscherpe T., De Cheng, Ronning M., *Topics Catalysis* (2011), **52**, 922
48. Li X., Soon Fang S. S., Teo J., Lim Foo Y., Borgna A., Li M., Zhong Z., *ACS Catalysis* (2012), **2**, 360
49. Zepeda T. A., Halachev T., Pawelec B., Nava R., Klimova T., Fuentes G. A., Fierro J. L. G., *Chem Mater* (2005), **17**, 4062.
50. Krege C. T., Leonowich M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature* (1992), **359**, 710.
51. Zwijnenburg A., Saleh M., Makkee M., Moulijn J. A., *Catalysis Today* (2002), **72**, 29.
52. Oh H. S., Yang J. M., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung H. H., Kung M. C., *Journal of Catalysis* (2002), **210**, 375.
53. Gregg S. J., Sing K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity* (1982), Estados Unidos. Capítulo 1 y 2. 2a edición.
54. Barret E. P., Joyner L. J., Halenda P. P., *Journal American Chemistry Society* (1951), **73**, 373.

-
55. Ertl G., Knozinger H., Wei H., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VHC, Federal República de Alemania (1997).
56. Zepeda T. A., Martinez-Hernandez A., Guil-Lopez R., Pawelec B., *Appl. Catal. B: Environmental* (2010), **100**, 450.
57. Khodakov A. Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Villain F. J., *Phys. Chem. B* (2001), **105**, 9805.
58. Mokaia R., Jones W. J., *Catalysis* (1997), **172**, 211.
59. Gac W., Gawronek J., Wójcik G., Kepinki K., *Adsorption* (2008), **14**, 247.
60. Li R., Yabe S., Yamashita M., Momose S., Yoshida S., Yin S., Sato T., *Mater. Chem. Phys.* (2002), **75**, 39.
61. Luo K., Clair T. P. S., Lai X., Goodman D. W., *J. Phys. Chem. B* (2000), **104**, 3050
62. Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Lu P., Akita T., Ichikawa M., *Langmuir* (2001), **17**, 5678.
63. Seah M. P., Smith G. C., Anthony M. T., *Surf. Interface Anal.* (1990), **15**, 293.
64. Nyarady S. A., Sievers R. E., *J. Am. Chem. Soc.* (1985), **107**, 3726.
65. Haruta M., Yamada N., Kobatashi T., Iijima S., *J. Catal.* (1989), **115**, 301.
66. Kalich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., *Journal of Catalysis* (1997), **171**, 93.
67. Trovarelli A., *Catalysis Review: Science Engineering* (1999), **38**, 439.
68. Fu Q., Deng W., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M., *Applied Catalysis B: Environmental* (2005), **56**, 57.
69. Carretin S., Concepción P., Corma A., Nieto J. M., Puentes V. F., *Angewandte Chemie International Ed.* (2004), **43**, 2538.
70. Wu L., Wiesmann H. J., Moodenbaugh A. R., Klie R. F., Zhu Y., Welch D. O., Suenaga M., *Physical Review B* (2004), **69**, 125415.

-
71. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Catalysis Today* (1998), **41**, 207.
 72. Charifi Z., Bouarissa N., *Physics Letters A* (1997), **234**, 493
 73. Rodríguez J. A., *Catalysis Today* (2011), **60**, 3.
 74. Rao G. R., *Bull. Material Science* (1999), **22**, 89
 75. Sandoval A., Gómez-Cortés A., Zenella R., Díaz G., Saniger J. M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2007), **278**, 200
 76. Stan M., Zhu Y. T., Jiang H., Butt D. P., *Journal of Applied Physics* (2004), **95**, 3358
 77. Deng W., Carpenter C., Yi N., Flytzani-Stephanopoulos M., *Topics in Catalysis* (2007), **44**, 199.
 78. Liotta L. F., Di Carlo G., Pantaleo G., Venezia A. M., *Catalysis Today* (2010), **158**, 58.
 79. Xu J., Li P., Song X., Qi Z., Yu J., Yuan W., Han Y. F., *Industrial Engineering Chemistry Research* (2010), **49**, 4149.
 80. Wang L. C., Huang X. S., Liu Q., Liu Y. M., Cao Y., He Y. H., Fan K. N., Zhuang J. H., *Journal of Catalysis* (2008), **259**, 66.
 81. Tu Y. B., Luo J. Y., Meng M., Wang G., He J. J., *International Journal of Hydrogen Energy* (2009), **34**, 3743.
 82. Ying F, Wang ., Au C. T., Lai S. Y., *Gold Bulletin* (2010), **43**, 241.
 83. . Chen H. I., Chang H. Y., *Solid State Communications* (2005), **133**, 593.
 84. Weststrate C. J., Resta A., Westertröm R., Lundgren E., Mikkelsen A., Andersen J. N., *J. Phys. Chem.* (2008), 112, 6900.
 85. Veith G. M., Lupini A. R., Pennycook S. J., Ownby G. W., Dudney N. J., *Journal of Catalysis* (2005), **231**, 151.

-
86. Hernández J. A., Gómez S. A., Zepeda T. A., Fuentes G. A., *Structural Changes in Au_(x)/CeO₂ during CO PROX deactivation (2014), in revision.*
87. Kreibig U., Genzel L., *Surface Science (1985)*, **156**, 678.
88. Petryskov A. N., Lunin V. V., Kharlanov A. N., Bogdonchikova N. E., Tuzovshaya I. V., *Eur. Phys. J. D (2003)*, **24**, 307.
89. Link S., El-Sayed M. A., *Journal Physics Chemistry B (1999)*, **103**, 4212
90. El-Sayed M. A., *Annu. Rev. Phys. Chem (2003)*, **54**, 331.
91. El-Brolossy T. A., Abdallah T., Mohamed M. B., Abdallah S., Easawi K., Negm S., Talaat H., *Europe Physics Journal Special Topics (2008)*, **153**, 361.
92. Antonov L., Nedeltcheva D., *Chemistry Society Revision (2000)*, **29**, 217
93. Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., *Catal. Today (1999)*, **49**, 441.
94. Narayanam R., Tabor C., El-Sayed M., *Topics in Catalysis (2008)*, **48**, 60.
95. Hsieh K. C., Chen H. L., Wan D. H., Shieh J., *Journal Physics (2008)*.
96. Eustis S., Hsu H. Y., El-Sayed M., *Journal Physical Chemistry B (2005)*, **109**, 4811.
97. Centeno M. A., Portales C., Carrizosa I., Odriozola A., *Catalysis Letters (2005)*, **102**, 289.
98. Maaza M., Nemraoui O., Sella Beye A. C., *Gold Bulletin (2005)*, **38**, 100.
99. El-Sayed M. A., *Accounts of Chemical research (2001)*, **34**, 257.
100. Bensalem A., Muller J.C., Bozon Verduraz F., *Journal Chemistry Society Faraday Trans. (1992)* **88**, 153.
101. Rao G. R., Sahu H. R., *Proc. Indian Academic Science (Chemistry Science) (2001)*, **113**, 651.
102. Zhang Y. W., Si R., Liao C. S., Yan C. H., Xiao C. X., Kou Y., *Journal. Physics Chemistry B (2003)*, **107**, 10159.
103. Wang Z., Quan Z., Lin J., *Inorganic Chemistry (2007)*, **46**, 5237.

-
104. Ho C., Yu J. C., Kwong T., Mak A. C., Lai S., *Chemistry Material* (2005), **17**, 4514.
105. Brayer R., Ciuparu D., da Cruz M., Fiévet-Vincent F., Bozon-Verduraz F., *Catalysis Today* (2000), **57**, 261.
106. Zhou Z., Kooi S., Flytzani-Stephanopolous M., Saltsburg H., *Advanced Functional Materials* (2008), **18**, 2801.
107. Brois V., Lützenkirchen-Hecht D., Villain F., Fonda E., Belin S., Griesebock B., Frahm R., *Journal Physics Chemistry A* (2005), **109**, 320.
108. Sinha A. K., Suzuki K., *Journal Physics Chemistry B* (2005), **109**, 1708.
109. Al-Madfaa H. A., Khader M. M., *Materials Chemistry and Physics* (2004), **86**, 180
110. Liu Z-P., Jenkins S. J., King D. A., *Physical Review Letters* (2005), **94**, 196102.
111. Hernández Alonso M. D., Hungría A. B., Martínez Arias A., Corona J. M., Conesa J. C., Soria J., Fernández García M., *Physics Chemistry Chemistry Physics* (2004), **6**, 5524.
112. Aguilar Guerrero V., Gates B. C., *Chemistry Communications* (2007), 3210.
113. Akita T., Tanaka K., Kohyama M., Haruta M., *Catalysis Today* (2007), **122**, 233.
114. Jiménez-Lam S., Cárdenas-Galindo M. G., Handy B. E., Gómez S. A., Fuentes G. A., Fierro-González, *J. Phys. Chem. C* (2011), **106(31)**, 7659.
115. Guzmán J., Gates B. C., *Journal American Chemistry Society* (2004), **126**, 2672.
116. Fierro González J. C., Gates B. C., *Journal Physics Chemistry. B* (2004), **108**, 16999.
117. Reddy B. M., Khan A., *Catal. Surveys from Asia* (2005), **9**, 155.
118. Cargnello M., Gentilini C., Montini T., Fonda E., Mehraeen S., Chi M., Herrera-Collado M., Browning N. D., Polizzi S., Pasquato L. Fornasiero P., *Chemistry of Material* (2010), **22**, 4335.
119. Veith G. M., Lupini A. R., Rashkeev S., Pennycook D. J., Mullins D. R., Schwartz V., Bridges C. A., Dudney N. J., *Journal of Catalysis* (2009), **262**, 92.

-
120. Guzmán J. Carretin S. Corma A., *Journal of the American Chemistry Society* (2005), **127**, 3286.
121. Deng W, Carpenter C., Yi N., Flytzani-Stephanopoulos M., *Topics in Catalysis* (2007), **44**, 199.
122. McBride J. R., Hass K. C., Poindexter B. D., Weber W. H., *Journal Applied Physics* (1994), **76**, 2435.
123. Octave Levespiel, *Ingenieria de las reacciones químicas*, 3ª edición, Ed. Limusa Wiley (2009), Nueva York, Estados Unidos. Capítulo 21, páginas. 474 – 495.
124. Fuentes G. A., *Applied Catalysis* (1985), **15**, 33.
125. Hori C. E., Parmana H., Simon N. K. Y., Brenner A., More K., Rahmoeller K. M., Belton D., *Applied Catalysis B: Environmental* (1998), **16**, 105.
126. Gabor A. Somorjai, *Introduction to surface Chemistry and Catalysis*. Ed Wiley (1994), Capítulo 1, páginas 10 – 30.

Apéndices

Apéndice 1. Modelos de la actividad y desactivación de los catalizadores de Au/CeO₂

El comportamiento de un reactor puede simularse utilizando las siguientes ecuaciones. Suponiendo un reactor de lecho empacado tenemos que la ecuación de diseño es [123]:

$$\frac{W}{F_{CO}} = \frac{X_{CO}}{-r_{CO}}$$

donde W es el peso del catalizador (g_{cat}), F_{co} es el flujo molar de CO (mol/s), r_{co} es la velocidad de reacción (moles de CO reaccionados/(g catalizador s)) y X_{co} es la conversión de CO. Para el caso de la reacción de oxidación de O₂ en el reactor de lecho empacado, tenemos que la velocidad de reacción puede estar dada de forma similar por:

$$\frac{W}{F_{O_2}} = \frac{X_{O_2}}{-r_{O_2}}$$

En el caso de la desactivación, debemos incluir este proceso en la velocidad de reacción. Utilizando las ecuaciones de un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) y una reacción de primer orden [123]:

$$\frac{W}{F_{co}} = \frac{X_{CO}}{-r_{CO}} = \frac{X_{CO}}{k[CO]a}$$

donde **a** representa el parámetro de desactivación. La ecuación quede de la siguiente manera:

$$\frac{W}{F_{co}} = \frac{X_{CO}}{k[CO]^0 a(1 - X_{CO})}$$
$$\frac{X_{CO}}{(1 - X_{CO})} = \frac{Wk}{Q_0} a$$

donde Q₀, es el flujo volumétrico de CO. Tomando la consideración de la conversión en estado estacionario propuesta por Fuentes et al. [124] y una desactivación, que se lleva a cabo en un sitio:

$$-\frac{da}{dt} = k_d(a - a_s)^2$$

Donde a_s es la actividad cuando llega a un estado estacionario. Tomando como condición inicial la siguiente:

$$a = 1 \quad t = 0$$

Resolviendo la ecuación tenemos que:

$$a = \frac{1 + a_s(1 - a_s)k_d t}{1 + (1 - a_s)k_d t}$$

Al sustituir esta ecuación en la del RCTA

$$\frac{X_{CO}}{1 - X_{CO}} = \frac{W}{F_{CO}^0} k * \left(\frac{1 + a_s(1 - a_s)k_d t}{1 + (1 - a_s)k_d t} \right)$$

Considerando la propuesta de Fuentes et al. [124], tenemos que:

$$a \xrightarrow{t} \frac{X_{es}}{1 - X_{es}}$$

Tabla A.1. Valores obtenidos de la simulación de las curvas de desactivación.

Muestra	$k \pm 0.1, \text{ m}^3/\text{g h}$	$k_d \pm 0.003, \text{ h}^{-1}$	a_s	X_{es}
Au-48	25.28	0.9159	$2.1 \cdot 10^{-13}$	$2.1 \cdot 10^{-13}$
Au-98	19.39	0.0550	0.2518	0.201
Au-124	7.73	0.0462	0.0329	0.032

En donde $X_{es,i}$ corresponde a la conversión estacionaria para este proceso.

Apéndice 2. Cálculo del oxígeno teórico en CeO₂.

Para realizar este cálculo se utiliza la siguiente expresión [125]:

$$\text{Oxígeno disponible} = \frac{X_{Ce} S_a * 10^6}{a^2 N_A}$$

Donde:

X_{Ce} = Fracción mol de CeO₂

S_a = Área superficial, m²/g

a = parámetro de red, m

N_A = Numero de Avogadro, 6.022*10²³ átomos/mol

Apéndice 3. Desconvolución de los Espectros UV-Vis de los Catalizadores de Au/CeO₂ frescos.

Las áreas de los picos fueron calculadas con los espectros obtenidos de la sección 3.2, utilizando curvas de Gaussianas/Lorentz, con un $r^2 = 0.99995$. A continuación, se presentan algunos de la desconvolución de los espectros.

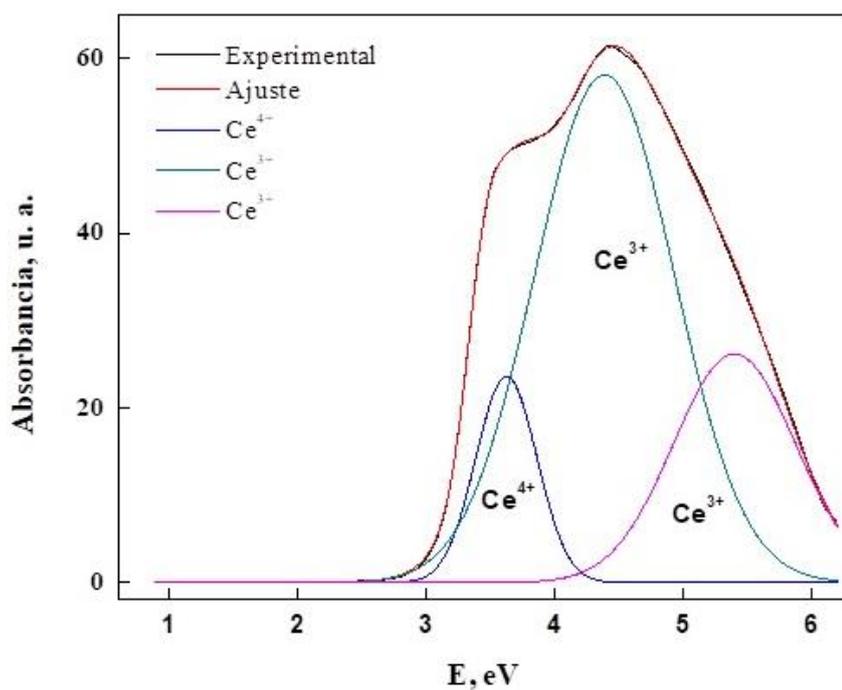


Figura A3.1. Espectro de CeO₂, fresco.

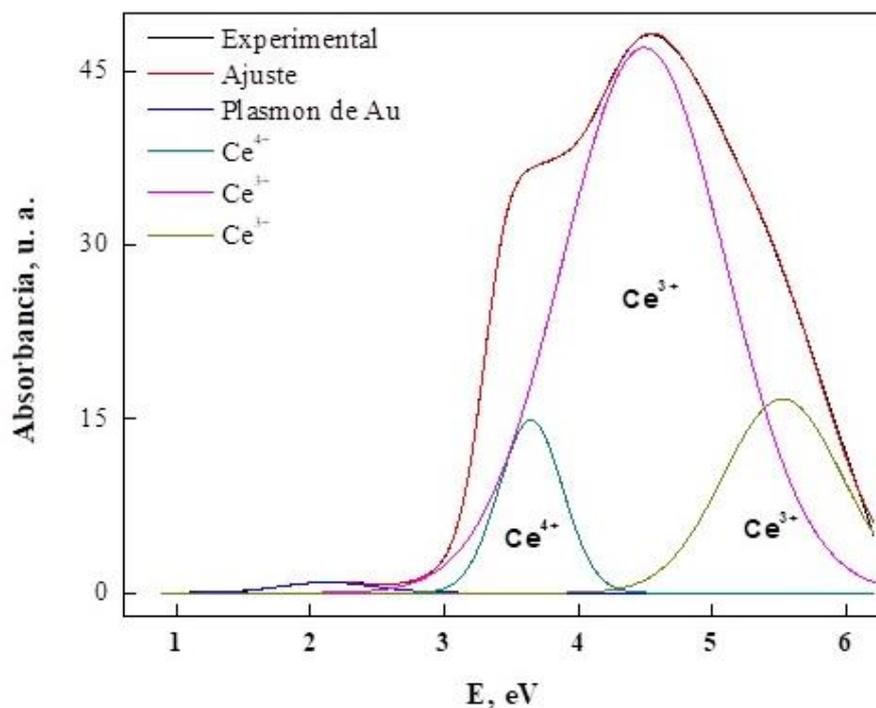


Figura A3.2. Espectro de Au-48, fresco.

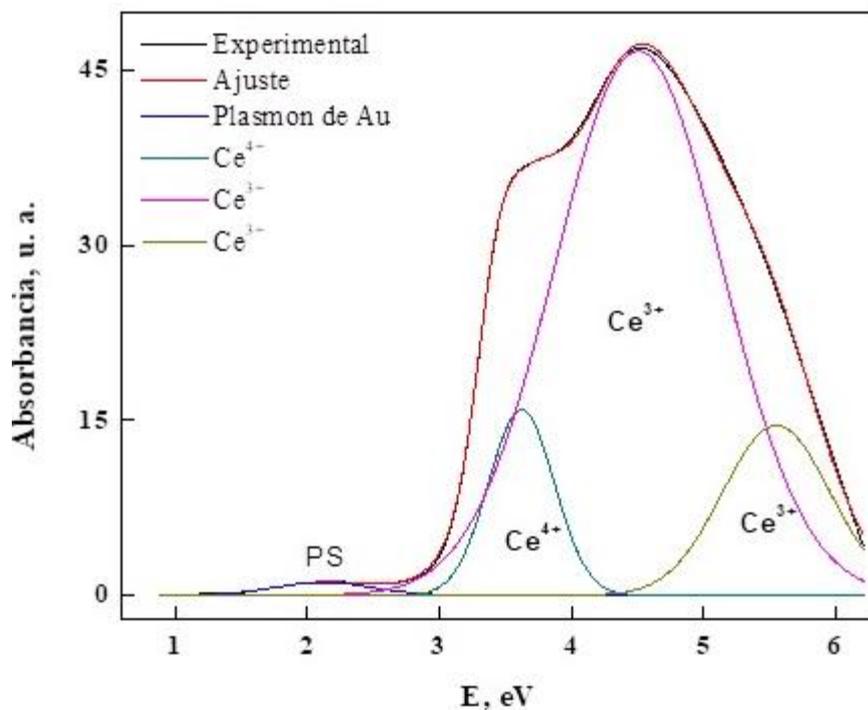


Figura A3.3. Espectro de Au-98, fresco.

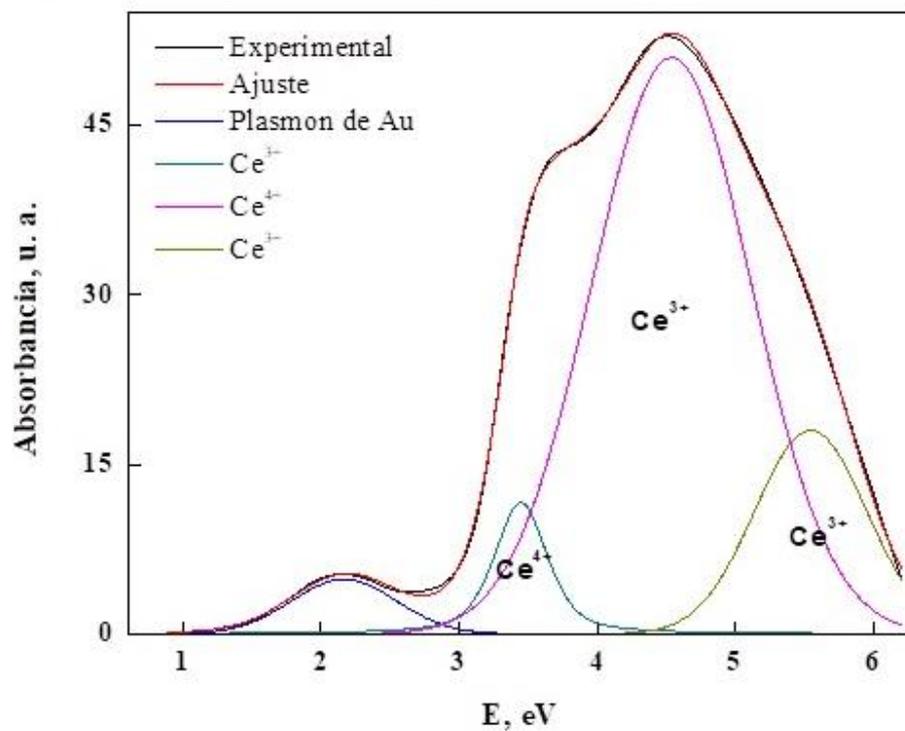


Figura A3.4. Espectro de Au-124, fresco.

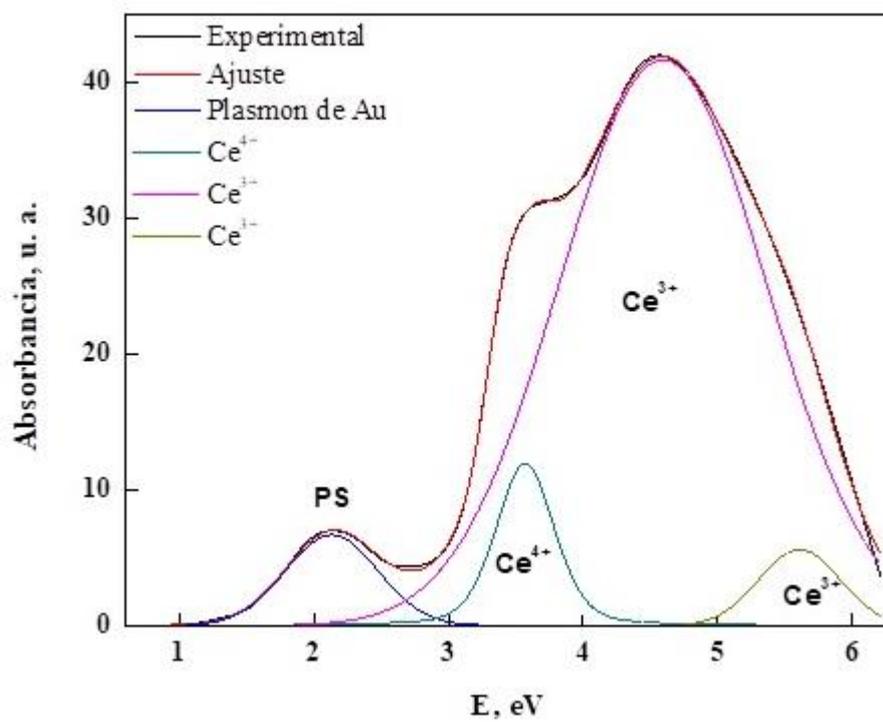


Figura A3.5. Espectro de Au-174, fresco.

Apéndice 4. Técnicas Espectroscópicas.

Tabla A.2. Técnicas superficiales [126]

Acrónimo	Nombre	Breve Descripción	Información de la superficie
EXAFS	Absorción Extendida de Rayos X en la Estructura Fina	Excitación de los electrones del centro del átomo con fotones monoenergéticos, (100 – 500 eV)	Estructura superficial local y números de coordinación
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier	Incidencia de energía y la desconvolución del espectro usando análisis de Fourier de los datos y fuentes de cambio Doppler.	Unión geométrica y de fuerza
HR-TEM	Microscopía Electrónica de Transmitancia de Alta Resolución	Imágenes formadas por los bordes de la superficie plana cristalina, además de patrones de difracción reconstruidos de la superficie.	Estructura superficial
DRUV	Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la región de UV-visible	Fotoemisión de electrones desde la banda de valencia y conducción son detectados como función de la energía.	Estructura de la banda de valencia y estructura electrónica
XANES	Absorción de Rayos X en el Borde de la Estructura	Excitación de los electrones del centro del átomo con fotones monoenergéticos (~30 eV).	Estructura superficial
XRD	Difracción de Rayos X	Incidencia de rayos X en la estructura de la muestra	Estructura superficial
XPS	Espectroscopía de fotoemisión de Rayos X	Fotoemisión de electrones desde los niveles del centro atómico los cuales son función de la energía	Composición y estado de oxidación

Apéndice 5. Óxido de Cério (CeO₂).

La ceria es un óxido con estructura tipo fluorita, figura A.1.1, la estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc), en la cual cada ion metálico trivalente está rodeado por ocho iones O²⁻ que se encuentran en los vértices. La constante típica de red cristalina es $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$ [71, 72]. La CeO₂ tiene dos características principales: (i) el ciclo redox Ce³⁺/Ce⁴⁺, con la habilidad de la ceria de cambiar entre CeO₂ y Ce₂O₃ bajo condiciones de oxidación y reducción, y (ii) la formación de vacancias de oxígeno y la alta movilidad de las especies de oxígeno (peróxidos, O₂²⁻ y superóxidos, O₂⁻) [97, 122, 123]. Estas características la hacen útil en muchas aplicaciones como en el convertidor catalítico de tres vías [67, 68]. Debido a la movilidad y concentración de vacancias de oxígeno, estas son involucradas en el mecanismo redox de la ceria [106, 107], además muestra gran capacidad de almacenamiento de oxígeno y mejora la oxidación de CO e hidrocarburos [32]. Es común dopar a la ceria con iones divalentes o trivalentes, que posteriormente juegan un papel importante en la actividad catalítica [71]. Sin embargo, la ceria es conocida por ser pobremente termoestable [70]. A altas temperaturas sufre un sinterizado rápido y pierde la capacidad de suministrar oxígeno durante la reacción. La pérdida de área superficial está relacionada con cambios en la estructura de poro y el crecimiento cristalino.

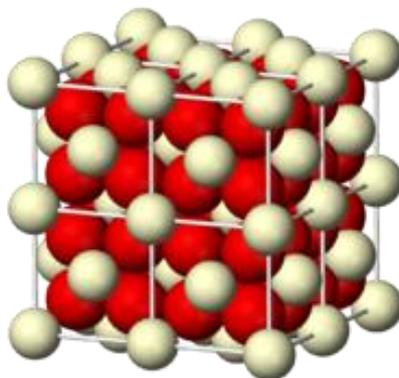


Figura A.1.1. Estructura tipo fluorita de CeO₂, círculo negro (Ce), círculo blanco (O₂).