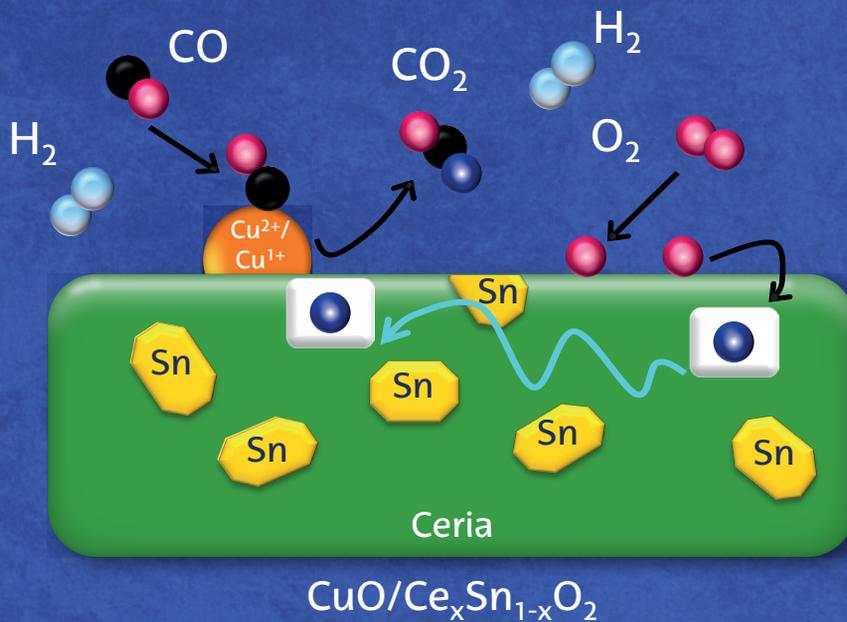


Ainara Iglesias González

Ceria modificada con estaño como
soporte catalítico del cobre.
Aplicación a las reacciones de
eliminación de CO.



eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Departamento de Ingeniería Química

**CERIA MODIFICADA CON ESTAÑO COMO
SOPORTE CATALÍTICO DEL COBRE.
APLICACIÓN A LAS REACCIONES DE
ELIMINACIÓN DE CO**

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química
presenta

Ainara Iglesias González

Leioa, Mayo 2016

A mis padres, Tere y Manu

A mi familia

A Iván

Me gustaría dedicar estas líneas a todas las personas que me han acompañado durante este tiempo y que han hecho posible llevar a cabo esta tesis.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores, el Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz y el Dr. Jose Luis Ayastuy Arizti, por la oportunidad brindada y su apoyo durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

A todos los miembros de TQSA, en especial a Jose Ignacio Gutiérrez Ortiz, que siempre me ha ofrecido una ayuda inestimable, gracias por tener siempre “un minuto” para mi. A mis compañeros de laboratorio, que nada más llegar me ofrecieron su experiencia y amistad, así como a los que se encuentran ahora en este camino y que con su llegada aportaron frescura e ilusión. A todos ellos, gracias por hacer cada día ameno y diferente. Quiero hacer especial mención a Unai, Andoni y Cris, compañeros y amigos con los que puedo contar en todo momento; sin vosotros no hubiera sido lo mismo; gracias por ser como sois. A Xandra, por tu alegría; a Oli, por tu fuerza y optimismo; a Iciar, por tu serenidad; a mis amigas, con las que todo comenzó, Esti, Laurilla, Albisu, Laura, a ti Moni gracias por tu empuje y determinación y a ti Mery, qué decir, tú que me has acompañado a cada paso, gracias por estar siempre abí. A Leire, Olatz y Ane, mis proyectistas de fin de carrera, con las que tanto aprendí. Gracias.

A mis padres, Tere y Manu, les quiero agradecer su apoyo y motivación. Con su ejemplo me han enseñado a no rendirme y luchar hasta el final. Sois un pilar fundamental de mi vida.

A Iván, por estar a mi lado, dándome la fuerza necesaria para afrontar cada situación. Gracias.

Por último, al Gobierno Vasco, que con su apoyo económico ha permitido llevar a cabo este trabajo (Beca pre-doctoral (BFI-2010-391 (AE))); así como a los técnicos de Servicios Generales (SGiker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
1.1. EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA.....	7
1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE Y SUS APLICACIONES.....	8
1.2.1. APLICACIONES FIJAS O ESTACIONARIAS	9
1.2.2. APLICACIONES MÓVILES.....	9
1.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	10
1.4. ESTRATEGIAS DE PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO	13
1.4.1. REACCIÓN WGS.....	13
1.4.2. REACCIÓN CO-PROX.....	14
1.4.3. REACCIÓN OWGS	15
1.5. CATALIZADORES PARA LOS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO	16
1.5.1. CATALIZADORES TRADICIONALES PARA WGS.....	16
1.5.2. CATALIZADORES TRADICIONALES PARA CO-PROX.....	18
1.5.3. ESTADO DEL ARTE DE NUEVAS FORMULACIONES PARA LAS REACCIONES DE PURIFICACIÓN.....	18
1.5.3.1. REACCIÓN WGS	19
1.5.3.2. REACCIÓN CO-PROX.....	25
1.6. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	27
2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....	33
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	33
2.2. TÉCNICAS DE CARATERIZACIÓN.....	34
2.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES.....	34
2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	36
2.2.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF).....	38

2.2.4.	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (DRS UV-vis)	39
2.2.5.	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	39
2.2.6.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
2.2.7.	TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA	41
2.2.7.1.	DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	41
2.2.7.2.	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	43
2.2.8.	EVALUACIÓN DE LA DISPERSIÓN METÁLICA	45
2.2.9.	CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC).....	46
2.3.	SISTEMA DE REACCIÓN.....	48
2.3.1.	EQUIPO DE REACCIÓN.....	48
2.3.2.	PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN Y MÉTODO DE CÁLCULO	50
3.	MODIFICACIÓN DE LA CERIA POR INCORPORACIÓN DE ESTAÑO.....	57
3.1.	PREPARACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE CERIO, DE ESTAÑO Y CERIO-ESTAÑO	57
3.2.	ANÁLISIS TEXTURAL.....	59
3.3.	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	62
3.4.	PROPIEDADES REDOX.....	74
3.4.1.	REDUCIBILIDAD CON H ₂	74
3.4.2.	CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC).....	79

3.5. CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES	83
3.5.1. ESTADO DE OXIDACIÓN Y COMPOSICIÓN EN LA SUPERFICIE.....	83
3.5.2. ACIDEZ SUPERFICIAL.....	89
3.6. ACTIVIDAD DE LOS ÓXIDOS $CeSn_x$ EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO.....	91
4. CATALIZADORES DE COBRE SOBRE $CeSn_x$	99
4.1. ANÁLISIS TEXTURAL.....	100
4.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO	102
4.3. PROPIEDADES REDOX.....	106
4.3.1. REDUCIBILIDAD CON H_2	106
4.3.2. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC).....	112
4.4. COMPOSICIÓN SUPERFICIAL Y ESTADO DE OXIDACIÓN.....	115
4.4.1. ACIDEZ SUPERFICIAL.....	122
4.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	125
4.5.1. OXIDACIÓN TOTAL DE CO.....	125
4.5.2. REACCIÓN CO-PROX.....	128
4.5.3. REACCIÓN WGS.....	131
4.5.4. REACCIÓN OWGS	137
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	145
5.1. RESUMEN.....	145
5.2. CONCLUSIONES.....	147
6. ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA.....	155
6.1. ABREVIATURAS.....	155
6.2. NOMENCLATURA	157
7. BIBLIOGRAFÍA.....	163

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La energía es el principal motor para el desarrollo y crecimiento económico y social. La creciente necesidad de energía en las sociedades occidentales, sobre todo en aquellas en vías de desarrollo como Brasil, Rusia, India y China, ha planteado un desafío importante para el establecimiento de nuevas políticas energéticas [1].

Actualmente, la demanda energética mundial se ve cubierta en más del 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural [2,3] y se prevé que sigan siendo la principal fuente de energía y que, entre ellos, los combustibles líquidos, principalmente los derivados del petróleo, sean los que contribuyan en mayor medida, especialmente en el transporte. Sin embargo, la utilización de estos combustibles fósiles conlleva un aumento de emisiones de CO₂ procedentes de su combustión, que, a su vez, son considerados como la principal causa del calentamiento global [4]. Esta es la razón por la cual la mayoría de las naciones se han comprometido a la disminución de emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero mediante tratados internacionales como el Protocolo de Kioto, que aunque se adoptó en 1997, no entró en vigor hasta el 2005 [2]. De acuerdo a él, las naciones debían reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 5% durante el periodo comprendido entre 2008 y 2012, tomando como referencia los datos obtenidos en 1990. La Unión Europea, como agente especialmente activo en la concreción del Protocolo, se comprometió a reducir sus emisiones totales medias durante este periodo en un 8% respecto de las de 1990.

En 2015 tuvo lugar la Cumbre de París en el que se alcanzó un acuerdo histórico contra el cambio climático. El acuerdo de París fija, entre otros objetivos, evitar que las temperaturas medias mundiales aumenten más de dos

grados con respecto a los niveles anteriores a la revolución industrial, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero o aumentarlas a un ritmo más lento. Una de las principales diferencias con el Protocolo de Kioto es que en este nuevo acuerdo se han definido responsabilidades comunes pero diferenciadas. De este modo, las potencias emergentes como China e India no se verán obligados a reducir las emisiones, sino que deberán mejorar sus esfuerzos contra el cambio climático en función de sus circunstancias nacionales.

Con el fin de alcanzar estos objetivos, muchos países desarrollados han ido aumentando sus presupuestos de I+D en tecnologías de energías renovables, como medida alternativa para reducir las emisiones de CO₂ y al mismo tiempo sostener, o incluso aumentar, la producción de energía [5,6].

Tras la entrada en vigor del protocolo de Kioto se realizó un estudio en el que la previsión del consumo mundial de energía aumentaba un 50% aproximadamente entre 2008 y 2035, es decir, un crecimiento del 2% anual, siendo este aumento producido por los países no pertenecientes a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (no-OCDE), tal y como se muestra en la Figura 1.1 [7]. Es decir, en 2035 se necesitaría el doble de la energía que se consumía en el año 2000, lo que supone un mayor reto a la hora de disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Con el fin de presentar un nuevo escenario de referencia para la Unión Europea, en 2013 se ha realizado una actualización y ampliación del escenario en el desarrollo de sistemas de energía, teniendo en cuenta el transporte y la evolución de las emisiones de gases de efecto invernadero [8]. De esta forma, se observa que el panorama se está reconfigurando debido al reciente auge en el desarrollo de gas de esquisto y la exploración de las reservas de petróleo no convencionales, contribuyendo al aumento de las reservas de combustibles

fósiles. Además, se ha producido un rápido y continuado crecimiento de la utilización de las tecnologías eólica y solar, lo cual indica que la producción energética se está diversificando.

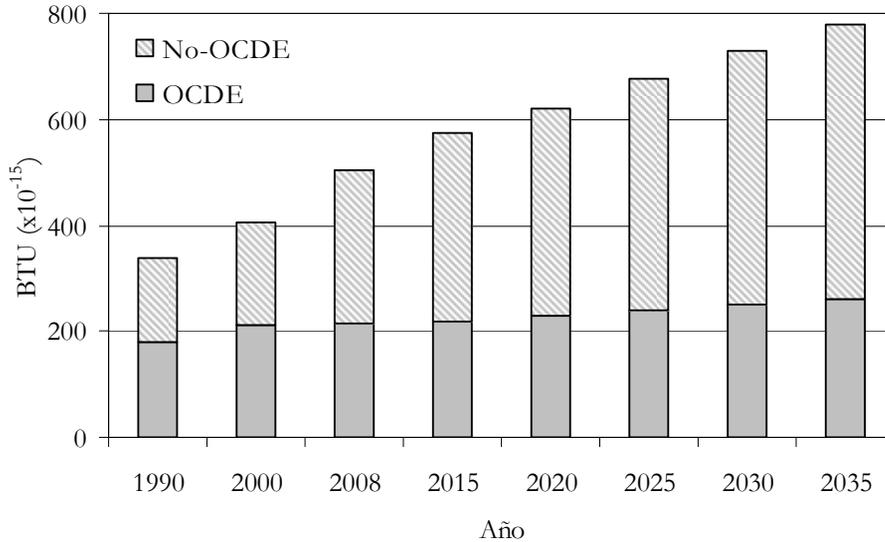


Figura 1.1. Evolución del consumo mundial de energía y estimación de su proyección futura.

Por otra parte, acontecimientos internacionales como el accidente nuclear de Fukushima en 2011, han cambiado la percepción relacionada con la generación de energía nuclear y han endurecido las políticas de seguridad de esta tecnología. A pesar de ello, y aunque en los últimos años han empezado a fomentar estrategias de producción de energía sostenible, los métodos de producción tradicionales como la energía nuclear han incrementado su producción [4,9-13].

Respecto al sector del transporte, actualmente supone más de la mitad del consumo mundial de petróleo y por tanto es el sector donde más rápido crecen

las emisiones de los gases de efecto invernadero en los países OCDE y el segundo en el resto del mundo. De hecho, en el año 2000 se constató que éstas eran los responsables del 14% de las emisiones de gases de efecto invernadero [14] concretamente de los países desarrollados (en torno al 60% corresponde a los países del G-8). En la Figura 1.2 se desglosan las emisiones mundiales según el tipo de transporte, donde se observa que el mayor responsable es el parque automovilístico (turismos y camiones) con una ligera contribución de la aviación y las embarcaciones [15].

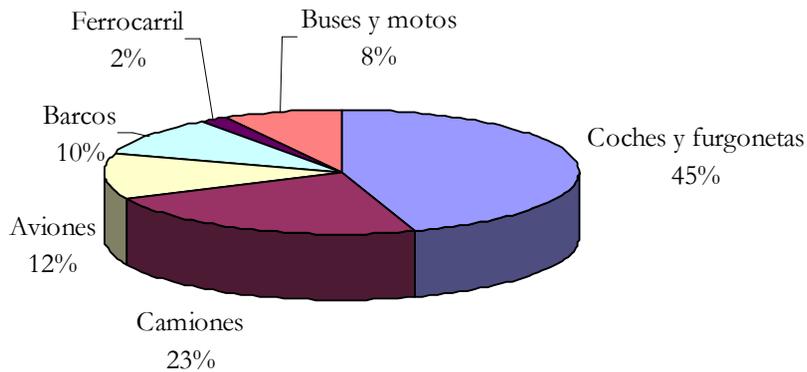


Figura 1.2. Emisiones de gases de efecto invernadero en el sector del transporte.

Estos datos corresponden al año 2000 y desde entonces este consumo va en aumento debido a que el transporte es un factor clave en la economía actual, tanto para países desarrollados como emergentes [16]. Esto conduce a que un sistema de transporte moderno debe ser sostenible desde un punto económico y social, así como desde un punto de vista ambiental. Además, la necesidad de minimizar la contaminación atmosférica en los centros urbanos provoca que se centre la atención sobre la conveniencia de sustituir los vehículos de gasolina y diesel por híbridos de pila de combustible, incorporando a bordo el proceso de reformado de combustibles fósiles. En la medida en que esta conversión

demuestre ser económicamente viable, se habrá dado un paso importante en la implementación de los ideales de la economía del hidrógeno, lo cual permitirá la conservación de los recursos naturales, la disminución del consumo de energía y la disminución de los impactos ambientales generados por el uso de combustibles fósiles.

1.1. EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

El hidrógeno es un vector energético prometedor para ser utilizado reemplazando o complementando el actual modelo energético basado en los combustibles fósiles [17]. Es el elemento más abundante en la tierra, aunque no se encuentra de forma aislada, sino que se encuentra combinado con otros elementos como hidrocarburos y agua [18]. Esto implica que su transformación deba tener lugar a través de procesos químicos y/o electrolíticos [19]. Se considera prácticamente inagotable, ambientalmente benigno, ya que es no contaminante si se obtiene a partir de fuentes renovables, y que podría satisfacer la mayor parte de las futuras necesidades energéticas. A su vez, es versátil y se puede usar para el abastecimiento de energía en sus diferentes aplicaciones. Además, se puede producir de forma deslocalizada, lo que supondría la disminución de la dependencia de los países que contienen los yacimientos de petróleo [20]. Sin embargo, la implementación de la economía del hidrógeno no es inmediata y aunque ya se están realizando importantes avances tecnológicos aun hay importantes retos tecnológicos, económicos y sociales [21].

Las ventajas de la utilización del H_2 dependen de la materia prima empleada, los procedimientos para su obtención (procesos químicos o electrolíticos) y la tecnología utilizada. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas dificultan las tareas de manipulación, concretamente las relacionadas

con el almacenamiento, transporte y distribución, encareciendo el empleo del hidrógeno como vector energético. Aunque la transición a la economía del hidrógeno tiene complicaciones, existen razones muy poderosas para este cambio. En este sentido, el hidrógeno y las pilas de combustible, en un futuro cercano, pueden tener un papel importante en el mercado de la energía, ya que en las pilas se transforma de forma eficiente la energía química del hidrógeno, almacenada en el enlace H-H, en energía eléctrica y calor [22]. La eficiencia de esta transformación no está limitada por consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot), siendo posible obtener rendimientos de combustible a energía superiores al 60% [23,24]. Es más, la alta eficiencia de las pilas de combustible se traduce en una mayor cantidad de energía eléctrica por unidad de combustible consumido. Todo ello justifica la actual apuesta por el paso de la economía energética basada en combustibles fósiles a una economía energética basada en el hidrógeno.

1.2. PILAS DE COMBUSTIBLE Y SUS APLICACIONES

Las pilas de combustible, también llamadas células o celdas de combustible (FC, *Fuel Cell*), son una alternativa viable para la generación de energía limpia [25], puesto que presentan una mayor eficiencia frente a los motores de combustión y que ofrecen la posibilidad de utilizar casi cualquier combustible que contenga hidrógeno, como el gas natural [26-29], biogás y propano [27], alcoholes como el metanol y el etanol [30], así como el diesel y la gasolina [31-34].

Existe una amplia variedad de pilas de combustible que se encuentran en proceso de desarrollo para diferentes aplicaciones. Las de baja temperatura son: (a) pila de membrana polimérica (PEMFC, *Polymer Electrolyte Fuel Cell*) que funcionan a $\sim 80^\circ\text{C}$; (b) pila de combustible alcalina (AFC, *Alkaline Fuel Cell*) que

funciona a $\sim 100^{\circ}\text{C}$; (c) pila de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*) con temperatura de operación $\sim 200^{\circ}\text{C}$. Entre las que permiten operar a una temperatura alta, están por ejemplo la pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) que opera a $\sim 650^{\circ}\text{C}$, y la pila de combustible de óxido sólido (SOFC) con una temperatura de trabajo de $800\text{-}1100^{\circ}\text{C}$. El uso de las pilas de combustible para generación de energía abarca desde aplicaciones fijas, móviles (entre las que se destacan las aplicaciones al transporte) y portátiles.

1.2.1. APLICACIONES FIJAS O ESTACIONARIAS

En el caso de generación de energía para aplicaciones fijas o estacionarias, las ventajas que presentan las pilas de combustible son la elevada eficiencia y la posibilidad de generar energía de forma limpia y distribuída. Para estos casos es aconsejable utilizar una combinación de pilas de combustible de baja temperatura, que presentan una tiempo de reacción rápido [22,24], junto con pilas de combustible de alta temperatura, cuyo calor generado puede ser aprovechado para sistemas de calefacción y para proporcionar agua caliente. Además, en este caso particular, la alimentación directa de diferentes combustibles sin necesidad de un reformador externo se presenta como una ventaja [22].

1.2.2. APLICACIONES MÓVILES

El sector del transporte presenta un gran problema en cuestiones de contaminación ambiental. Debido a ello, los esfuerzos investigadores están orientados al empleo de pilas de combustible, donde la solución radica en la producción de energía *in situ* en el propio vehículo. Para este fin destaca la pila de combustible de membrana polimérica (PEMFC) gracias a su pequeño tamaño, a su baja temperatura de operación, alta densidad de corriente, bajo peso, bajo coste y amplio intervalo de operación con la consecuente idoneidad para operar

en ciclos de arranque/parada y mayor rapidez de reacción [35]. Uno de los inconvenientes de estas pilas es que el combustible ideal es hidrógeno puro o con una cantidad de monóxido de carbono muy bajo (<100 ppm en el estado del arte actual), debido a que por encima de este valor se desactiva rápidamente el ánodo que contiene Pt [36]. Para ello, se están invirtiendo numerosos esfuerzos en el desarrollo de una tecnología denominada como Unidad de Procesamiento de Fuel (UPF) que resuelve la problemática de la producción *in situ* de una corriente de H₂ de alta pureza.

1.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Actualmente, cerca del 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles y sólo un 4% por electrólisis, proceso económicamente costoso. En la Figura 1.3, se muestran las principales fuentes de producción de hidrógeno en 2004. Se puede observar que, tres cuartas partes se obtienen a partir del gas natural y el petróleo, tendencia que se mantiene en la actualidad. Del hidrógeno producido el 72% es cautivo, es decir, se produce y se consume en la industria química y petroquímica (síntesis de NH₃, procesos de desulfuración, síntesis de metanol, etc.).

Todos los métodos de producción de H₂ a partir de combustibles fósiles pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos: (a) reformado; (b) pirólisis; o (c) gasificación a partir de combustibles fósiles o biomasa. Esta última presenta como ventaja frente al proceso convencional (reformado) la valorización de un residuo, reduciendo así la dependencia de los recursos fósiles. Por otra parte, también se puede obtener hidrógeno mediante la electrólisis del agua, donde la energía eléctrica necesaria puede ser obtenida a partir de fuentes renovables como la eólica, fotovoltaica, hidráulica o solar. En este caso, se trata de un proceso cíclico y limpio y

constituye el principal objetivo en el que se basa la llamada economía de hidrógeno. No obstante, éste es un proceso aún en desarrollo y altamente costoso, lo cual reduce su presencia a la industria.

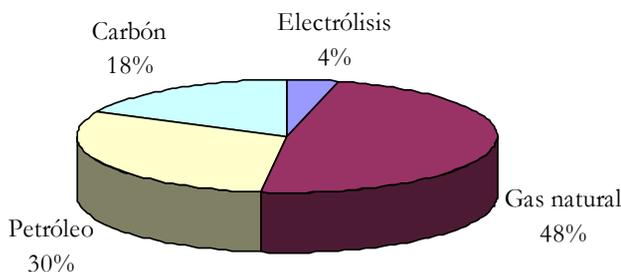


Figura 1.3. Producción de H₂ desde distintas fuentes.

Las tecnologías de reformado se presentan como una solución a corto-medio plazo para la obtención de hidrógeno [37]. La elección del proceso para la producción de hidrógeno depende del combustible alimentado y del tipo de pila de combustible al que se vaya a alimentar. Principalmente existen tres estrategias catalíticas para llevar a cabo el reformado de combustibles: (a) reformado con vapor de agua (SR, *Steam Reforming*); (b) oxidación parcial (POX, *Partial Oxidation*); y (c) reformado oxidativo con vapor de agua (OSR, *Oxidative Steam Reforming*) que es la combinación de las dos anteriores. Todas ellas se basan en la oxidación del combustible para producir gas de síntesis rico en hidrógeno. Dependiendo del tipo de reformado, las condiciones de operación y del combustible empleado, la corriente de salida del reformador podría contener entre un 3 y un 10% de CO, que podría ser fácilmente transformado en H₂ y CO₂ mediante la reacción de desplazamiento de agua o *Water Gas Shift* (WGS). Estos dos procesos catalíticos en serie producen unas corrientes ricas en hidrógeno que contienen aproximadamente (en base seca) 40-75% de H₂, 0,5-1% de CO, 15-25% de CO₂, 15-30% de H₂O y 0-25% de N₂ (si se utiliza aire) [38]. Asimismo, el contenido de

CO se puede reducir aun más (<100 ppm) mediante un sistema de purificación posterior.

Por tanto, en la actualidad los objetivos y los retos se centran en los catalizadores utilizados en la unidad de procesamiento de fuel ya que deben ser materiales catalíticos altamente activos y resistentes al envenenamiento, lo que puede dar lugar a sistemas catalíticos de pequeño tamaño (ideal para su uso en automóviles), a la reducción de los tiempos de puesta en marcha, la durabilidad en condiciones de estado estacionario y transitorio a las temperaturas de operación deseadas y a la versatilidad en cuanto a la variación en la composición de la corriente de alimentación (combustible). Aunque en los últimos años se ha reducido considerablemente el tamaño de los reformadores y ha aumentado su capacidad, aún es necesario reducir los costes y aumentar la eficiencia de la producción de forma que permita la transición hacia la economía de hidrógeno de una forma progresiva.

La Figura 1.4 muestra, de forma esquemática, una unidad de procesamiento de fuel, que consiste en una serie de etapas catalíticas, desde un sistema de reformado en el que se obtiene el gas de síntesis (H_2 y CO) y seguido de un sistema de purificación (eliminación de CO), para obtener una corriente de H_2 adecuada para su alimentación a una pila de combustible PEM. Las materias primas que se pueden emplear en la etapa de reformado son muy diversas, desde hidrocarburos líquidos (gasolina, diesel), gas natural o nafta, o incluso alcoholes provenientes de la biomasa, como bioetanol, o biodiesel. En el caso de emplear estas dos últimas materias primas, el balance global de CO_2 sería neutro, lo que hace a esta tecnología candidata indiscutible para vehículos de emisión cero. En base a esto, el objetivo principal es desarrollar un sistema catalítico más activo que permita la reducción en el tamaño y aumentar la eficiencia de los procesadores de combustible.

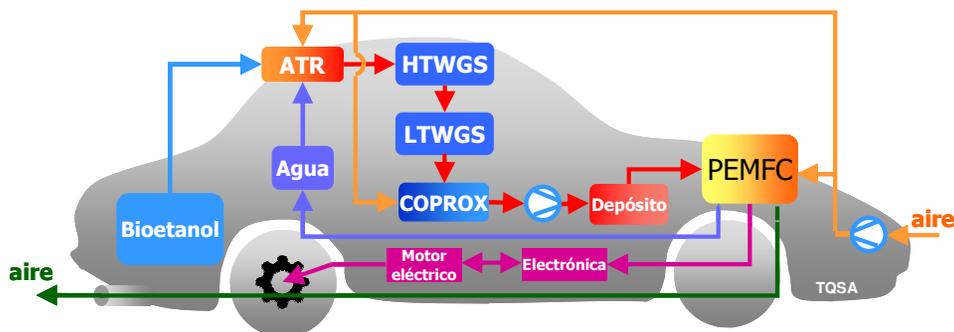


Figura 1.4. Esquema de la Unidad de Procesamiento de Fuel (UPF) a bordo de un vehículo, con el tren de producción y purificación de hidrógeno, para ser empleado como combustible de PEMFC.

1.4. ESTRATEGIAS DE PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

Los métodos de producción de H_2 *in situ* basados en el reformado de hidrocarburos para producir gas de síntesis rico en hidrógeno tienen el inconveniente de la generación de CO que envenena la pila de combustible [39,40]. A continuación, se hace una breve descripción de las reacciones estudiadas en esta Tesis empleadas con el fin de disminuir la cantidad de CO en las corrientes de hidrógeno para que puedan ser alimentadas a las pilas de combustible PEMFC.

1.4.1. REACCIÓN WGS

La reacción *Water Gas Shift* (WGS) (reacción (1.1)) es uno de los principales procesos en la purificación de H_2 para alimentar en las pilas de combustible [41-44]. Se trata de una reacción reversible y moderadamente exotérmica cuyo equilibrio se ve favorecido a bajas temperaturas. Esta reacción permite por un lado reducir el contenido de CO y, en consecuencia, aumentar la producción de hidrógeno. El empleo de una relación H_2O/CO elevada favorece

el desplazamiento del equilibrio hacia una mayor producción de H_2 y CO_2 . No obstante, la modificación de este parámetro no es favorable debido a problemas de condensación. Por tanto, la situación ideal de la reacción WGS sería el uso de un catalizador altamente activo a baja temperatura.



Industrialmente, esta reacción se lleva a cabo en dos etapas [45]. La primera etapa de alta temperatura (HTWGS, *High Temperature Water Gas Shift*) tiene lugar en el intervalo de operación entre 310 y 450 °C y a una presión de entre 25 y 35 atm. Mediante esta etapa es posible disminuir la concentración de CO desde un 10-15% hasta un 3-4% [46]. La segunda etapa es la reacción WGS a baja temperatura (LTWGS, *Low Temperature Water Gas Shift*), que opera en un intervalo de temperatura de operación de 150 a 300 °C. En esta etapa se puede reducir la concentración de CO por debajo del 0,3-1% [44,47,48].

1.4.2. REACCIÓN CO-PROX

Dependiendo de las condiciones de operación, la concentración de CO a la salida de la reacción WGS es de 0,3 a 1%. Sin embargo, estas concentraciones son demasiado elevadas para alimentarlas directamente a la pila de combustible PEMFC [49]. Con el objetivo de proteger el ánodo de Pt, es necesario disminuir la concentración de CO (objetivo: <100 ppm) oxidándolo a CO_2 sin consumir el hidrógeno. El proceso CO-PROX es un proceso catalítico de oxidación selectiva de CO en presencia de oxígeno [50]. Al estar completamente desplazado hacia los productos, este proceso permite la eliminación completa de CO, o al menos reducirlo hasta niveles aceptables para la alimentación a la pila de combustible PEM. La reacción principal es la oxidación de CO (reacción (1.2)) aunque también puede producirse la oxidación simultánea de hidrógeno (reacción (1.3)):

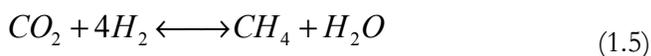
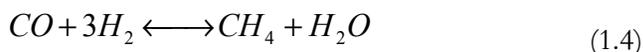


El principal inconveniente de esta estrategia de purificación es la necesidad de un sistema para proporcionar y mantener el nivel apropiado de O_2 (aire) al reactor. La alimentación de muy poco aire tiene como resultado una alta concentración de CO residual y por tanto, la contaminación del ánodo, mientras mucho aire se traduce en un consumo excesivo de H_2 disminuyendo así la selectividad a CO. Con todo esto, el oxígeno alimentado al reactor de la CO-PROX generalmente es consumido en su totalidad. Debido a la importancia de este factor, la cantidad de oxígeno empleado en la reacción se caracteriza por el parámetro λ , definido como $2P_{O_2}/P_{CO}$. Por tanto, un valor de $\lambda=1$ indica que se introduce una cantidad de oxígeno estequiométrica para el consumo total de CO en ausencia de reacciones paralelas, mientras que valores superiores o inferiores a la unidad indican su alimentación en exceso o en defecto al valor estequiométrico, respectivamente. Por otra parte, la temperatura de operación también es un factor importante para evitar cambiadores de calor adicionales, por lo que el catalizador debe ser activo en un intervalo de temperatura entre 80 y 225 °C (temperatura de alimentación del PEM y la temperatura de la corriente de salida de los procesos de purificación). Por lo tanto, trabajando en este intervalo de temperatura se disminuye el volumen de la etapa de enfriamiento.

1.4.3. REACCIÓN OWGS

En la reacción *Water Gas Shift* promovida por oxígeno (OWGS) pueden ocurrir en varias reacciones simultáneas. Idealmente se trata de la combinación de las reacciones WGS (reacción 1.1) y la oxidación de CO (reacción 1.2). Sin

embargo, dependiendo de las condiciones de operación, también podría tener lugar la oxidación de H_2 (reacción 1.3), así como otras reacciones paralelas, como por ejemplo la metanación a partir de CO (reacción 1.4) y/o CO_2 (reacción 1.5), todas ellas reacciones no deseadas en el proceso, ya que consumen excesivo H_2 .



Al igual que en CO-PROX, en este caso es de vital importancia controlar las condiciones de operación de forma que se favorezca la oxidación de CO evitando la de hidrógeno, ya que de lo contrario, se disminuiría notablemente el rendimiento de UPF.

1.5. CATALIZADORES PARA LOS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE HIDRÓGENO

A continuación se describe brevemente el estado del arte de los catalizadores para las reacciones WGS y CO-PROX y OWGS.

1.5.1. CATALIZADORES TRADICIONALES PARA WGS

A nivel industrial la reacción WGS se lleva a cabo en dos etapas. Para la reacción WGS a alta temperatura los catalizadores convencionales están basados en hierro y cromo ($Fe_2O_2-Cr_2O_3$) [51,52], y son altamente estables, de bajo coste y resistentes al azufre; sin embargo, no son activos a temperaturas inferiores a 350 °C [53]. Además, contienen cromo hexavalente, soluble en agua y muy tóxico, lo que supone un riesgo medioambiental muy importante, con las medidas de seguridad que ello conlleva. Es por esto que actualmente se están realizando estudios para remplazar el Cr y el Fe por metales no tóxicos como

cobre, calcio o cerio, entre otros [54] y elementos más activos (metales nobles) [53]. En este sentido, los sistemas basados en óxido de cerio muestran resultados prometedores para la exigente aplicación móvil [43,55,56]. De hecho, diferentes autores han obtenido muy buenas prestaciones catalíticas empleando como catalizador el óxido de cerio combinado con cobre [57-59], resultando también interesantes desde el punto de vista económico con respecto a sistemas basados en metales nobles.

En el caso de la reacción WGS a baja temperatura, tradicionalmente se han utilizado catalizadores de cobre soportados sobre óxido de zinc y alúmina, donde la fase activa es el cobre metálico, mientras que el ZnO y el Al₂O₃ actúan como promotores texturales y estabilizadores para incrementar la dispersión del cobre y evitar que se sinterice, uno de los principales inconvenientes. Sin embargo, el catalizador CuO-ZnO-Al₂O₃ cuenta con una serie de desventajas que hacen muy complicado su empleo en dispositivos de menor escala. Estos catalizadores requieren procedimientos muy cuidadosos de activación, son pirofóricos e intolerantes a la condensación de vapor o a la oxidación [60,61]. Estas desventajas son asumibles a nivel industrial, donde se desarrolla su actividad de un modo más estable y continuo. Sin embargo, para su aplicación a menor escala como, en dispositivos de reformado “a bordo” se requieren catalizadores más robustos que aporten una respuesta rápida y puedan someterse a ciclos de encendido/apagado [62].

Aunque el sistema catalítico basado en Cu/ZnO/Al₂O₃ sigue siendo el más utilizado industrialmente, se están investigando la incorporación de otros promotores como el manganeso y otros soportes catalíticos, como la ceria, para aumentar la actividad de los catalizadores de cobre [63].

1.5.2. CATALIZADORES TRADICIONALES PARA CO-PROX

Los catalizadores que se emplean se pueden clasificar en tres grupos atendiendo a su naturaleza y a su modo de operación. En un grupo se encuentran los catalizadores basados en metales nobles, principalmente basados en platino [64-66], cuyo principal inconveniente es que presenta una elevada actividad en la oxidación del hidrógeno (reacción 1.3)), lo que disminuye su selectividad a CO. Otro grupo lo forman los catalizadores basados en oro soportados sobre diferentes óxidos como pueden ser TiO_2 , Fe_2O_3 o CeO_2 [67-69]. Debido a su alta actividad permite una elevada conversión de CO a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, aunque toleran la presencia de H_2O se inhiben con la presencia de CO_2 en la corriente. Por último y como alternativa a los sistemas anteriores, y que constituye el tercer grupo, son los catalizadores que combinan las propiedades del óxido de cobre y óxido de cerio [70-72]. Estos catalizadores son los más rentables desde un punto de vista económico y presentan, en general, unas buenas propiedades para el proceso, como es ser activo para la oxidación de CO, presentar alta selectividad hacia CO_2 (idealmente debería ser inactivo para la oxidación de H_2 para evitar pérdida de combustible), y ser resistente a la inhibición por CO_2 y H_2O presentes en la alimentación [73].

1.5.3. ESTADO DEL ARTE DE NUEVAS FORMULACIONES PARA LAS REACCIONES DE PURIFICACIÓN

En esta Tesis Doctoral se plantea el desarrollo de un convertidor catalítico para llevar a cabo las reacciones tanto de forma individual (WGS y CO-PROX) como de forma conjunta mediante la reacción WGS promovida por oxígeno (OWGS). La viabilidad del planteamiento de este proyecto está avalada por la existencia de formulaciones catalíticas comunes o similares a ambos procesos (WGS y CO-PROX). Tal y como se ha comentado anteriormente, los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio muestran muy

buenos resultados para las reacciones WGS [59,74-76] y CO-PROX [77,78] y se presentan como el punto de partida para la búsqueda de catalizadores alternativos.

Con objeto de encontrar nuevos sistemas catalíticos para la oxidación de CO, hasta la fecha, se han estudiado ampliamente catalizadores de metales nobles (Au, Pd, Rh, Ru, y Pt) [79-81]. Sin embargo, el uso de estos catalizadores, al igual que sucede con los catalizadores empleados en la reacción WGS y CO-PROX, están asociados con varias desventajas, entre las cuales destacan su elevado coste, sensibilidad al envenenamiento por coque y/o azufre, y sinterización a altas temperaturas [81]. En este sentido, los catalizadores basados en metales de transición (Fe, Co, Ni, y óxidos de Ce) se presentan como una alternativa prometedora a los catalizadores de metales nobles, debido a su naturaleza de bajo coste, gran abundancia, propiedades beneficiosas y un rendimiento catalítico razonable [82-84].

1.5.3.1. REACCIÓN WGS

En cuanto a la reacción WGS, principalmente se han estudiado catalizadores metálicos soportados, generalmente empleando soportes parcialmente reducibles. Existe una gran variedad de formulaciones que combinan metales nobles [85] con óxidos reducibles para la reacción WGS. Algunos ejemplos son: Ru-ZrO₂ [86], Rh-CeO₂ [87], Pt-CeO₂ [88], Pt-TiO₂ [61], Pt-Fe₂O₃ [89] y Pd-CeO₂ [90]. Una de las características más destacables de estos catalizadores es que presentan un mecanismo bifuncional en el que tanto el metal como el soporte participan en el desarrollo de la reacción. Además, son activos en el intervalo de temperaturas de 250-400 °C, no requieren reducción previa y pueden ser expuestos de forma segura al aire durante el enfriamiento o puesta en marcha sin disminuir su actividad. Estas propiedades conllevan que estos

catalizadores se consideren como los más adecuados para su utilización en la reacción WGS en aplicaciones a pequeña escala.

Desde un punto de vista económico, son mucho más interesantes aquellos catalizadores que emplean metales de transición y no metales nobles en su formulación [91]. Es por esto que se plantea como alternativa a estos sistemas de trabajo catalizadores de Cu soportados sobre óxidos reducibles. Entre ellos, el óxido de cerio (CeO_2) ha tomado un papel muy importante en reacciones de oxidación debido a sus excelentes propiedades redox [92]. De este modo, en estos sistemas, el óxido de cerio actúa como promotor del metal activo (u óxidos metálicos) con el que están en contacto, por lo que en este caso, el papel del soporte va más allá de favorecer la dispersión de la fase activa. Existe una sinergia entre el metal activo y el soporte, concretamente son los sitios interfaciales los que tienen unas propiedades especiales [93,94]. Esto permite el desarrollo de soportes con gran influencia de la actividad catalítica del sistema.

Por otra parte, el óxido de cerio es un componente fundamental de los catalizadores de “tres vías” (TWC) empleados en el control catalítico de las emisiones de los vehículos. Su capacidad para almacenar y ceder oxígeno (OSC, *Oxygen Storage Capacity*) [95,96], facilita la movilidad de oxígeno en el interior de la estructura de la ceria de tipo fluorita y favorece la dispersión del metal activo [97]. En base a estos resultados, en los últimos años están recibiendo especial atención los sistemas catalíticos CuO-CeO₂ debido a la alta actividad en la WGS [59,74-76].

En estos catalizadores la fase activa implica la interacción del Cu metálico con la ceria [57], donde el óxido de cerio juega un papel importante en el mecanismo de reacción, ya que puede disociar el agua [98]. Los sitios activos son las posiciones interfaciales entre el metal y el soporte y la elevada actividad que

presentan se debe a que la ceria facilita la reducción de Cu^{2+} a Cu^{+1} a temperaturas bajas, y viceversa [99], e impide la sinterización de los cristalitas de CuO , permitiendo una elevada concentración de Cu en la superficie del catalizador [100]. Las buenas propiedades redox y el efecto sinérgico resultante de la interfase cobre-ceria favorece el equilibrio $\text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+} + \text{Ce}^{4+}$ [101] y por lo tanto favorece la oxidación de CO .

Respecto al mecanismo de reacción, en el caso de catalizadores soportados sobre CeO_2 , en la literatura se proponen dos tipos: (i) el mecanismo regenerativo o redox y (ii) el mecanismo asociativo. Mars y van Krevelen [102] fueron los primeros en postular, en 1954, un mecanismo redox para explicar la participación del oxígeno en la red de un sólido en la oxidación de hidrocarburos sobre catalizadores basados en óxidos reducibles, tal y como se muestra en la Figura 1.5.

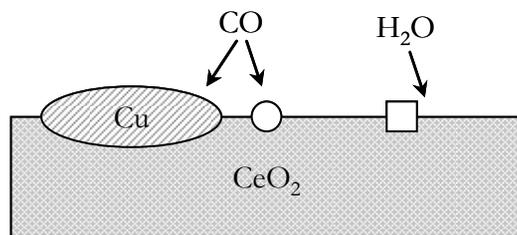


Figura 1.5. Esquema del mecanismo regenerativo de la reacción WGS.

En el mecanismo redox el CO se adsorbe sobre el metal reaccionando con un oxígeno del soporte produciendo CO_2 ; posteriormente, el agua repone la vacante de oxígeno [103,104], adsorbiéndose disociativamente sobre la superficie parcialmente reducida de la ceria, completando el ciclo mediante la re-oxidación de este último. La presencia de un soporte con unas buenas propiedades redox es un requisito indispensable para este mecanismo.

En el mecanismo asociativo la reacción transcurre a través del intermedio formiato, formado en la reacción de CO con grupos OH⁻ presentes en la superficie del óxido de cerio reducido, tal y como se muestra en la Figura 1.6 [105,106].

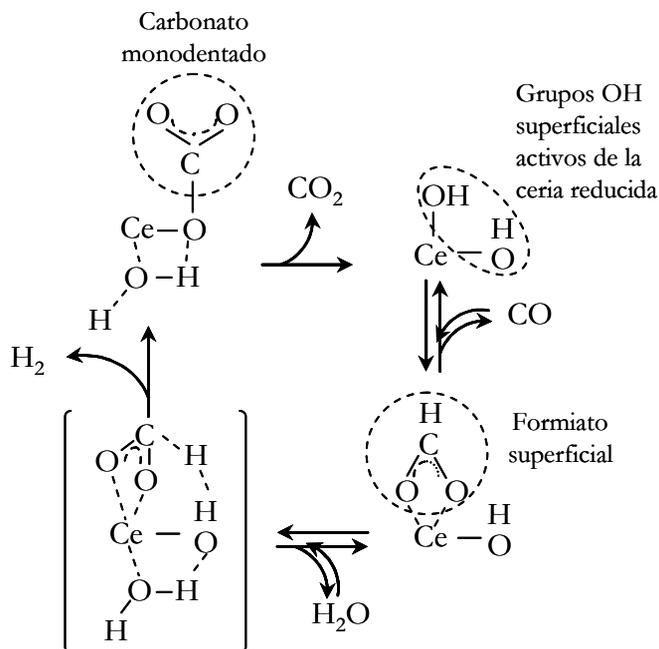


Figura 1.6. Esquema del mecanismo asociativo para la reacción WGS.

Los autores que defienden este mecanismo rechazan el mecanismo “regenerativo” argumentando la imposibilidad de que existan óxidos de cobre (Cu₂O, CuO) en las condiciones de reacción [107]. Sin embargo, mediante técnicas de caracterización se ha detectado la presencia de Cu₂O en catalizadores comerciales Cu-ZnO-Al₂O₃ usados en la reacción WGS. En consecuencia, ambos intermedios, formiato y Cu¹⁺, podrían estar involucrados, y ambos mecanismos podrían ser complementarios. Independientemente de esto, ambos mecanismos implican una etapa de disociación de agua, de tal forma que la

importancia de cada uno de ellos depende de las condiciones de operación y de la formulación del catalizador. De hecho, en los últimos años no se han encontrado datos concluyentes que determinen el mecanismo de la WGS para catalizadores altamente activos [108].

Una forma de mejorar las propiedades de los catalizadores soportados sobre óxido de cerio es la sustitución parte de los cationes Ce^{4+} por otros cationes como Zr^{4+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Sm^{3+} Ti^{4+} , etc. manteniendo la estructura de fluorita [109,110]. De este modo, introduciendo cationes en la estructura cúbica original de la ceria se forman óxidos mixtos que presentan comportamientos diferentes a los óxidos puros, como son la estabilidad térmica y mayor actividad catalítica. A nivel estructural, el dopante introducido produce una distorsión estructural en la celda unidad de la estructura lo cual provoca la formación de defectos estructurales para cumplir la neutralidad de la carga, modificando así la reactividad química. En el caso particular de la ceria dopada, las propiedades redox aumentan notablemente [111,112]. Por lo general, se requieren grandes proporciones atómicas de cationes/ceria [113-117]. Sin embargo, como las temperaturas de operación para aplicaciones de eliminación de CO en UPF son más bajas que para los sistemas de TWC, la estabilidad térmica del óxido de cerio no es un factor clave, por lo que requiere menores proporciones atómicas de catión/ceria.

Ou y cols. [118] sugieren que la presencia de excesivas vacantes de oxígeno en la ceria dopada podría generar una cierta energía de unión o asociación, que impidiera la movilidad del oxígeno provocando un efecto negativo sobre la actividad catalítica. Por el contrario, algunos investigadores han observado que la existencia de vacantes de oxígeno facilita la activación y el transporte de especies de oxígeno activo, promoviendo así la reducibilidad y actividad de la ceria. Por lo tanto, la creación de los defectos estructurales favorables y la comprensión de su

papel en la reducibilidad y la actividad de ceria todavía es deficiente. En este sentido, se piensa que no sólo es necesario entender qué influencia tiene la inserción de un catión en la estructura del soporte, en cuanto a las deformaciones estructurales, sino que también es importante utilizar el catión adecuado. Entre los diferentes óxidos mixtos estudiados se ha observado que la incorporación de zirconio formando una solución sólida $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ muestra una alta OSC y una rápida cinética de intercambio de oxígeno [119]. Los estudios para dopar la ceria con La_2O_3 y Ga_2O_3 [120,121] muestran que los resultados obtenidos no presentan una mejora significativa. Kuntaiah y cols. [92] han estudiado el samario como catión dopante para modificar la estructura y las propiedades químicas de la ceria ya que el radio iónico y electronegatividad de Sm son similares al de Ce. El Sm es muy soluble en la estructura de la ceria, lo que estabiliza la estructura fluorita aún con bajas cantidades de dopante [122,123]. Los óxidos mixtos resultantes Ce-Sm son térmicamente estables y presentan una estructura de tipo fluorita en fase cúbica con mayor cantidad de vacantes de oxígeno debido a las deformaciones producidas por la diferencia de radio iónico entre la ceria y el samario. También muestran una mejora de la actividad catalítica para la oxidación de CO ya que la ceria muestra estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} , y el Sm se encuentra Sm^{2+} y Sm^{3+} . Esto sugiere que si el catión utilizado para dopar la ceria también tiene buenas propiedades redox mejora la actividad catalítica de los catalizadores resultantes.

En base a los buenos resultados obtenidos por el óxido de estaño en la oxidación de CO [124], y debido a las propiedades que tiene se plantea su utilización como catalizador para la reacción WGS. La buena actividad que presenta en la oxidación de CO se debe a su capacidad de reversibilidad $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$ a temperaturas relativamente bajas. Es un óxido con una estructura de rutilo y se trata de un óxido ampliamente utilizado en catálisis, bien como soporte o como promotor [125,126]. En base a la naturaleza reducible que

presenta el estaño se considera como opción interesante como compuesto para dopar el óxido de cerio [127,128]. Es de esperar que la naturaleza reducible de ambos compuestos dé como resultado un óxido mixto con altas propiedades redox. Además, debido a su menor radio iónico, al introducirlo en la estructura de la ceria, es de esperar que genere microdeformaciones estructurales, manteniendo la estructura fluorita, lo que favorece la formación de vacantes de oxígeno facilitando la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno del catalizador.

1.5.3.2. REACCIÓN CO-PROX

Hoy día la investigación en la eliminación de CO se centra en catalizadores monometálicos basados en óxido de cerio como catalizadores de Au [129,130], Pt [131], Pd [64,132], Ir [133] y óxido de cobre [134]. Entre estos catalizadores, los sistemas catalíticos CuO-CeO₂ están recibiendo especial atención debido a la alta actividad y selectividad en la reacción CO-PROX [77,78] a temperaturas cercanas a la temperatura de operación de la pila PEM [135]. En estos catalizadores, la reacción de oxidación de CO transcurre mediante procesos redox entre los pares Cu²⁺/Cu⁺ y Ce⁴⁺/Ce³⁺ y procesos de migración de oxígeno a través de la estructura del catalizador [77]. Es decir, los sitios activos son el cobre altamente disperso donde se produce la adsorción de CO que posteriormente se oxidará a través del oxígeno situado en la interfase de los dos componentes [91,136]. Con el fin de mejorar el rendimiento en el proceso de oxidación de CO, se están llevando a cabo estudios para mejorar su eficiencia y estabilidad mediante la incorporación de compuestos adicionales que actúen como promotores de la actividad [137,138].

Mariño y cols. han estudiado catalizadores preparados por impregnación, empleando diferentes metales de transición (Co, Cr, Cu, Ni, Zn) soportados

sobre óxidos de diferentes propiedades ácido/base y redox (MgO , La_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$). Se observa que sólo cuando el soporte es ceria o combinaciones de ceria y zirconia se obtienen buenos resultados y proponen como mecanismo para la reacción CO-PROX un mecanismo redox tipo Marsvan Krevelen donde el CO y el H_2 compiten por los mismos sitios activos [139].

Como muestran Balducci y cols. [140], la incorporación de Zr distorsiona la estructura de la ceria aumentando las vacantes de oxígeno. Esto se debe a la diferencia de radio iónico entre el Ce y el Zr. Sin embargo, aunque la incorporación de cationes Zr^{4+} en la estructura de la ceria mejora la dispersión del cobre, el catalizador presenta un peor rendimiento que los soportados sobre óxido de cerio, debido a la naturaleza no reducible del zirconio [112,141]. Es por esto que en esta Tesis Doctoral se plantea estudiar la modificación de la ceria con un metal reducible como es el Sn. Chen y cols. [128] encontraron que el dopaje en una baja proporción (10% at.) con Sn aumenta la actividad de la reacción debido al aumento de la movilidad del oxígeno en la red de la ceria. También encontraron que una carga superior al 20% at. en el soporte provocaba un peor comportamiento del catalizador frente al soporte de ceria pura, lo cual concuerda con la mayoría de trabajos que anteriormente habían estudiado el dopaje con Zr. Con el objetivo de mejorar el rendimiento de estos catalizadores se incorporó alúmina para aumentar la superficie del catalizador. Sin embargo, la presencia de Al_2O_3 provocaba una interacción entre el cobre y la ceria disminuyendo la actividad catalítica en la reacción CO-PROX.

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años el óxido de estaño ha recibido especial atención como catalizador para la oxidación de CO [142-144]. Sin embargo, el CO quimisorbido se oxida mediante el oxígeno estructural del catalizador, lo cual es un problema ya que el óxido de estaño presenta poca capacidad de adsorción de CO [145]. Una posible solución es la

adición de metales nobles con mayor capacidad de adsorción de CO como son Pt y Pd [146]. La incorporación de estos metales al óxido de estaño presenta una mejora en la conversión de CO así como un desplazamiento de las curvas de ignición hacia temperaturas inferiores; sin embargo, se trata de catalizadores costosos. Otra opción, en vez de ser utilizado como catalizador, es la utilización del óxido de estaño como agente dopante de otros soportes con mejor capacidad de adsorción de CO de modo que se mejoren las propiedades redox la estabilidad térmica y la oxidación de CO [147]. Es por esto que la modificación de catalizadores CuO-CeO₂ mediante la incorporación de estaño puede permitir una mejora importante en la reacción CO-PROX.

1.6. OBJETIVO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo del presente capítulo, en las últimas décadas ha habido una creciente preocupación de la contaminación ambiental, que ha actuado como motor para la investigación de nuevos sistemas de generaciones de energía más eficientes y menos contaminantes. Entre las diferentes alternativas existentes, son las pilas de combustible las que se encuentran bajo un intenso desarrollo, siendo las pilas de combustible de membrana polimérica, que utilizan hidrógeno como combustible, las que se encuentran en un nivel de desarrollo más avanzado ya que son las más interesantes para su aplicación en sistemas móviles, en especial para el sector del transporte. Hoy en día, la obtención del hidrógeno para la alimentación a las pilas de combustible a partir de energías renovables es muy costoso por lo que la gran mayoría del hidrógeno se obtiene a través el reformado de hidrocarburos. Sin embargo, este método de generación de hidrógeno obliga a la utilización de una serie de etapas de purificación para la eliminación del CO antes de ser alimentado a estas pilas de combustible. Los dos pasos más relevantes de este proceso son la

reacción de desplazamiento de agua (WGS) y la oxidación preferencial de CO (CO-PROX).

En este trabajo se establece como objetivo el diseño de catalizadores adecuados para tratar las corrientes de salida del reformado con hidrocarburos, capaces de eliminar CO de corrientes de hidrógeno de calidad adecuada para su alimentación a pilas de combustible PEM. El objetivo final es reducir en una única etapa (OWGS) el contenido de CO con el objetivo de implementar en una unidad de procesamiento de combustible de un vehículo. Para ello se estudia el efecto de la composición de óxidos binarios $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ como soportes para catalizadores de cobre.

A continuación se describe el esquema seguido en la realización de esta Tesis Doctoral:

En el Capítulo 2 se describen las diferentes técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los catalizadores, se detalla el equipo de reacción utilizado para la realización de los ensayos catalíticos así como el sistema experimental empleado para el análisis de los productos de reacción. Por último, se especifican los diferentes protocolos de reacción utilizados.

En el Capítulo 3 se exponen los resultados correspondientes a la caracterización físico-química de los soportes $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ preparados por co-precipitación y su rendimiento en la oxidación de CO.

En el Capítulo 4 se estudian los catalizadores de CuO preparados mediante impregnación sobre los soportes estudiados en el capítulo anterior. Se llevan a cabo diversas caracterizaciones de sus propiedades físicas y químicas. A continuación se analiza la actividad catalítica en las reacciones CO-PROX, WGS y OWGS.

En el Capítulo 5 se presenta el resumen del trabajo de investigación, así como las conclusiones principales que pueden extraerse del mismo.

Finalmente, se incluyen en los Capítulos 6 y 7 la nomenclatura y bibliografía utilizadas a lo largo de la memoria, respectivamente.

Capítulo 2

MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

En este capítulo se describen los materiales, equipos y métodos experimentales empleados durante el desarrollo de este trabajo. Por una parte se especifican los reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores y a continuación, se describe la base teórica y la metodología empleada durante la realización del trabajo experimental. Por último, se describen los equipos utilizados para la evaluación catalítica de los catalizadores, detallando las condiciones de operación empleadas.

2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Para la preparación de los catalizadores se han empleado las siguientes sales precursoras: nitrato de cerio(III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suministrado por *Fluka*, de pureza >99,0%; cloruro de estaño(II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño(IV) pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) suministrados por *Sigma-Aldrich*, de pureza >99,995% y 98% respectivamente; y nitrato de cobre(II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) suministrado por *Panreac*, de pureza >99,0%. Otros compuestos que se han utilizado han sido: hidróxido amónico (NH_4OH), suministrado por *Panreac*; ácido clorhídrico (HCl); ácido nítrico (HNO_3); patrones de calibración del pH-metro.

Los gases empleados en la caracterización de los catalizadores han sido: 5% H_2/Ar , 5% O_2/He , 5% CO/He , 5 % CO_2/He , 20% $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$, 10% NH_3/He además de Ar y He , todos ellos suministrados por *Praxair*. Los gases empleados en los ensayos de actividad catalítica han sido: 50 % CO/N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 y He , todas ellas de una pureza superior a 99,99%, suministrados por *Praxair*.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen brevemente las técnicas empleadas en este trabajo para caracterizar los soportes y catalizadores.

2.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES

La adsorción física o fisisorción de gases es la técnica más empleada para la caracterización del área superficial de materiales porosos sólidos. Ésta proporciona información relativa al área superficial y a la estructura de los poros (volumen de poros y distribución de tamaños de poro) [148].

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido es a partir de la adsorción-desorción de un gas inerte, generalmente nitrógeno. Este método consiste en aplicar a la isoterma de adsorción de gases el método BET de Brunauer, Emmet y Teller [149]. Esta teoría se basa en el modelo monocapa de Langmuir [150] pero ampliado a la adsorción en multicapas, mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = V_m \frac{N_A}{V_{mol}} A_m \quad (2.1)$$

donde N_A es el número de Avogadro, V_m es el volumen de la monocapa, V_{mol} es el volumen molar del gas adsorbato y A_m es el área de la sección transversal del adsorbato para N_2 . La superficie específica se calcula dividiendo el área superficial por la masa del catalizador empleado en la medida.

Para la determinación del volumen y la distribución del tamaño de poros, uno de los métodos más extendidos es el método BJH (Barrer, Joyner y Halenda) [148]. Este modelo supone una geometría de poro, por regla general cilíndrica o

tipo rejilla, de manera que se puede calcular el volumen y la distribución de mesoporos a presiones relativas inferiores a 0,99.

Procedimiento experimental

Los ensayos isotermos de adsorción-desorción de N₂ (a -196 °C) se han llevado a cabo en un equipo de *Micromeritics* modelo *TRISTAR II 3020*, con objeto de determinar las propiedades texturales (superficie específica, volumen de poro específico y distribución de tamaño de poro) de los diferentes catalizadores preparados.

Previo al análisis, las muestras se someten a una limpieza *in situ* mediante una desgasificación en flujo continuo de N₂ a presión atmosférica y a una temperatura de 300 °C durante 10 horas, eliminándose la humedad del aire, las sustancias adsorbidas en la superficie de la muestra y los posibles condensados que puedan interferir en el análisis.

La toma de medidas que constituyen la isoterma es automática. La rama de adsorción se obtiene tras añadir sucesivos volúmenes de N₂ a la muestra y registrar los valores de presión de equilibrio, desde la presión más baja (< 1 Pa) hasta la de saturación del N₂ (\approx 101,3 kPa). De toda la rama se han seleccionado los puntos en el intervalo de presiones relativas de N₂ comprendido entre 0,06 y 0,20 para el cálculo de la superficie específica BET (S_{BET}). Seguidamente se obtiene la rama de desorción, eliminando sucesivos volúmenes conocidos de N₂ y registrando valores de presión de equilibrio hasta alcanzarse el cierre de la histéresis. La determinación del diámetro medio de poro se ha realizado a partir de la rama de desorción, mediante el método BJH, y el volumen de poro se ha estimado mediante el volumen de gas adsorbido a presiones relativas inferiores a 0,99.

2.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) es una técnica que permite estudiar la estructura interna de los sólidos cristalinos. Cuando los rayos X son dispersados por un entorno ordenado tiene lugar la difracción, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación incidente. La difracción se produce por efecto acumulativo de la dispersión generada cuando el haz de rayos X interacciona con las diferentes capas ordenadas que se encuentra a la misma distancia. La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y, a partir de él, pueden determinarse las distancias atómicas interplanares características de cada sólido. Por otro lado, la desviación con respecto a las condiciones ideales de la ley de Bragg (haz de rayos X paralelo y estrictamente monocromático), hace que el efecto de la difracción se produzca en un intervalo angular más o menos amplio, originando un ensanchamiento de las líneas del difractograma alrededor del valor teórico de θ .

Esta anchura adicional es debida al grado de perfección cristalina de la muestra. Además, el tamaño excesivamente pequeño de los cristalitas también provoca un ensanchamiento de los picos (β), de manera que cuanto menor es el tamaño de los cristales, mayor es la anchura del pico de difracción. La relación entre β y el tamaño de los cristales de la muestra a analizar (D) viene dada por la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{0,9\lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (2.2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación X.

El tamaño medio de cristal del óxido de cobre se ha determinado mediante el método de Scherrer, a partir de la anchura a mitad de altura del pico. En el caso del soporte se ha calculado tanto el tamaño de cristal como las microdeformaciones (ϵ) producidas por la incorporación de otro catión en la estructura de la ceria, para lo cual se ha empleado el método de Williamson-Hall (W-H).

Este método permite diferenciar las contribuciones del ancho de difracción cuando se debe al tamaño de cristal (β_S) y a las microdeformaciones (β_D) [151]. La dependencia de θ de ambos efectos es la base para la separación del tamaño y de la microdeformación en el análisis de Williamson-Hall:

$$\beta_{total} = \beta_S + \beta_D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} + \frac{4 \cdot (\epsilon \cdot \sin \theta)}{\cos \theta} \quad (2.3)$$

Representando $\beta \cdot \cos \theta$ frente a $\sin \theta$ se obtiene una recta, a partir de la cual se determina el tamaño de cristal (ordenada en el origen) y la microdeformación (pendiente de la misma).

Para el cálculo del parámetro de red (a) de la ceria y óxidos binarios se ha empleado el programa *CellRef*.

Procedimiento experimental

El análisis XRD se ha llevado a cabo en un difractómetro Philips PW1710 con geometría Bragg-Bretano, equipado con tubo de cobre que opera con $\lambda_{CuK\alpha media} = 1,5481 \text{ \AA}$, rendija variable de divergencia, intercambiador automático de muestras y monocromador secundario de grafito. Las condiciones de operación han sido: barrido angular en el intervalo 2θ de 20 a 80°, tamaño de paso 0,02° y tiempo de paso 1 s.

El método empleado ha sido el de la muestra en polvo. Para el tratamiento informático del difractograma e identificación de fases se ha empleado el software específico *PANalytical X'pert HighScore*, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD. Estas medidas han sido realizadas en los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU, a partir de ahora SGIker.

2.2.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF, *Dispersive X-ray Fluorescence*) es una técnica analítica empleada fundamentalmente para la determinación y cuantificación de los elementos presentes de muestras sólidas [152,153]. Esta técnica utiliza los rayos X que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico para identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Los rayos X se generan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética. Cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten la radiación X característica. La detección de estos rayos X se realiza mediante espectrómetros de dispersión de energías.

Procedimiento experimental

El método empleado ha sido el de una muestra en polvo haciendo uso de un equipo de fluorescencia de rayos X de dispersión de energías *Fisberscope X-Ray System XDAL*. Las condiciones instrumentales empleadas han sido: 50 kV, colimador de 60 micras y filtro primario de Ni. Estas medidas han sido realizadas en SGIker.

2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (DRS UV-vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible (DRS UV-vis, *Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*) es una técnica muy útil para el análisis cualitativo y la determinación estructural de especies, así como una técnica cada vez más extendida para el análisis cuantitativo. Para ello, se hace incidir un haz de radiación sobre una superficie rugosa y éste se ve reflejado difusamente. Esta radiación reflejada se detecta a través de una célula fotosensible y comparando esta intensidad con la de un patrón de referencia, se obtiene el porcentaje de reflectancia.

Procedimiento experimental

Los experimentos han sido realizados en un espectrofotómetro modelo *Cary 5000* (versión 1.12) acoplado a una esfera integradora de reflectancia difusa (*Varian, PA, USA*). Se ha operado en un intervalo comprendido entre 200 y 2000 nm, con un tiempo de medida de 0,1 s y una velocidad de 600 nm min⁻¹ manteniendo la energía del haz constante tanto en el rango de UV-vis como en el rango NIR. Los espectros han sido obtenidos en modo reflectancia y posteriormente transformados matemáticamente a absorbancia mediante el tratamiento de Kubelka-Munk. Estas medidas han sido realizadas en SGIker.

2.2.5. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se basa en la interacción entre la materia y los fotones, y el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Dicho principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones de una energía superior a la de ligadura de los

electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto la citada energía de ligadura [154]. Por tanto, la medida de la energía cinética de un fotoelectrón permite determinar su energía de ligadura que, junto con el valor de las intensidades de los picos de fotoemisión, permiten conocer el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales. De este modo se obtiene información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie de los catalizadores (hasta una profundidad 3λ), como composiciones superficiales y estado de oxidación de los elementos.

Procedimiento experimental

Los análisis se han llevado a cabo en un equipo de la casa *SPECS* equipado con analizador *Phoibos 150 1D-DLD* y fuente radiación monocromática Al K_{α} (1486,6 eV, profundidad 2,5 nm). Se ha utilizado "flood gun" para compensar el efecto de carga. Tras un análisis inicial para la identificación de los elementos presentes (*survey scan*, energía de paso de 40 eV), se han realizado los análisis de alta resolución de las regiones de los elementos detectados (energía de paso de 20 eV), con un ángulo de salida de electrones de 90° .

Los espectros obtenidos han sido corregidos con el pico del carbono adventicio C 1s, cuya energía de ligadura ha sido fijada en 284,6 eV. Los espectros han sido ajustados mediante el software *CasaXPS 2.3.16*, que modeliza las contribuciones Gaussianas-Lorentzianas después de la substracción del fondo tipo Shirley [155]. Estas medidas han sido realizadas en SGIker.

2.2.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de la mayoría

de los materiales o compuestos orgánicos y/o inorgánicos, permitiendo así su identificación. Esta técnica permite identificar el compuesto analizado, estudiar los defectos estructurales (vacantes de oxígeno) de las muestras analizadas mediante los desplazamientos de la frecuencia, y el ensanchamiento de los picos está relacionado con el tamaño de partícula.

Procedimiento experimental

Los espectros Raman se han obtenido en un espectrómetro Raman *Renishaw inVia*, acoplado a un microscopio Leica DMLD con una lente Leica 50_N Plan (apertura 0,75). El espectrómetro está equipado con un láser de 514 nm (Modu – Laser, de iones de argón) con una potencia máxima sobre la muestra de 20 mW. Cada espectro es la media de 10 scans en el intervalo 50-1500 cm^{-1} . La medida se ha repetido en diversos puntos de la muestra elegidos de forma aleatoria con el fin de comprobar la homogeneidad. Los análisis se han llevado a cabo en SGIker.

2.2.7. TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA

Los métodos para analizar las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura han llegado a ser de uso generalizado en el ámbito de la investigación catalítica, siendo numerosas las variantes existentes sobre esta técnica.

2.2.7.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y su posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura [156]. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se

puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados.

La técnica TPD es un método muy empleado en la determinación de la acidez de los catalizadores [157,158]. De este modo, midiendo de forma cuantitativa la cantidad de compuesto de carácter básico adsorbido y la posición de los picos de desorción se puede obtener la información sobre el número total de centros ácidos y su fuerza, aunque no ofrece información concerniente al tipo o naturaleza (Lewis o Brønsted) de los centros ácidos. La distribución de los centros ácidos en cuanto a su fuerza se ha realizado en función de su temperatura de desorción, definiendo centros ácidos débiles por debajo de 300 °C y centros ácidos fuertes por encima de la misma.

También se ha llevado a cabo un estudio de desorción a temperatura programada de agua (TPD-H₂O) para determinar la cantidad de agua adsorbida así como la capacidad del catalizador para disociarla. Esta propiedad de los catalizadores se ha analizado debido a que la disociación del agua es una etapa crítica en el mecanismo de reacción de la reacción WGS.

Procedimiento experimental

Los experimentos de desorción a temperatura programada se han llevado a cabo en un equipo *Micromeritics* modelo *Autochem 2910* provisto con un detector de conductividad térmica y de espectroscopía de masas (*MKS Cirrus LM99*). Previo a la adsorción, se ha realizado la limpieza y el acondicionamiento de la superficie del sólido.

Para la adsorción de NH₃, en primer lugar se realiza un acondicionamiento de la muestra (0,1 g) dispuesto en un reactor de cuarzo en forma de U, que consiste en circular una corriente 50 cm³ min⁻¹ de 5%O₂/He a 300 °C durante

una hora. A continuación, se enfría hasta 90 °C en una corriente de helio ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). La etapa de adsorción se realiza a continuación, introduciendo pequeños pulsos ($0,55 \text{ cm}^3$ cada pulso) de amoníaco ($10\% \text{ NH}_3/\text{He}$) a 90 °C, hasta saturación.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie de sólido, mientras que las demás capas se encuentran fisisorbidas y, por tanto, débilmente enlazadas. Esto supone que, antes de realizar un experimento de desorción, se deben eliminar todas las capas fisisorbidas. Para ello, se expone la muestra a un flujo de helio ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 hora a 90 °C. La desorción se realiza elevando la temperatura desde 90 hasta 500 °C en una corriente de helio ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), y se mantiene esta temperatura durante 60 minutos para desorber completamente el amoníaco residual.

En el TPD- H_2O , en primer lugar se realiza un pretratamiento de la muestra (0,1 g), consistente en secado en una corriente de He a 150 °C durante 2 horas. A continuación, y antes de comenzar la etapa de adsorción, la muestra se enfría hasta 50 °C en una corriente de He ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Seguidamente, la etapa de adsorción se realiza introduciendo pequeños pulsos de vapor de agua (corriente de He saturada al 5% en agua) hasta saturación. Para eliminar el agua fisisorbida, se realiza un barrido de la muestra con He ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 hora a 50 °C. La desorción se realiza elevando la temperatura desde 50 hasta 600 °C en una corriente de He ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), manteniendo esta temperatura durante 30 minutos.

2.2.7.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La técnica consiste en someter las especies reducibles de la muestra a una corriente que contiene gas reductor diluido mientras se produce un aumento progresivo de la temperatura a velocidad constante. Simultáneamente, se

monitoriza la señal que produce la corriente de salida al pasar por un detector de conductividad térmica. Una reducción de la muestra supone una disminución de la cantidad de H₂ en la corriente de salida, y por lo tanto un pico en el registro de señal. Los datos obtenidos son tanto la temperatura de reducción como el área bajo el pico, ya que ésta es proporcional a la cantidad de materia reducida.

Procedimiento experimental

Los análisis de reducción a temperatura programada se han realizado en un equipo de *Micromeritics* modelo *Autochem 2910* dotado con un detector de conductividad térmica para la recogida de datos. Durante la limpieza, la muestra (0,1 g) dispuesta en un tubo de cuarzo en forma de U, se trata con una corriente de He a 300 °C, durante 2 horas. A continuación, la muestra se enfría hasta 0 °C y se coloca la trampa de frío (refrigerada con isopropanol a su temperatura de fusión). Una vez alcanzada esta temperatura, se hacen fluir 50 cm³ min⁻¹ de una mezcla de 5% H₂/Ar a través de la muestra, desde 0 hasta 950 °C en el caso del soporte y desde 0 hasta 500 °C en el caso del catalizador. Se mantiene a esas temperaturas durante 1 hora y después se enfría hasta temperatura ambiente.

En algunos casos se ha realizado un segundo TPR. El segundo TPR se ha realizado tras oxidar la muestra resultante del primer TPR en una corriente de 50 cm³ min⁻¹ de 5% O₂/He, a 950 °C en el caso del soporte y a 500 °C en el caso del catalizador de cobre, durante 1 hora. Finalmente, se realiza el segundo TPR (TPR-2) de la misma forma que el anterior (TPR-1). A partir de los TPR se ha evaluado el Grado de Reducción (GR) de una muestra definido como el cociente entre el consumo de H₂ experimental y teórico para la reducción completa de las especies reducibles.

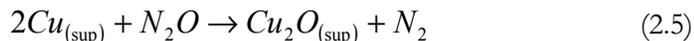
2.2.8. EVALUACIÓN DE LA DISPERSIÓN METÁLICA

La quimisorción de un gas sobre la superficie del catalizador es la técnica más habitual para la medida de la dispersión metálica en un catalizador. La dispersión metálica se define como la relación entre átomos metálicos superficiales y átomos totales del metal en el catalizador, y es de vital importancia ya que únicamente los átomos superficiales del metal actúan durante la reacción [159], y se ha medido por el cobre.

$$D_{Cu} (\%) = 100 \cdot \frac{N_{Cu,sup}}{N_{Cu,total}} \quad (2.4)$$

La dispersión del cobre se ha medido por el método de descomposición de N_2O . Inicialmente se reduce todo el cobre Cu^0 y a continuación se oxida de forma selectiva con N_2O a $90\text{ }^\circ\text{C}$ de modo que sólo se oxida el cobre superficial sin interactuar con la fase CeO_2 [160], lo que permite obtener valores fiables de dispersión.

Mediante la siguiente reacción se determina el N_2 generado cuantificándose así la cantidad de cobre superficial:



Conocidas la cantidad de cobre total y de cobre superficial se calcula la dispersión de cobre que presenta el catalizador.

Procedimiento experimental

Estos experimentos se han llevado a cabo en un equipo de *Micromeritics* modelo *Autochem 2910*, provisto con un detector de conductividad térmica.

Primero, se ha realizado la limpieza y el acondicionamiento de la superficie del sólido.

Durante el acondicionamiento, la muestra (0,1 g) dispuesta en un tubo de cuarzo en forma de U, se trata con una corriente de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He hasta $220 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un cuarto de hora. A continuación, se reduce la muestra con una corriente del $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ ($50 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) a $220 \text{ }^\circ\text{C}$, durante una hora. Después, se enfría con He hasta $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos y comienza la etapa de oxidación suave con N_2O introduciendo pequeños pulsos ($0,55 \text{ cm}^3$ cada pulso) de N_2O al $20\% \text{N}_2\text{O}/\text{He}$ ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta saturación. Mediante una trampa de N_2 líquido, se condensa el N_2O no reaccionado (temperatura de condensación $-88,5 \text{ }^\circ\text{C}$) para asegurarnos que únicamente llega al TCD el N_2 generado en la reacción 2.5 y así poder cuantificarlo.

2.2.9. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC)

Se define la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno, OSC (*Oxygen Storage Capacity*) como la cantidad de oxígeno almacenado y cedido por un catalizador, y está directamente relacionado con la concentración de vacantes de oxígeno [161]. Mediante la evaluación del almacenamiento de oxígeno se analiza la capacidad del catalizador de captar y ceder oxígeno, es decir, es una medida de la eficiencia redox de un catalizador. Estas medidas tienen sentido sobre los denominados soportes “activos”, aquellos que tienen facilidad para cambiar rápidamente de estado de oxidación, liberando átomos de oxígeno y creando de esta manera vacantes para el oxígeno [162,163].

Procedimiento experimental

Los ensayos se han llevado a cabo en un equipo de *Micromeritics* modelo *Autochem 2910*, acoplado a un espectrómetro de masa *MKS Cirrus LM99* para el seguimiento de las distintas especies.

Con el fin de obtener resultados comparativos, es conveniente que estas medidas se realicen en régimen isoterma. Se han llevado a cabo dos protocolos diferentes. En primer lugar, el estudio de los soportes se ha realizado en condiciones dinámicas a 250, 300 y 500 °C mediante pulsos alternados de CO y O₂, de dos minutos de duración. Se ha realizado un ciclo a cada temperatura para comprobar la capacidad de recuperación de la OSC. Cada ciclo de OSC consta de tres pulsos de 2 minutos de duración 5% CO/He → He → 5% O₂/He → He. El barrido con He se realiza para eliminar todo el O₂ remanente en fase gas y así, el CO₂ formado sea únicamente proveniente de la oxidación de CO con oxígeno estructural. La OSC se ha calculado a partir de la señal de CO₂ generado ($m/z=44$).

Por otro lado, para el estudio de los catalizadores de cobre soportado se ha diseñado el siguiente protocolo. En primer lugar se hace pasar un flujo de 5% O₂/He a 500 °C/1 h para oxidar la muestra. A continuación, se realizan 15 pulsos (0,55 cm³ cada pulso) de 5% CO/He. El CO₂ producido del primer pulso de CO es la OSC, mientras que la cantidad total de CO₂ formado en el conjunto de 15 pulsos de CO (suficientes para que no se forme más CO₂) es la capacidad de almacenamiento de oxígeno acumulado “*Oxygen Storage Capacity Complete*” (OSCC). La OSC se calcula a partir de la señal de CO₂ ($m/z=44$). Este valor caracteriza la cantidad de oxígeno disponible en el óxido. En la Figura 2.1 se muestra un experimento para la evaluación de la OSC. En cada pulso se observa cómo se genera una señal de CO₂, coincidente con el consumo de CO.

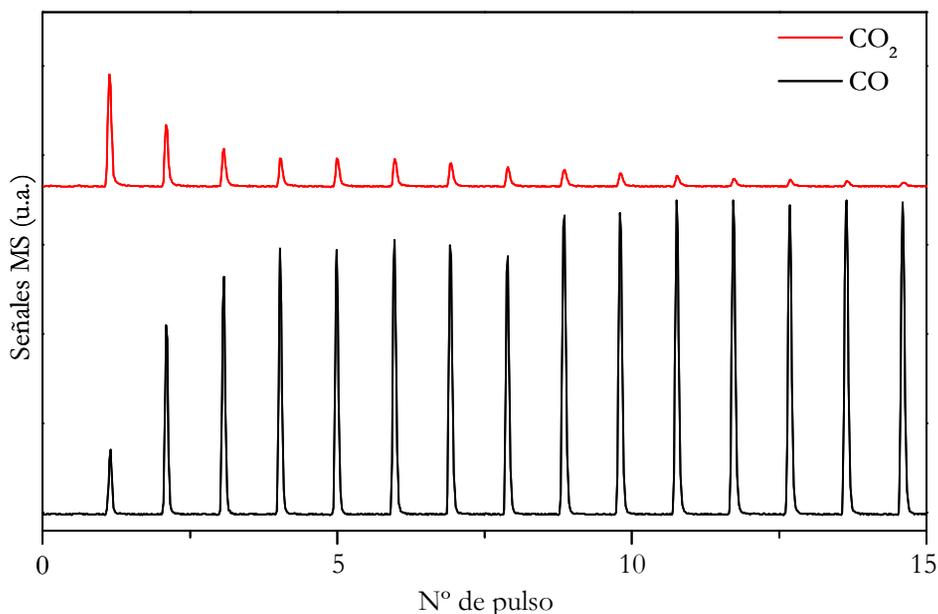


Figura 2.1. Señales QMS $m/z=28$ y 44 relativos a CO y CO₂, respectivamente, durante un experimento para evaluar la OSCC en la muestra CuCeSn-0,97.

2.3. SISTEMA DE REACCIÓN

En este apartado se describe el equipo experimental y los procedimientos de reacción realizados, así como los métodos de cálculo utilizados para la evaluación de la actividad y de la selectividad de los catalizadores en las reacciones estudiadas.

2.3.1. EQUIPO DE REACCIÓN

El equipo experimental utilizado para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores es un reactor tubular automatizado (*Microactivity – Reference PID Eng&Tech*). El equipo experimental se divide en tres secciones: sección de alimentación, sección de reacción y sección de análisis.

La sección de alimentación está constituida por las botellas y conducciones de los gases a alimentar (CO , CO_2 , H_2 , He y O_2), así como por el sistema de controladores de flujo másico (*Bronkhorst*).

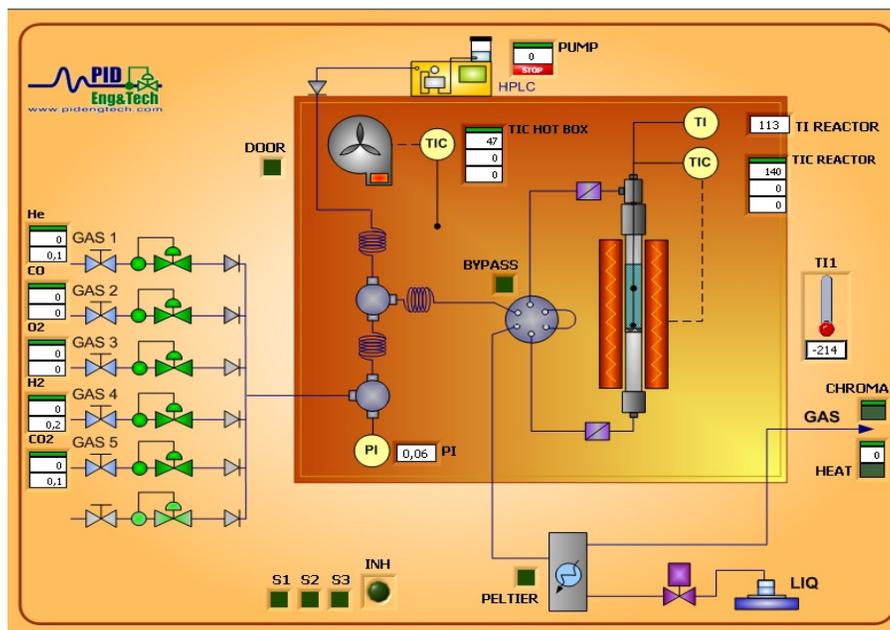


Figura 2.2. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

La sección de reacción consiste en un reactor tubular de lecho fijo, con flujo descendente. El reactor consiste en un tubo de acero inoxidable de 305 mm de longitud, con un diámetro externo de 14,3 mm y un diámetro interno de 91 mm. Tanto los compuestos de alimentación como los de la salida del reactor han sido continuamente monitorizados mediante un cromatógrafo de gases (*MicroGC Agilent Technologies 490*) con 3 columnas, dos tamices moleculares y una PPQ. En los tamices moleculares se analizan el CO y O_2 (fase móvil He) e H_2 (fase móvil Ar), mientras en la columna PPQ se analiza el CO_2 y H_2O . En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo del equipo experimental empleado para la evaluación de la actividad de los catalizadores. Antes de enviar a análisis, la

corriente de salida del reactor se condensa en un peltier para eliminar el H₂O que se alimenta y/o se genera en las reacciones.

2.3.2. PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN Y MÉTODO DE CÁLCULO

El procedimiento seguido para los ensayos de actividad de los catalizadores sigue el siguiente esquema:

- Pretratamiento: Los catalizadores de cobre, previamente a los ensayos de actividad catalítica para la reacción CO-PROX, han sido tratados *in situ* mediante un calentamiento en He (50 cm³ min⁻¹) a 150 °C durante 0,5 horas. Para los ensayos de actividad catalítica para la reacción WGS y OWGS, previamente se reducen *in situ* en 10% H₂/He (100 cm³ min⁻¹) a 300 °C durante 1 hora.

- Análisis de la alimentación: La corriente de alimentación se lleva directamente al sistema de análisis por medio de una válvula de 4 vías y se analiza antes y después de entrar en contacto con el catalizador por medio de un *bypass* del reactor. El periodo de estabilización de las señales relativas a los gases de entrada dura ~0,5 horas.

- Fase de reacción: Una vez estabilizada la señal de los gases de entrada se hacen pasar a través del lecho de catalizador y se comienza la reacción. La actividad catalítica se evalúa a diferentes temperaturas. Para ello, en primer lugar se alcanza la temperatura deseada y se mantiene dicha temperatura 15 minutos, tiempo durante el cual se realizan 3 análisis.

La actividad catalítica se ha estudiado a presión atmosférica. En todos los casos se ha trabajado con catalizador granular y el reactor se ha cargado con aproximadamente 0,1 g de catalizador (granulometría de 0,16-0,25 mm de diámetro) diluido en γ -alúmina (0,16-0,25 mm) hasta tener un volumen

aproximado de 1 cm³, con el objetivo de disipar el calor liberado durante la reacción, especialmente en la reacción CO-PROX. La composición de los diferentes ensayos catalíticos se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición de la corriente de alimentación en los distintos ensayos de actividad.

Gas	% Volumen de la alimentación			
	Oxidación de CO	CO-PROX	WGS	OWGS
CO	1	1	1	1
O ₂	0,5	1	0	0,1-0,2-0,3
H ₂	0	60	0	0
H ₂ O	0	0	2	2
Balance	98,5	38	97	97
Q _{total} (cm ³ min ⁻¹)	200			
GHSV (h ⁻¹)	12000			

Las conversiones de CO (X_{CO}) y de O₂ (X_{O_2}), se definen a partir de los flujos molares a la entrada y salida del reactor, de la siguiente manera:

$$X_{CO}(\%) = \frac{F_{CO-entrada} - F_{CO-salida}}{F_{CO-entrada}} \cdot 100 \quad (2.8)$$

$$X_{O_2}(\%) = \frac{F_{O_2-entrada} - F_{O_2-salida}}{F_{O_2-entrada}} \cdot 100 \quad (2.9)$$

En ausencia de reacciones paralelas, tales como reacción WGS o metanación, la selectividad del oxígeno para oxidar el CO se denomina S_{CO} y se define según la siguiente ecuación:

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO-entrada} - F_{CO-salida}}{F_{O_2-entrada} - F_{O_2-salida}} \cdot \frac{100}{2} \quad (2.10)$$

Introduciendo en la ecuación anterior el parámetro de cantidad de oxígeno (λ), la selectividad se puede determinar mediante la ecuación siguiente:

$$S_{CO}(\%) = \frac{X_{CO}}{X_{O_2}} \cdot \frac{100}{\lambda} \quad (2.11)$$

Capítulo 3

ÓXIDOS BINARIOS DE CERIO Y ESTAÑO

3. MODIFICACIÓN DE LA CERIA POR INCORPORACIÓN DE ESTAÑO

En este capítulo se preparan y caracterizan óxidos de cerio dopados con estaño en distintas proporciones. También se han preparado óxidos puros de Ce y Sn. Mediante diferentes técnicas de caracterización se determinan la estructura, morfología, propiedades redox y actividad catalítica de estos óxidos en la reacción de oxidación de CO.

3.1. PREPARACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE CERIO, DE ESTAÑO Y CERIO-ESTAÑO

El método de preparación elegido ha sido por precipitación en el caso de los óxidos simples, y coprecipitación en el caso de los catalizadores binarios. En primer lugar, se ha estudiado la influencia del pH del medio y del agente usado para la precipitación de los sólidos. El pH se ha variado entre 7,5 y 10,5 y se han usado dos agentes: hidróxido de amonio e hidróxido de sodio. Para elegir entre NaOH y NH₄OH, se ha preparado un óxido mixto con un contenido atómico de Sn del 25% a diferentes pH. Se ha elegido esta cantidad de estaño ya que en la mayoría de los casos la cantidad que se va a incorporar es inferior a este valor. Como no se ha observado diferencia significativa entre los óxidos de Ce y Sn obtenidos con ambos agentes, se ha optado por la utilización de hidróxido de amonio evitando introducir en el medio iones sodio (Na⁺) ya que puede resultar difícil su eliminación en la etapa de lavado. En la Figura 3.1 se muestra el efecto del pH y del agente precipitante en la composición del óxido binario resultante. Como se puede observar, para obtener la composición deseada el pH óptimo está alrededor de 9.

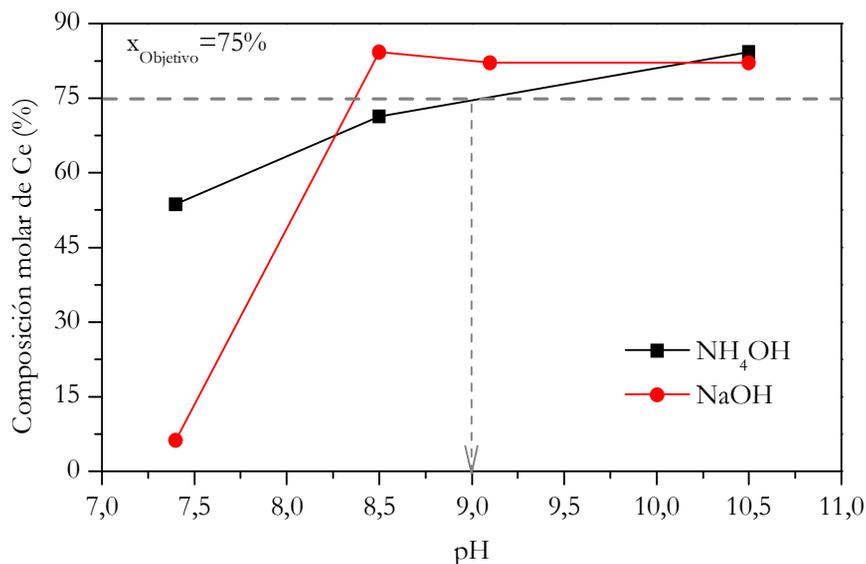


Figura 3.1. Efecto del pH en la síntesis del óxido mixto CeSn-0,75.

En la Tabla 3.1 se muestra la composición determinada mediante XRF de los óxidos preparados a diferentes pH y con diferentes agentes precursoros.

Tabla 3.1. Composición de los óxidos obtenidos a diferentes pH y con diferentes agentes precipitantes (% atómico).

Agente precursor	pH	%Ce
NaOH	7,4	8,6
	8,5	72,8
	9,1	73,9
	10,5	76,1
NH ₄ OH	7,4	56,0
	8,5	61,1
	10,5	83,9

Una vez fijado el pH y elegido el agente precipitante, se ha preparado la serie de óxidos binarios de cerio y estaño, así como los óxidos puros. Los

extremos se corresponden a los óxidos puros de cerio (CeSn-1) y estaño (CeSn-0). Estos se han preparado mediante precipitación con hidróxido de amonio a pH 9 a partir de los precursores $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. El método de síntesis comienza con la disolución de nitrato de cerio y cloruro de estaño. Para disolver $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es necesario bajar a pH 1, añadiendo unas gotas de HCl, para su completa disolución. A continuación, se lleva a pH 9 mediante la adición controlada de hidróxido de amonio, manteniendo una agitación continua durante hora y media, a temperatura ambiente. El sólido obtenido, se filtra y se lava repetidamente con agua templada, se seca a 110 °C durante 12 horas en estufa y se calcina en aire a 500 °C durante 5 horas en mufla.

La nomenclatura de estos óxidos es CeSn-x donde x indica la fracción molar de la ceria.

3.2. ANÁLISIS TEXTURAL

La Figura 3.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro para todas las muestras CeSn-x.

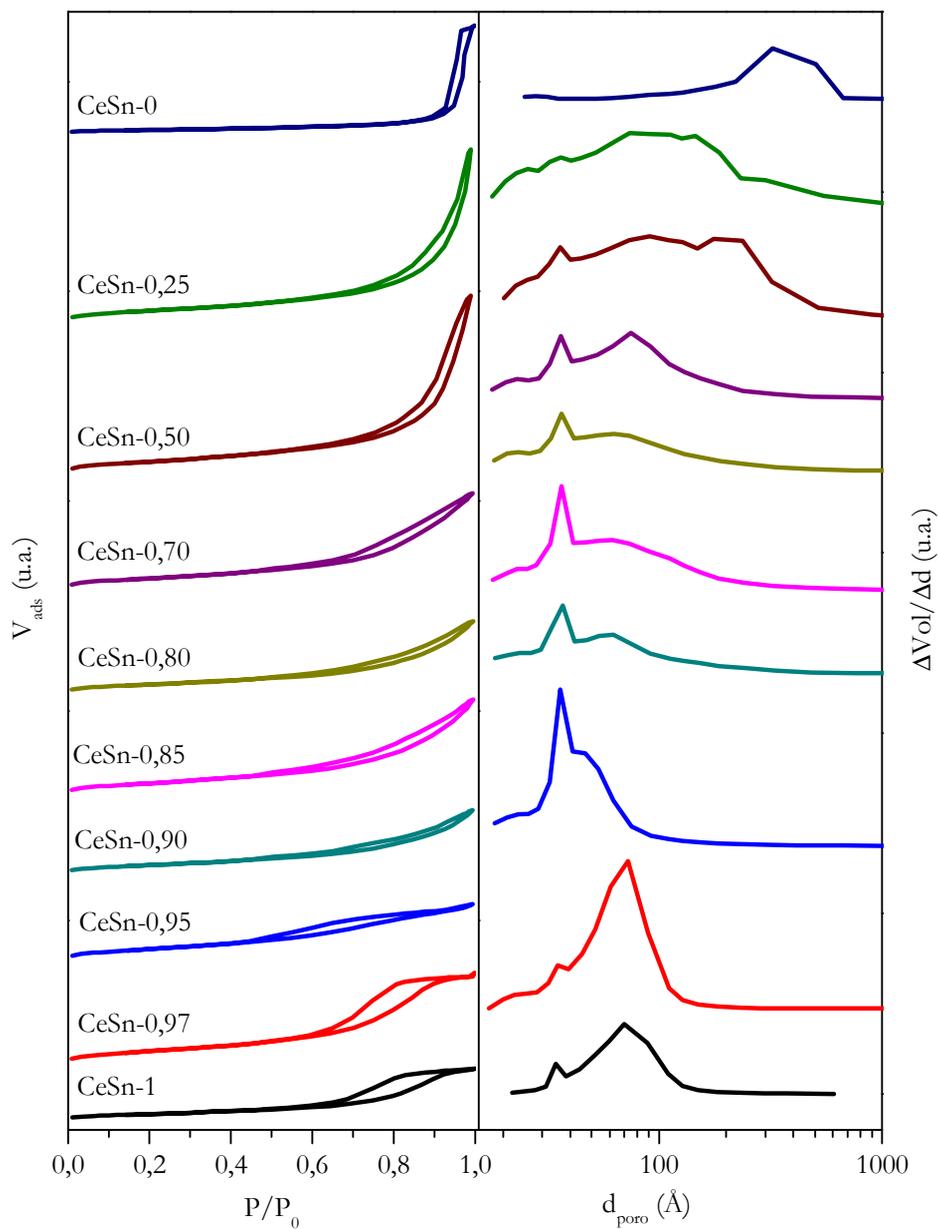


Figura 3.2. (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno; (B) Distribución del tamaño de poro.

Tabla 3.2. Propiedades texturales y composición másica de los óxidos CeSn-x.

Óxido	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	d _{poro} (Å)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Contenido de Ce*
CeSn-1	0,059	73	22,4	1,0
CeSn-0,97	0,090	67	40,0	0,96
CeSn-0,95	0,063	51	42,0	0,91
CeSn-0,90	0,065	79	31,2	0,85
CeSn-0,85	0,097	85	41,3	0,80
CeSn-0,80	0,074	87	31,3	0,73
CeSn-0,70	0,103	88	40,0	0,70
CeSn-0,50	0,164	144	43,4	0,46
CeSn-0,25	0,142	155	40,5	0,12
CeSn-0	0,063	326	11,7	0,0

* Fracción atómica de cerio respecto al total de cationes (Ce/(Ce+Sn)).

La superficie específica (S_{BET}) de los óxidos binarios de Ce y Sn aumenta sustancialmente con respecto a los óxidos puros y se encuentran en el intervalo 30-40 m²/g (Tabla 3.2). Los óxidos de Ce y Sn preparados en este trabajo presentan S_{BET} similar [164] o superior a otros trabajos publicados en bibliografía [165]. El incremento de S_{BET} observado en los óxidos mixtos se puede explicar por el aumento de la estructura porosa y la disminución del tamaño de cristal al incorporar el segundo catión [166].

Los óxidos binarios de Ce y Sn presentan un contenido real de cerio menor que el nominal. La desviación del valor nominal aumenta con el contenido nominal de estaño (desde ~1% para CeSn-0,97 hasta ~9% para CeSn-0,5). La mayor desviación (52%) se produce para la muestra CeSn-0,25. Probablemente esto es debido a la formación del complejo Ce(OH)₂¹⁺ que es soluble en las condiciones de síntesis (pH 9) [167], mientras el estaño precipita completamente como SnO₂.

3.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

La estructura de los óxidos CeSn_x se ha analizado por la técnica de XRD, Raman y DRS UV-vis. Mediante la difracción de rayos X en polvo se han identificado las fases cristalinas presentes en los óxidos, y se han calculado el tamaño de cristalito de las fases detectadas y las microdeformaciones estructurales (ϵ) en la estructura de la ceria.

Los espectros XRD de los óxidos CeSn_x se muestran en la Figura 3.3. Para el óxido de cerio (CeSn_1) se ha identificado la fase cúbica tipo cerianita (ficha PDF 81-792) mientras para el óxido de estaño (CeSn_0) se ha identificado la fase tetragonal tipo rutilo (casiterita) (ficha PDF 41-1445). Estas son las únicas fases que se han identificado en los óxidos binarios con $x \leq 0,80$. Sin embargo, en los óxidos binarios con $x > 0,80$ únicamente se ha identificado la fase cúbica tipo cerianita (ficha PDF 81-792) indicativo de la formación de un óxido mixto, sin segregación de fases. Los óxidos que presentan una fase segregada de SnO_2 , excepto $\text{CeSn}_{0,80}$, se han descartado para futuros estudios.

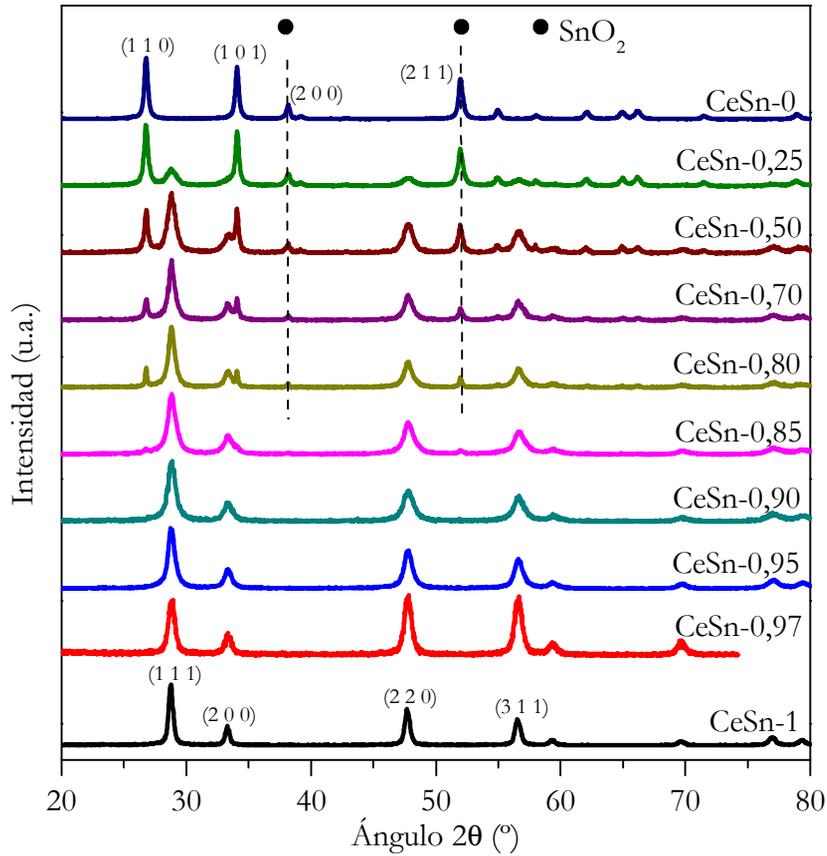


Figura 3.3. Espectros de difracción de rayos X de los óxidos CeSn-x.

En la Figura 3.4 se muestra la relación de la anchura a media altura (FWHM) del pico principal de la ceria (111) con el contenido de estaño. Al aumentar el contenido de Sn, es decir (1-x), se produce un ensanchamiento progresivo de los picos de difracción correspondientes a la ceria, lo cual confirma que el estaño se incorpora a la estructura de la ceria [168]. Para el óxido CeSn-0,80 la anchura disminuye debido a la segregación parcial del SnO₂.

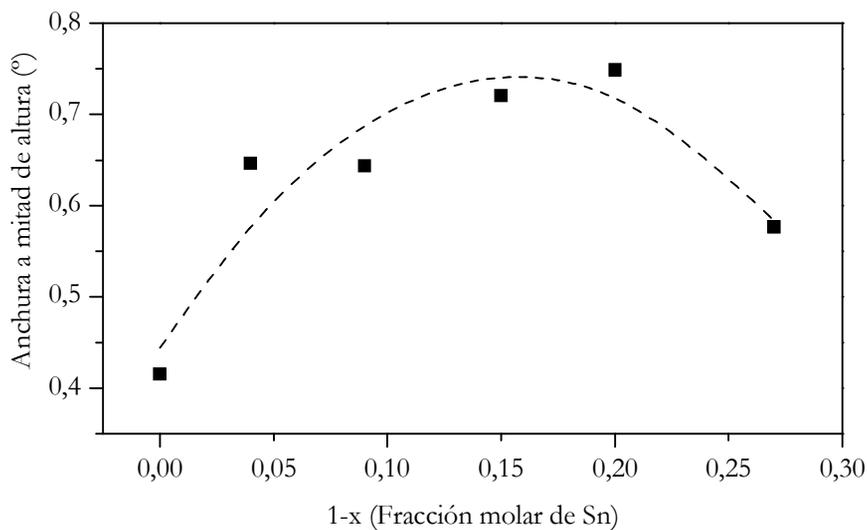


Figura 3.4. Anchura a mitad de altura del pico (111) de la ceria frente a la fracción de estaño.

En la Tabla 3.3 se muestran los parámetros estructurales de los óxidos CeSn_x , obtenidos con el programa *Ce/Ref*.

Tabla 3.3. Parámetros estructurales de los óxidos CeSn_x .

Óxido	d_{XRD} (nm)	ϵ (%)	a (Å)	Fases presentes
CeSn-1	29,2	0,15	5,4134	CeO ₂
CeSn-0,97	16,3	0,17	5,4119	Óxido mixto Ce-Sn
CeSn-0,95	13,5	0,26	5,4087	Óxido mixto Ce-Sn
CeSn-0,90	13,6	0,25	5,4089	Óxido mixto Ce-Sn
CeSn-0,85	14,5	0,29	5,4045	Óxido mixto Ce-Sn
CeSn-0,80	18,9	0,24	5,4045	Óxido mixto Ce-Sn + SnO ₂
CeSn-0	43,3	0,16	4,7407 $c/a=0,67243$	SnO ₂

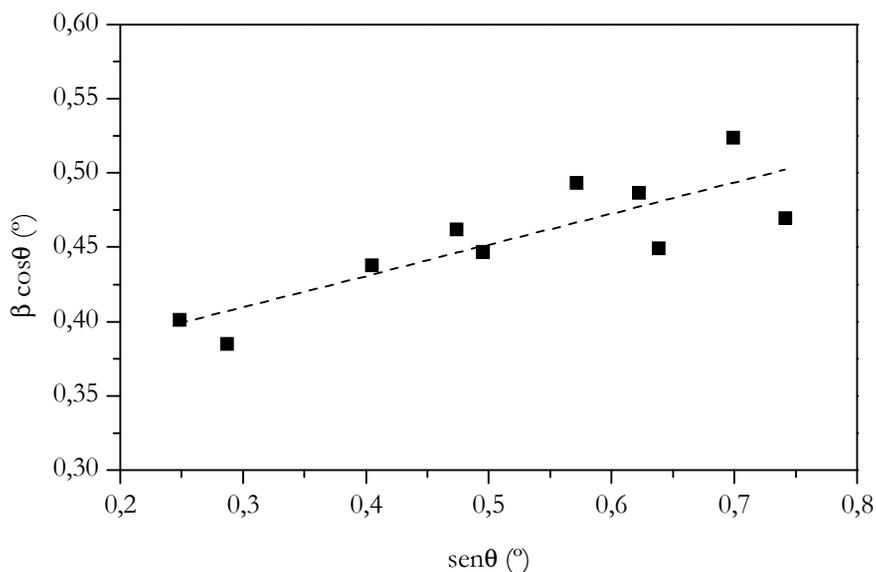


Figura 3.5. Ejemplo del ajuste realizado mediante el método Williamson-Hall para el óxido CeSn-1.

En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de la representación de Williamson-Hall para la muestra CeSn-1, donde los puntos son los datos experimentales y la línea discontinua es el ajuste lineal. De la pendiente del ajuste y de la ordenada en el origen se obtienen ϵ y el tamaño de cristal, respectivamente.

Los datos experimentales del parámetro de red (a) de la ceria se han ajustado mediante la ley de Vegard, obteniendo la siguiente correlación ($r^2=0,988$):

$$a \text{ (Å)} = 5,4134 + 0,2530 \cdot (1-x) \cdot \Delta r \quad (3.1)$$

donde $\Delta r = r_{\text{Sn}^{4+}} - r_{\text{Ce}^{4+}}$, diferencia de los radios iónicos de Sn^{4+} y Ce^{4+} .

Esta correlación ha permitido estimar el límite de solubilidad del estaño en el interior de la ceria en 22% molar.

El análisis de Williamson-Hall del espectro XRD indica que el tamaño de cristal de los óxidos mixtos es menor que el del óxido de cerio lo que indica que la presencia de los iones Sn^{4+} en la estructura de la ceria impide su crecimiento. Similar resultado han obtenido otros autores [169]. Las microdeformaciones (ϵ) asociadas a los defectos estructurales de la ceria aumentan significativamente con respecto al óxido de cerio al incorporar más del 5% molar de estaño. El radio iónico del Sn^{4+} (0,81 Å) es menor que de Ce^{4+} (0,97 Å), lo que crea las microdeformaciones, tal y como se observa tras un análisis más detallado de los parámetros de la red cristalina. El menor radio iónico de Sn^{4+} frente al de Ce^{4+} produce una contracción de la celda unidad que aumenta el número de deformaciones estructurales.

Todos los compuestos que contienen cerio se han ajustado con el grupo espacial $fm-3m$ y los parámetros de red se muestran en la Tabla 3.3. El parámetro de la red del óxido de cerio está cerca de lo esperado (5,413 Å) [110]. El óxido de estaño pertenece al grupo espacial $P42/mnm$, con la celda unidad similar al hallado por otros autores, como se muestra en la Tabla 3.3 [170]. Como se observa en la tabla al incrementar el estaño incorporado en la estructura disminuye el parámetro de red de la ceria.

Continuando con el análisis estructural de los óxidos CeSn-x se ha llevado a cabo la espectroscopía de Raman. Los espectros Raman de la serie de óxidos CeSn-x se muestran en la Figura 3.6. En el caso del óxido de cerio el pico centrado en 464 cm^{-1} se atribuye al modo vibracional (F2g) de la red cristalina cúbica tipo cerianita donde los átomos de oxígeno vibran simétricamente alrededor del catión. Otras bandas Raman menos intensas se observan a 587 y

1170 cm^{-1} , y están relacionadas con las vacantes de oxígeno [171]. El espectro Raman del óxido de estaño consiste en una señal intensa a 633,4 cm^{-1} correspondiente a la elongación del enlace Sn-O simétrico A1g, mientras la señal más débil, localizado a 776 cm^{-1} , se corresponde con el alargamiento del enlace Sn-O asimétrico B2g, ambas señales características para SnO₂ de fase tetragonal tipo rutilo (casiterita) [172], de acuerdo con XRD.

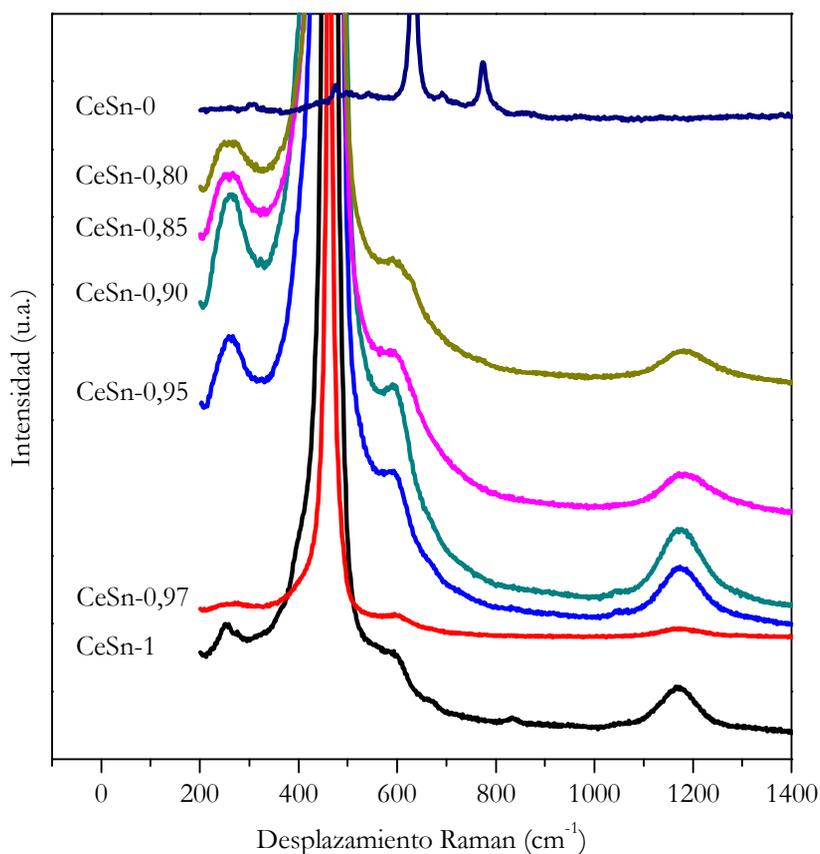


Figura 3.6. Espectros Raman para la serie CeSn-x.

Los espectros Raman de los óxidos binarios CeSn-x muestran un perfil similar al óxido de cerio, excepto la muestra CeSn-0,80, que presenta una

incipiente señal correspondiente al SnO_2 debido a la segregación de la fase. Estos resultados sugieren que la fase tipo fluorita se mantiene hasta una composición del 15% de Sn, de acuerdo con los resultados XRD.

Un análisis más detallado de los espectros Raman de los óxidos mixtos muestra tres características significativas relacionadas con el aumento de la cantidad de estaño: (i) un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, (ii) un progresivo y lineal incremento de la anchura de los picos, y (iii) un incremento de la asimetría de los mismos. En la Figura 3.7 se muestra el desplazamiento de la banda Raman F2g de la ceria en función la cantidad de estaño incorporado. Esta evidencia también ha sido corroborada por Grover y cols. [173]. Excepto para la muestra CeSn-0,80 que se desvía de este comportamiento, el desplazamiento de la banda Raman F2g disminuye linealmente con la adición del estaño. La divergencia en la tendencia del desplazamiento en las señales Raman de la muestra CeSn-0,80 se explica por a la segregación parcial del estaño, tal y como se observa en los difractogramas de XRD.

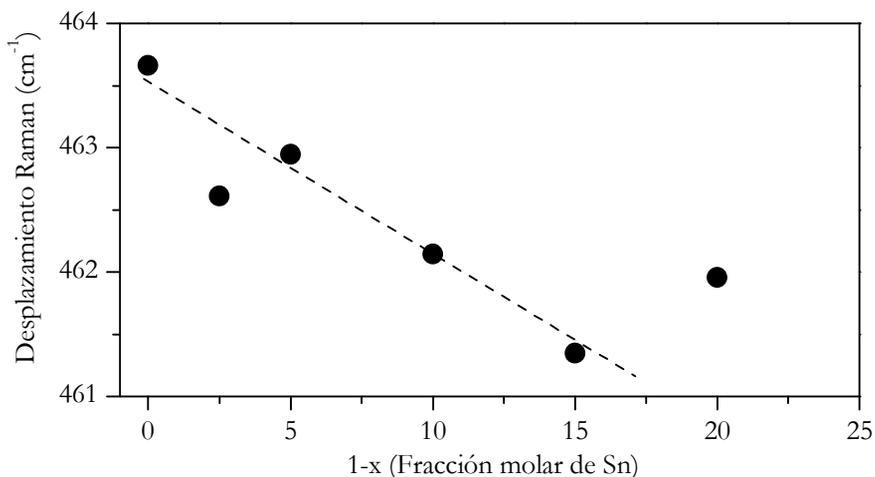


Figura 3.7. Desplazamiento de la banda F2g de la ceria de las muestras CeSn-x.

Los espectros Raman se han deconvolucionado con el fin de determinar la concentración de vacantes de oxígeno. Al dopar la ceria con estaño, los iones Ce^{4+} son sustituidos por Sn^{4+} generando vacantes de oxígeno de un modo aleatorio en la estructura cristalina del óxido resultante [173]. De hecho, las señales Raman a 587 y ~ 1200 cm^{-1} se atribuyen a las vacantes de oxígeno debido a la no-estequiometría de las nanopartículas del óxido de cerio. La Figura 3.8 muestra la evolución de la relación de intensidades de los picos a 587 y 464 cm^{-1} (I_{585}/I_{464}) con el contenido del estaño. La cantidad de vacantes de oxígeno en la estructura de la ceria aumenta linealmente con la cantidad de estaño añadido, lo cual concuerda con el incremento de las microdeformaciones observadas. Otra vez, el comportamiento de $CeSn_{-0,80}$ difiere ligeramente de esta tendencia, ya que ofrece una concentración de defectos estructurales inferior al estimado mediante interpolación, que coincide con la menor microdeformación de la muestra.

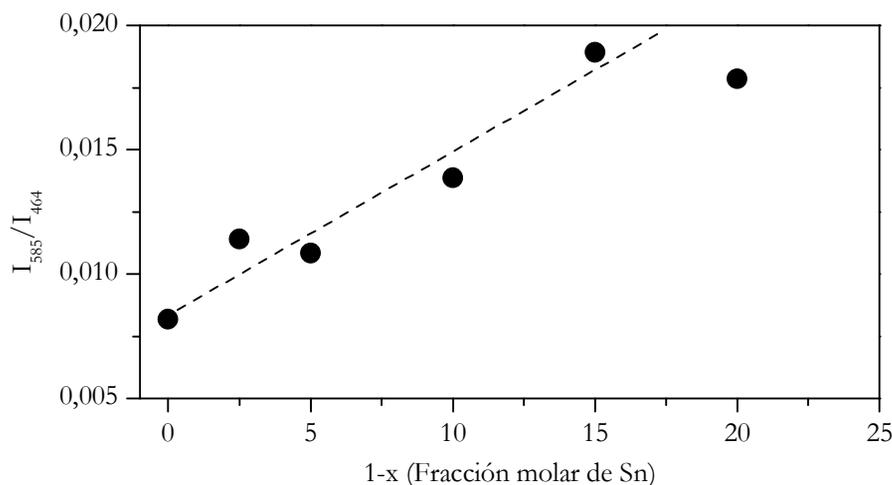


Figura 3.8. Intensidad relativa entre los picos a 587 y 464 cm^{-1} .

La segunda y tercera características observadas en los espectros Raman se contemplan en la Figura 3.9 donde se representa la anchura de la señal 464 cm^{-1} de la ceria y el coeficiente de asimetría (a/b) frente al contenido de estaño. El coeficiente de asimetría se ha determinado ajustando la banda con una función Gaussiana + Lorentziana. El coeficiente de asimetría (a/b) se define como la relación de anchura entre la mitad de la izquierda y la mitad de la derecha de la anchura total a mitad de altura. La determinación de la anchura de los picos proporciona información sobre la presencia de defectos estructurales así como del tamaño de cristal.

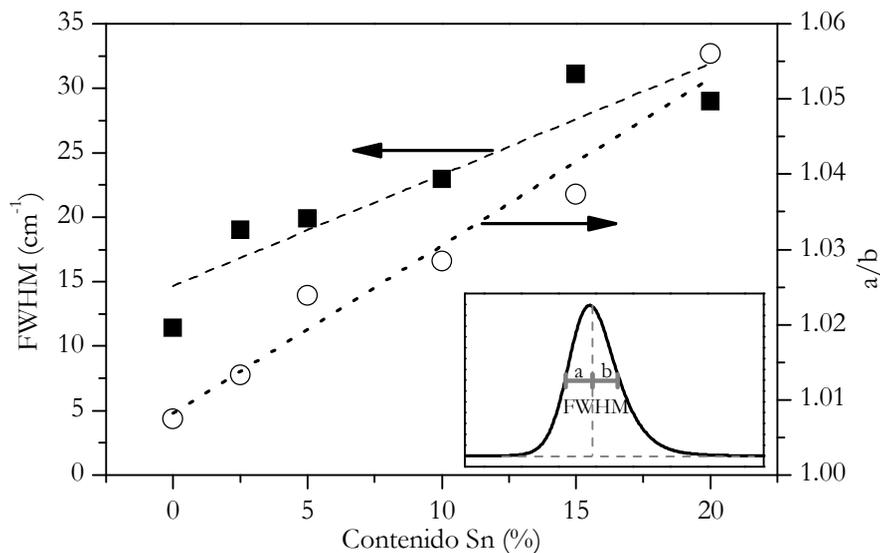


Figura 3.9. Anchura del pico F2g y el coeficiente de asimetría (a/b) frente al contenido de estaño. En el recuadro se indica cómo se ha calculado el coeficiente de asimetría.

La anchura de la señal está relacionada con: (i) la presencia de vacantes de oxígeno, y (ii) la existencia de finos cristales no-estequiométricos [174-176]. En los óxidos estudiados, el tamaño de cristal disminuye cuando se compara con el óxido puro (como se determina en XRD). Sin embargo, el continuo incremento

de la anchura de la señal Raman y de a/b está relacionado con el incremento del contenido de estaño, lo cual sugiere que ambos efectos se deben a la presencia de vacantes de oxígeno.

En la Figura 3.10 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de absorción DRS UV-vis de los óxidos puros CeSn-1, CeSn-0 y de los óxidos binarios CeSn-0,95 y CeSn-0,80.

Los espectros, en general, son amplios y apenas se observan picos bien definidos. Todas las muestras que contienen cerio muestran una fuerte absorción por debajo de 400 nm. El óxido de cerio muestra bandas de absorción a 268 y 332 nm atribuidas a transiciones de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ y $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ respectivamente [177]. El espectro del óxido de estaño muestra un máximo de absorción a 234 nm, relacionado con la transición de carga $O^{2-} \rightarrow Sn^{4+}$ [178].

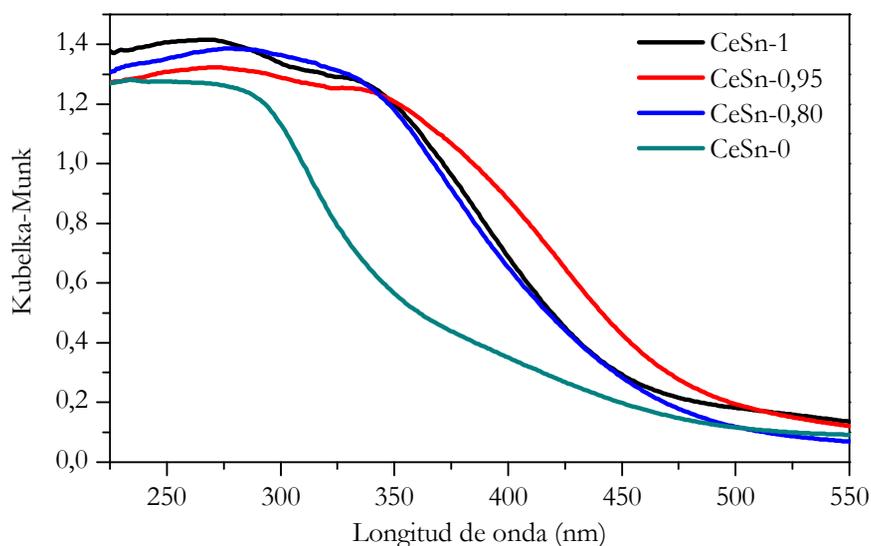


Figura 3.10. Espectros de adsorción de DRS UV-vis.

El espectro de los óxidos binarios de Ce y Sn muestra características similares al óxido de cerio puro, aunque menos definidos. Dependiendo de la cantidad de estaño incorporado se distinguen dos características en lo que a la ceria se refiere: (i) para bajas concentraciones de estaño ($x \geq 0,85$) se produce un desplazamiento al rojo (incremento de la longitud de onda) con respecto de la ceria pura, y (ii) en el caso del óxido con una concentración mayor de estaño ($x \leq 0,80$) se observa un ligero desplazamiento hacia el azul (menor longitud de onda). Se han determinado tanto el salto de la banda directa (Ed) como el salto de la banda indirecta (Ei) de los óxidos CeSn-x, como se indica a continuación, y se han representado frente a la energía fotónica en función de la concentración de Sn (Figura 3.11)[179].

$$\text{Para } Ed: \quad \alpha \cdot (h \cdot \gamma) = A(h\gamma - Ed)^{1/2} \quad (3.2)$$

α : Coeficiente de absorción.

A : Constante.

$h\gamma$: Energía del fotón

Ed : Energía de la banda directa.

$$\text{Para } Ei: \quad \alpha \cdot h \cdot \gamma = A(h\gamma - Ei)^n \quad \text{donde } n=2 \quad (3.3)$$

Los sólidos pueden tener variedad de defectos estructurales y algunos de ellos se asocian con las transiciones electrónicas, por lo que son detectables por DRS UV-vis.

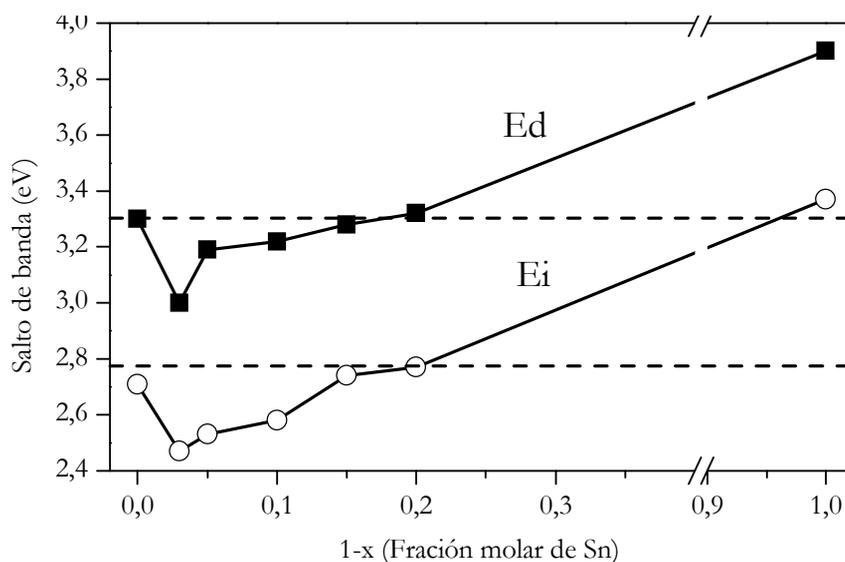


Figura 3.11. Saltos de banda directa e indirecta en función del contenido de estaño.

Ambos saltos de banda, directa e indirecta, aumentan con la adición de Sn, mostrando un mínimo para la muestra con menor contenido de estaño (CeSn-0,97). De acuerdo con los resultados de XRD, los óxidos mixtos (sin estaño segregado) muestran un salto de banda menor que la ceria pura. La muestra CeSn-0,80, que según se dedujo por XRD y Raman contiene parte del óxido de estaño segregado, es la única con salto de banda mayor que la ceria pura. El salto de banda directo del óxido de cerio obtenido en este trabajo se encuentra cerca de la ceria másica (3,02 eV) [180]. La energía del salto de banda de la ceria generalmente se ve incrementada para tamaños de partícula pequeños debido al efecto de confinamiento cuántico [181]. En estas muestras el efecto cuántico del tamaño debe descartarse debido al tamaño de partícula, que es superior a 13 nm. Por ello, el desplazamiento hacia el azul de los óxidos mixtos (sin fase segregada) se ha relacionado con el aumento de defectos estructurales en concordancia con los resultados XRD y Raman [182].

Se puede concluir que la adición de estaño disminuye el parámetro de red de la estructura cúbica de la ceria, aumentando las microdeformaciones estructurales que favorecen la presencia de vacantes de oxígeno. Estas vacantes aumentan linealmente con la cantidad de estaño. Esta adición no debe ser superior al 20% atómico en estaño, ya que por encima de este valor se encuentra el estaño segregado dando como resultado un sólido no homogéneo. De los análisis de Raman se concluye que los óxidos mixtos con $0,85 \leq x \leq 1$ son una monofase sólida. Las microdeformaciones asociadas a los defectos estructurales de la ceria aumentan significativamente con respecto al óxido de cerio al incorporar más del 5% atómico de estaño, lo cual favorece la presencia de vacantes de oxígeno.

3.4. PROPIEDADES REDOX

En este apartado se describen y discuten los resultados obtenidos en el análisis de la reducibilidad con hidrógeno de los óxidos CeSn-x y de su capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno.

3.4.1. REDUCIBILIDAD CON H₂

En los procesos catalíticos como la oxidación de CO, CO-PROX y WGS, la reactividad del oxígeno estructural es crucial para el diseño de catalizadores activos. Es por esto por lo que se ha analizado la cantidad de oxígeno disponible de los óxidos CeSn-x. Para conocer el patrón de reducibilidad con hidrógeno de cada muestra y su capacidad de ceder oxígeno se han obtenido los perfiles de reducción en H₂ a temperatura programada (TPR-H₂).

La Figura 3.12 (A) muestra los perfiles de la primera reducción con hidrógeno (TPR-1) de la serie de óxidos CeSn-x.

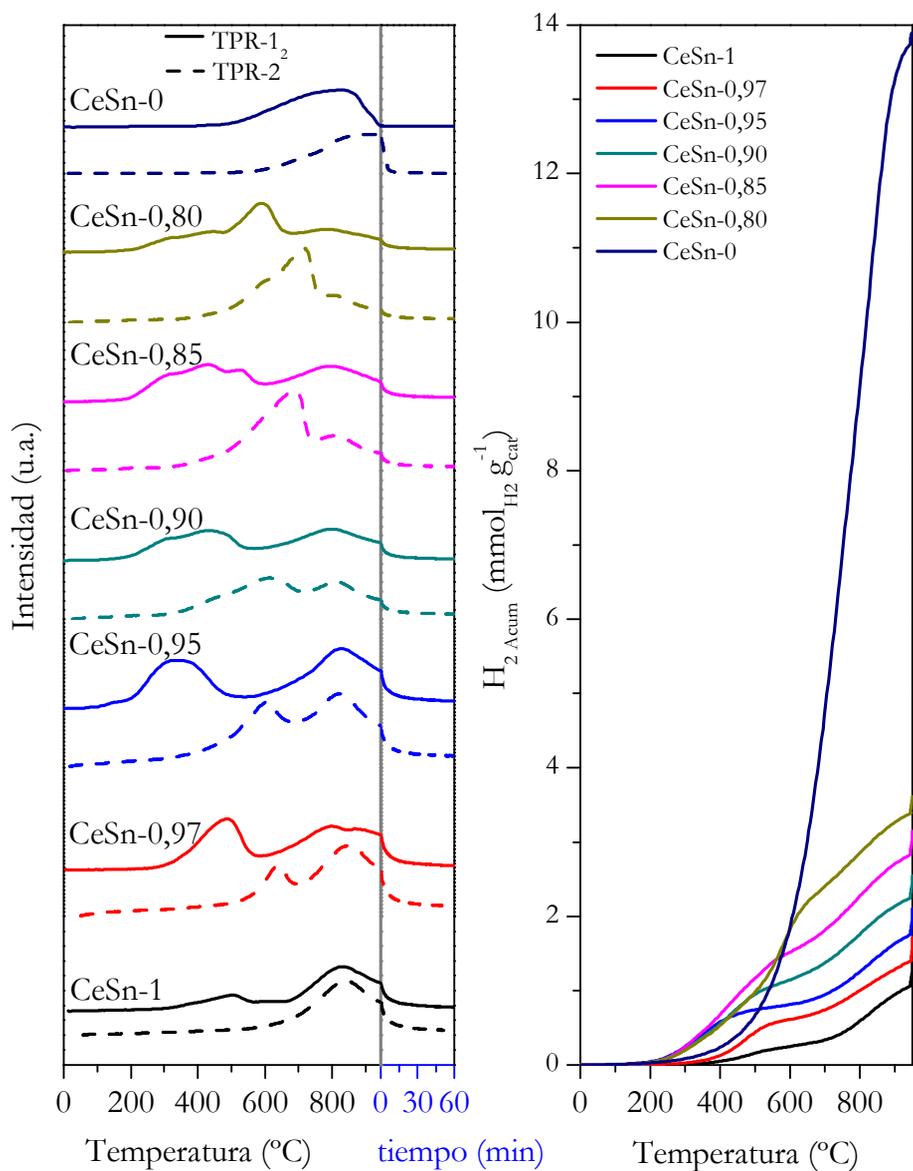


Figura 3.12. (A) Perfiles de reducción de los óxidos CeSn-x; (B) Consumo acumulado de hidrógeno en el intervalo 0-950 °C.

El óxido de cerio muestra dos intervalos de temperatura de reducción: uno a baja temperatura, por debajo de 550 °C, y otro a alta temperatura, por encima de los 700 °C. El pico de baja temperatura, centrado a 516 °C, corresponde a la reducción de la ceria superficial y el de alta temperatura, centrado a 845 °C, se debe a la reducción de las capas más internas de la ceria (*bulk*) [112]. El perfil de reducción del óxido de estaño muestra un pico principal de reducción que comienza a ~500 °C, con un máximo en torno a los 800 °C (en la Figura 3.12 (A) se ha atenuado la intensidad de la señal 4 veces). También se observa la presencia de picos mucho menos intensos en torno a 300 y 450 °C, que sugieren la reducción $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ en la superficie y en capas más internas, respectivamente [183]. La menor intensidad de estos picos, en comparación con el pico principal, se debe a la baja área superficial de la muestra.

Tabla 3.4. Consumo de H_2 ($\text{mmol}_{\text{H}_2} \text{g}^{-1}$) y grado de reducción (GR, %) en el TPR- H_2 de los óxidos CeSn-x.

Muestra	TPR-1			TPR-2	
	$\text{H}_2^*_{\text{TOTAL}}$	GR (%)	H_2 a $T < 600 \text{ °C}^{**}$	$\text{H}_2 \text{ Sn}_{\text{teórico}}$	H_2
CeSn-1	1,41 (2,91)	48,5	0,25 (505)	0,00	1,44
CeSn-0,97	1,72 (3,32)	51,8	0,61 (494)	0,27	1,66
CeSn-0,95	2,11 (3,84)	54,9	0,81 (358)	0,60	1,98
CeSn-0,90	2,55 (4,46)	57,2	1,15 (433)	1,00	2,38
CeSn-0,85	3,15 (4,98)	63,3	1,52 (430)	1,33	2,97
CeSn-0,80	3,62 (5,70)	63,5	1,82 (599)	1,79	3,51
CeSn-0	11,43 (13,27)	86,1	1,89	13,27	11,01

* Los valores entre paréntesis corresponden al consumo teórico de H_2 .

** Los valores entre paréntesis corresponden a la temperatura del máximo consumo de H_2 por debajo de 600 °C.

En la Tabla 3.4 se muestran el consumo de hidrógeno y su valor teórico, el grado de reducción (GR) alcanzado a 950 °C y el consumo de H₂ estimado para la reducción completa de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y de Sn⁴⁺ a Sn²⁺ en el primer análisis TPR-H₂ (TPR-1).

La Figura 3.12 indica que los óxidos binarios presentan una temperatura de reducción menor que la de los óxidos puros. Esta disminución indica que existe una sinergia entre el óxido de cerio y el óxido de estaño, que surge por el intercambio entre los dos electrones de los pares redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ y Sn⁴⁺/Sn²⁺ [184]. En los enlaces Ce-O-Sn el oxígeno está unido débilmente debido a modificaciones en la electronegatividad de Ce y Sn, por lo que es más fácil extraerlo que en los enlaces Ce-O-Ce o Sn-O-Sn [92]. En sistemas similares (Ce-Zr, Ce-Th o Ce-La), se ha observado que los óxidos dopados son más fácilmente reducibles debido a la disminución de energía del enlace Ce-O [185]. Esta disminución se debe al aumento de la densidad de defectos estructurales que incrementan la movilidad del oxígeno y promueven la reducibilidad de los óxidos mixtos [186,187]. Además, esta promoción en la reducibilidad está acompañada por el mayor área específica de los óxidos binarios. Con el incremento del contenido en estaño los picos a baja temperatura se vuelven más complejos. Los óxidos binarios con $x \geq 0,85$ muestran picos de reducción en dos intervalos de temperatura, por debajo y por encima de 600 °C. Para CeSn-0,80 no se observan intervalos diferenciados de temperatura debido a que parte del estaño se encuentra segregado.

Tomando como referencia el comportamiento de reducción con H₂ de los óxidos puros, en el caso de los óxidos binarios los picos de baja temperatura (por debajo de 600 °C) se han asignado a la reducción de las especies superficiales Ce⁴⁺-O-Ce⁴⁺, Ce⁴⁺-O-Sn⁴⁺, y Sn⁴⁺-O-Sn⁴⁺, sin que se haya podido distinguir entre ellas [164,183,184]. Mientras, el pico de alta temperatura se ha asignado a la

reducción de las capas más internas. En todos los casos, el pico de alta temperatura se encuentra entre 775 y 900 °C, que coincide con la temperatura de reducción másica de CeSn-1 y de CeSn-0. En el caso de los óxidos binarios, a 600 °C todo el estaño se ha reducido de Sn⁴⁺ a Sn²⁺ y comienza a reducirse la ceria (Tabla 3.4).

El perfil de reducción de la muestra con menor cantidad de estaño (CeSn-0,97) es similar al del óxido de cerio, pero con un sustancial incremento del consumo de H₂ a baja temperatura. Esto corrobora que la incorporación de Sn⁴⁺ a la estructura de la ceria promueve su reducibilidad gracias al incremento de defectos estructurales [128]. En la Figura 3.12 (B) se muestra el consumo acumulado de hidrógeno de todos los óxidos frente a la temperatura. Se observa que por debajo de 300 °C, la reducibilidad de los óxidos mixtos decrece en el siguiente orden CeSn-0,85 > CeSn-0,95 ~ CeSn-0,80 > CeSn-0,90 > CeSn-0,97, lo cual se correlaciona con las deformaciones estructurales de las muestras.

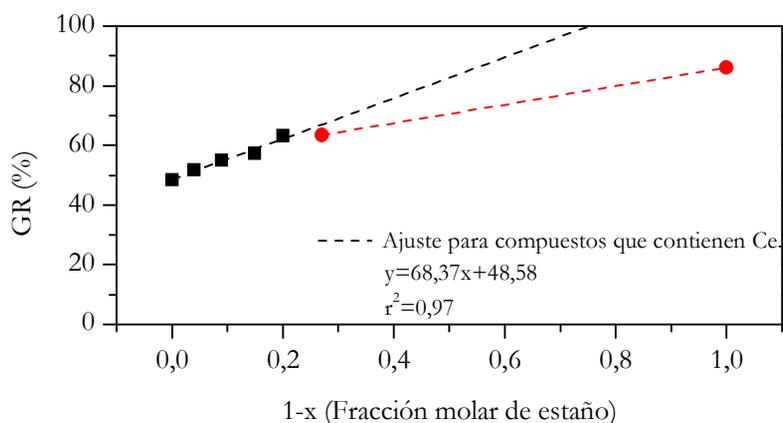


Figura 3.13. Grado de reducción de la serie CeSn-x.

La Figura 3.13 indica que la adición de estaño, además de disminuir la temperatura de reducción de los óxidos, aumenta su grado de reducción, ya que

aumenta linealmente con 1-x. El pico principal de reducción del óxido CeSn-0,80 centrado a 630 °C está relacionado con la reducción de la fase de óxido de estaño segregada, detectada por XRD, que desplaza la reducción del CeSn-0 superficial a temperaturas más altas [164].

Con el objeto de estudiar la reversibilidad en la oxidación-reducción, los óxidos CeSn-x han sido sometidos a una segunda reducción (TPR-2) tras oxidación intermedia. Tras el TPR-1, todos los óxidos han sido sometidos a un tratamiento oxidativo, y a continuación, se lleva a cabo un segundo ensayo de reducción TPR-2 (líneas discontinuas Figura 3.12 (A)). Comparando con el TPR-1 los picos asignados a la reducción de las especies superficiales (~600 °C) se desplazan hacia temperaturas más altas. Sin embargo, el perfil del pico asignado a la reducción de las capas internas del óxido (~800 °C) es similar en ambos TPR. En todas las muestras que contienen Sn, el consumo total de hidrógeno del TPR-2 es inferior al consumo del TPR-1. Esto se atribuye a que tras el TPR-1, parte del estaño se encuentra como Sn⁰, y el tratamiento oxidativo no ha podido oxidarlo completamente. En este sentido, SnO₂ es un compuesto que activa fácilmente el O₂ disociándolo y derramándolo en la superficie (*spillover*); esto hace que parte de la superficie de los óxidos se haya oxidado en un grado mayor que antes de hacer el TPR-1, de ahí la diferencia de perfiles [188].

3.4.2. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC)

La capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno (OSC) de los óxidos CeSn-x en condiciones dinámicas se ha evaluado a 250, 350 y 500 °C. De acuerdo con el protocolo explicado en el Capítulo 2, en la Figura 3.14 se muestra, a modo de ejemplo, el registro en el espectrómetro de masas de las señales correspondientes a CO, O₂ y CO₂ para la muestra CeSn-1 a 500 °C.

La medida consta de tres pulsos. Con cada pulso de CO se observa cómo se genera una señal de CO₂, equivalente al consumo de CO. Este CO₂ proviene de la oxidación de CO con oxígeno cedido por la estructura del óxido ya que no queda O₂ en la fase gas tras el barrido con He, tras el cambio He→5% CO/He se observa la formación de un pico correspondiente a CO₂ con la correspondiente disminución de la señal de CO. En el cambio He→5% O₂/He, se observa otro pico de CO₂, debido a la oxidación con O₂ del CO adsorbido como carbonatos en la superficie [65,189].

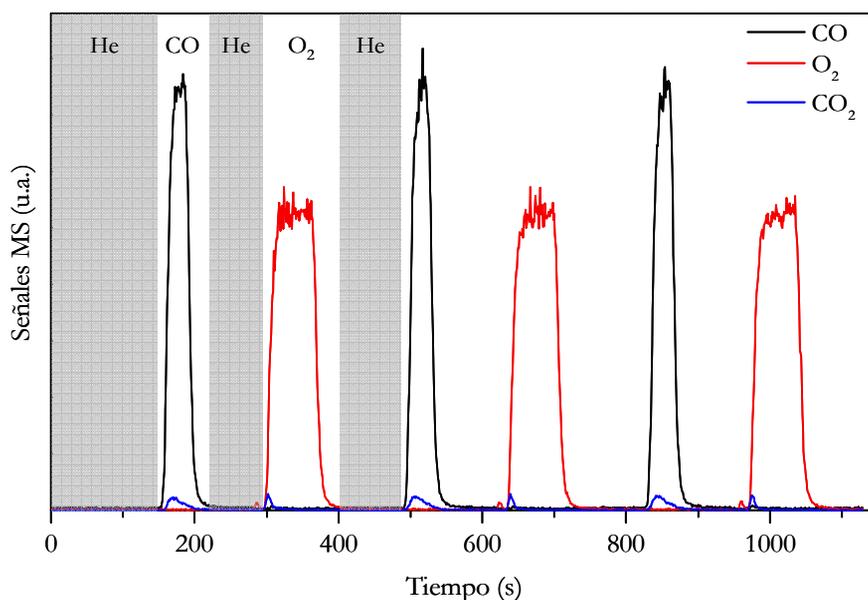


Figura 3.14. Ejemplo de 3 ciclos He→CO→He→O₂→He a 500 °C con la muestra CeSn-1.

La capacidad de adsorción y cesión de oxígeno (OSC) se ha evaluado como CO₂ que se genera en cada cambio He→CO. En la Figura 3.15 se muestran los OSC (en $\mu\text{mol}_{\text{CO}_2} \text{g}^{-1}$) de la serie de óxidos CeSn-x.

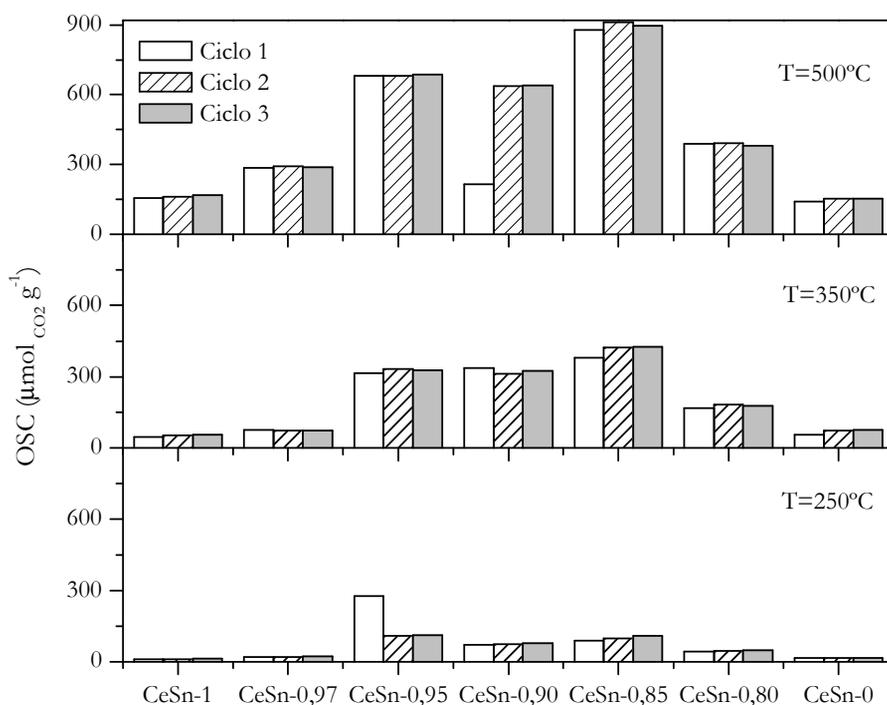


Figura 3.15. OSC a 250 °C, 350 °C y 500 °C para la serie de óxidos CeSn-x.

Como es de esperar, la OSC aumenta con la temperatura para todos los casos, debido al aumento de la velocidad de difusión de oxígeno en las capas más profundas de los óxidos [190]. A 250 °C, el CO tiene una capacidad muy pequeña para extraer el oxígeno de los óxidos y formar CO₂. Los óxidos binarios tienen un incipiente OSC (~100 μmolCO₂ g⁻¹), excepto el óxido binario con menor contenido de estaño (CeSn-0,97). Este óxido también es el menos reducible a 250 °C tal y como se observa en los TPR-H₂, además de mostrar la menor microdeformación estructural.

A mayores temperaturas (350 y 500 °C) el óxido de cerio tiene una OSC de 50,8 y 161,1 μmolCO₂ g⁻¹, respectivamente, y es menor que la del óxido de estaño

(68,6 y 174,8 $\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$). Por otro lado, la OSC aumenta con el contenido de estaño para $x \geq 0,85$, y decrece para $x = 0,80$. El aumento de defectos estructurales conlleva una mayor OSC, y cuanto mayor es la distorsión estructural, como es el caso de los óxidos binarios, mayor es la movilidad del oxígeno, con lo que la reducción no se limita a la superficie, sino que se extiende a las capas interiores. Además, la sustitución de Ce^{4+} por Sn^{4+} crea más vacantes aniónicas asociadas con $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ y $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ mejorando la movilidad del oxígeno en las capas internas [191]. En resumen, el incremento de OSC con el contenido de Sn se atribuye al mayor número de defectos estructurales y a que el estaño también tiene habilidad para el proceso redox $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ [192]. De entre los óxidos binarios, la menor OSC de la muestra CeSn-0,80 es debido a que parte del óxido de estaño se encuentra segregado en la superficie del catalizador en forma de SnO_2 másico, menos reducible y por tanto, menos capaz de ceder oxígeno.

La Figura 3.16 muestra que existe una relación lineal de la OSC con los defectos estructurales. En el cambio de $\text{He} \rightarrow \text{CO}$, el CO extrae un átomo de O del óxido creando una vacante que puede ser en el cerio o en el estaño (Ce^{3+} o Sn^{2+}). Este oxígeno de la red es más fácilmente extraíble en los óxidos binarios, tal y como se ha visto en los ensayos TPR- H_2 . Tras el cambio $\text{He} \rightarrow \text{O}_2$ se observa un consumo de O_2 (Figura 3.14), para oxidar las especies Ce^{3+} y Sn^{2+} a Ce^{4+} y Sn^{4+} . El OSC prácticamente constante de los 3 ciclos indica que se restauran completamente las vacantes de oxígeno de los óxidos durante esta etapa de oxidación, propiedad esencial para las reacciones de oxidación catalítica por el mecanismo de Mars-van Krevelen.

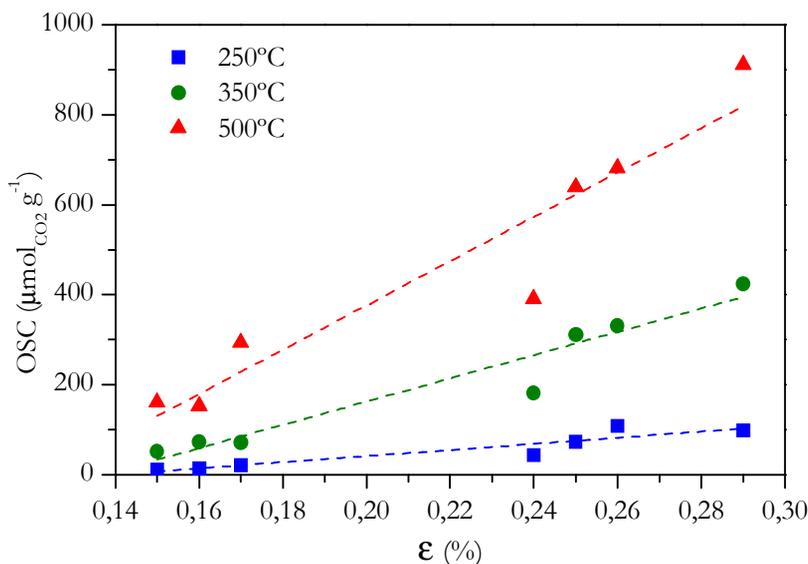


Figura 3.16. Relación OSC vs. microdeformaciones estructurales evaluadas por XRD.

3.5. CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES

3.5.1. ESTADO DE OXIDACIÓN Y COMPOSICIÓN EN LA SUPERFICIE

Los óxidos CeSn-x se han analizado por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), haciendo espectros detallados de las regiones Ce 3d, Sn 3d y O 1s. En la Figura 3.17 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros XPS de los óxidos puros (CeSn-1 y CeSn-0) y de los dos óxidos con el mayor y menor contenido de estaño (CeSn-0,97 y CeSn-0,80), respectivamente, en las regiones Ce 3d y Sn 3d_{5/2}. La Figura 3.17 (A) muestra el espectro XPS del nivel básico de Ce 3d de las muestras que contienen cerio. Los espectros de alta resolución para Ce 3d_{3/2} y Ce 3d_{5/2} han sido ajustados con 10 picos de acuerdo a la referencia [193].

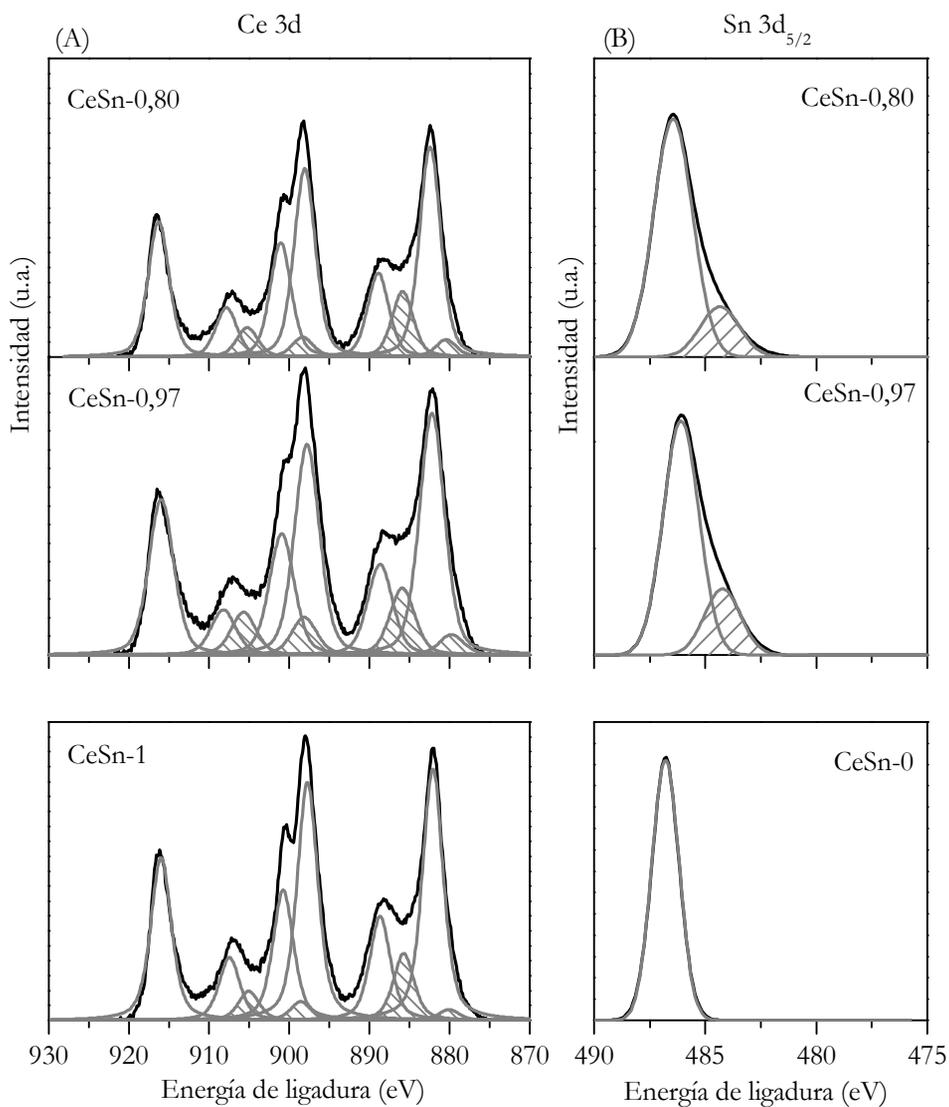


Figura 3.17. Espectros XPS en alta resolución de las regiones (A) Ce 3d; (B) Sn 3d_{5/2}.

En todas las muestras que contienen cerio se observa la contribución tanto de Ce⁴⁺ como de Ce³⁺ (área sombreada en la Figura 3.17 (A)). La intensidad de los picos correspondientes a Ce³⁺ es relativamente baja en comparación con la

intensidad de los picos de Ce^{4+} , lo cual sugiere que en la superficie de las muestras el principal estado de oxidación del cerio es $4+$, tal y como ocurre con la ceria dopada con otros cationes [187,194]. La estimación cuantitativa de los iones Ce^{3+} en la superficie se ha realizado utilizando la relación de áreas de los picos de la figura ($Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$) [195]. Entre todos los óxidos, el óxido de cerio puro muestra la menor fracción de cerio reducido (0,117), y como tendencia general, dicha fracción aumenta con la adición de estaño, siendo máximo para la muestra CeSn-0,80 (0,145) tal y como se muestra en la Figura 3.18 (A). Esto corrobora que el incremento de los microdefectos estructurales y la reducción del tamaño de partícula causados por la incorporación del Sn, aumentan la reducibilidad de los óxidos binarios, como también se ha observado mediante TPR- H_2 . La coexistencia de ambos estados del cerio es crucial para un buen rendimiento catalítico en la oxidación de CO, que mejoran sus propiedades redox [196].

La Figura 3.17 (B) muestra el espectro en alta resolución XPS del nivel básico de Sn $3d_{5/2}$. El óxido de estaño presenta un único pico, simétrico, centrado a 486,8 eV, que es la contribución debida al estaño oxidado, indistinguible entre $2+$ y $4+$ [197]. Para los óxidos binarios, la señal Sn $3d_{5/2}$ se vuelve ligeramente más compleja con un segundo pico a menor energía de ligadura (484,4 eV). Este pico es la contribución del estaño metálico, formado probablemente debido a la foto-reducción, promovida por la ceria. También se observa que con el aumento del contenido de estaño se produce un ensanchamiento de los picos, que también evidencia la presencia de Sn^0 [198]. Se observa que para CeSn-0,97 y CeSn-0,80 el pico de Sn principal se desplaza a menores energías de enlace. Esto indica un cambio en la composición química alrededor del Sn, como es el caso de la presencia de CeO_2 . Este desplazamiento de Sn a menor energía de enlace indica también cierta reducción del Sn.

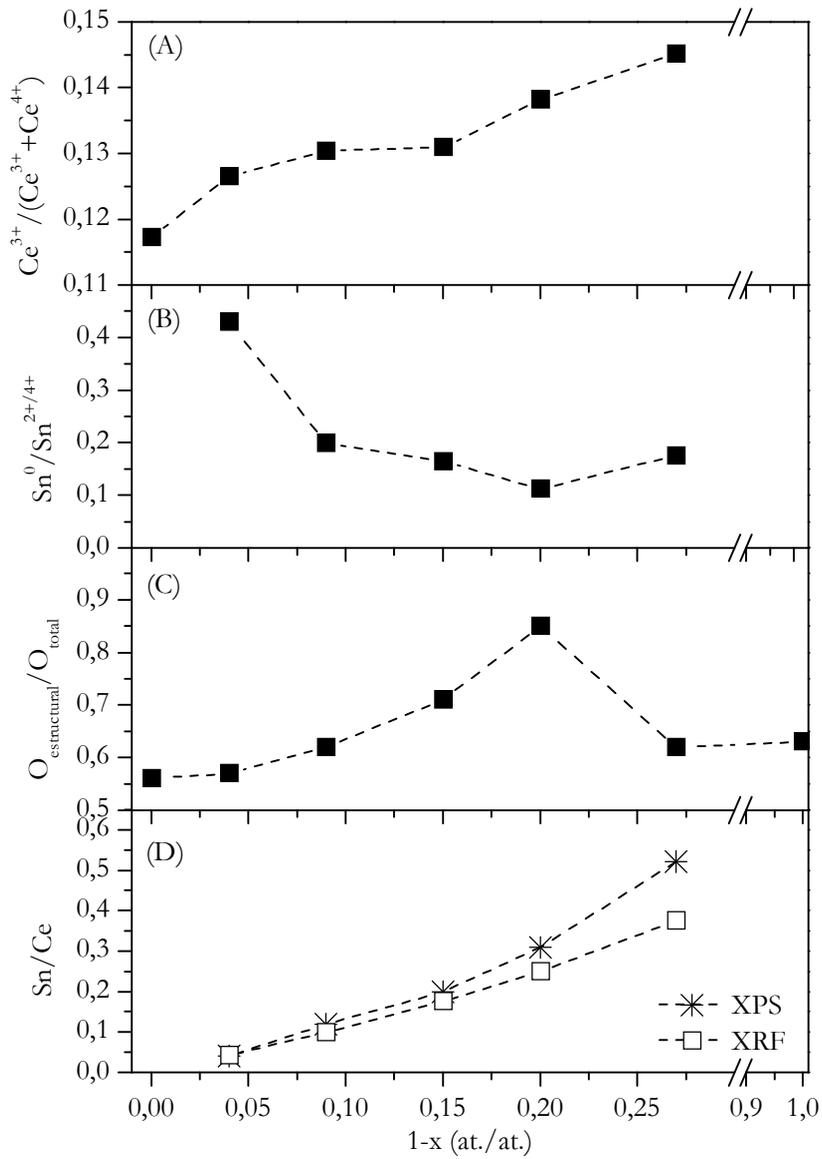


Figura 3.18. Variación con el contenido de Sn de: (A) Fracción de Ce^{3+} ; (B) Fracción de Sn^0 ; (C) Relación $O_{estructural} / O_{total}$; (D) Relación Sn/Ce .

En la Figura 3.18 (B) se ha representado la fracción de Sn^0 (área sombreada en la Figura 3.17 (B)) respecto al estaño oxidado (suma $4+$ y $2+$) denominado Sn^{oxid} . Como indica la figura, a medida que aumenta el contenido en Sn disminuye la fracción de estaño Sn^0 , drásticamente al pasar de CeSn-0,97 a CeSn-0,95 , y luego de forma más suave. En la muestra CeSn-0,80 aumenta ligeramente.

Otra característica del espectro $\text{Sn } 3d_{5/2}$ es que el pico de alta energía de enlace se desplaza ligeramente hacia menores energías de ligadura, en comparación con CeSn-0 (desplazamiento $\sim 0,4$ eV). Este hecho refleja una transferencia de carga entre el cerio y el estaño [199]. Todas estas características sugieren que los óxidos mixtos se forman a causa de la fuerte interacción óxido de estaño-ceria. Por otro lado, la relación atómica $\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+/4+}$ en la superficie de los óxidos (Figura 3.18 (B)) decrece con el incremento del contenido de estaño.

Los espectros de alta resolución XPS O 1s de las muestras CeSn-x se muestran en la Figura 3.19. El espectro O 1s se ha deconvolucionado en tres contribuciones de oxígeno siguiendo el procedimiento asumido en la bibliografía [187]: (i) el pico a menor energía de enlace (~ 528 eV) que corresponde al oxígeno de la estructura; (ii) el pico de energía de enlace intermedio ($\sim 529,6$ eV) se ha asignado principalmente a los iones de oxígeno de la superficie relacionados con las vacantes de oxígeno, y (iii) el pico de alta energía de enlace ($\sim 531,5$ eV), que se atribuye a los iones de oxígeno de baja coordinación superficial, tales como los grupos hidroxilo y el oxígeno adsorbido en la superficie de los óxidos. El área relativa del pico de energía de enlace intermedio, que se muestra en la Figura 3.18 (C), aumenta continuamente con la adición de estaño, alcanzando el máximo para la muestra CeSn-0,85 , y decreciendo para la muestra CeSn-0,80 . Esta misma tendencia se observa con las microdeformaciones (ver Tabla 3.3).

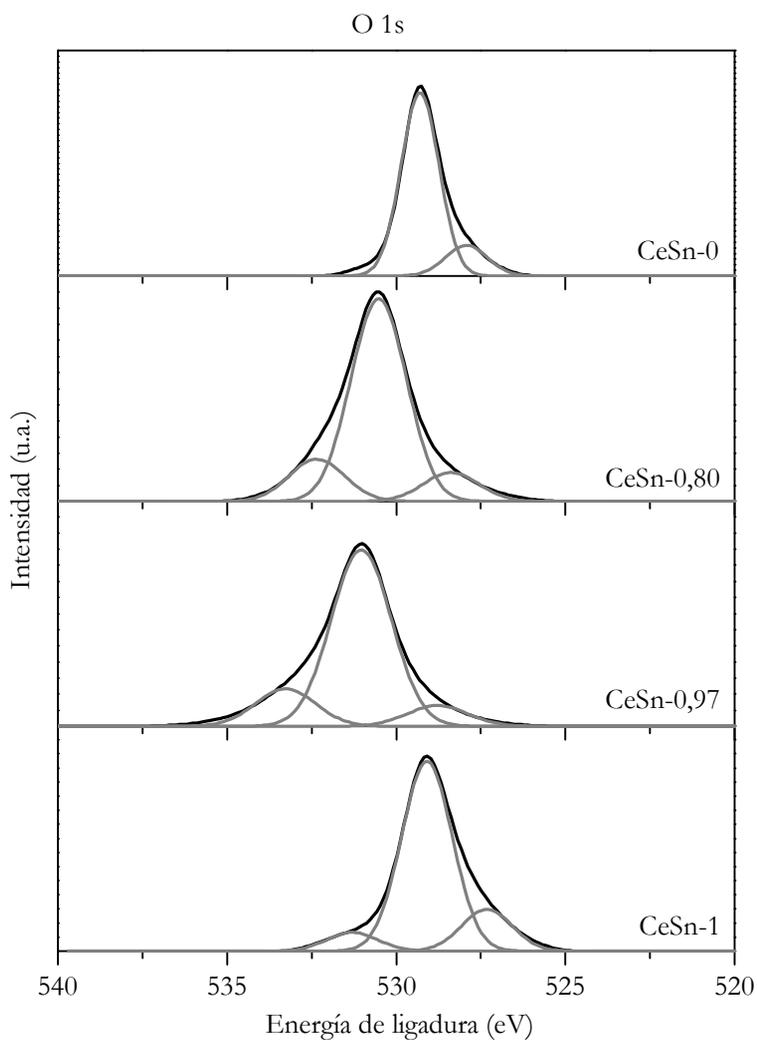


Figura 3.19. Espectro de alta resolución XPS en la región O 1s.

La comparación de la composición Sn/Ce másica (determinado por XRF) y la de la superficie (determinada por XPS), se representa en la Figura 3.18 (D). Excepto para CeSn-0,97, la superficie se enriquece en estaño, de manera análoga al enriquecimiento en Ce mostrado para los óxidos de estaño dopados con ceria

[200]. Este hecho es más pronunciado para CeSn-0,80, y está de acuerdo con los resultados XRD y Raman, que indican segregación parcial de SnO₂ de la estructura de la ceria. Para la muestra CeSn-0,97 la composición de la superficie es similar a la másica. Similar resultado obtuvieron Beran y cols. [198] para CeO₂-SnO₂.

3.5.2. ACIDEZ SUPERFICIAL

La acidez total de los óxidos se ha evaluado mediante TPD-NH₃ y los valores se muestra en la Tabla 3.5. Esta medida se ha realizado tras adsorción de NH₃ por pulsos y posterior desorción a temperatura programada, a 10 °C/min hasta 500 °C. En la Figura 3.20 se muestra, a modo de ejemplo, el perfil de NH₃ desorbido durante el TPD de NH₃ por CeSn-0,97.

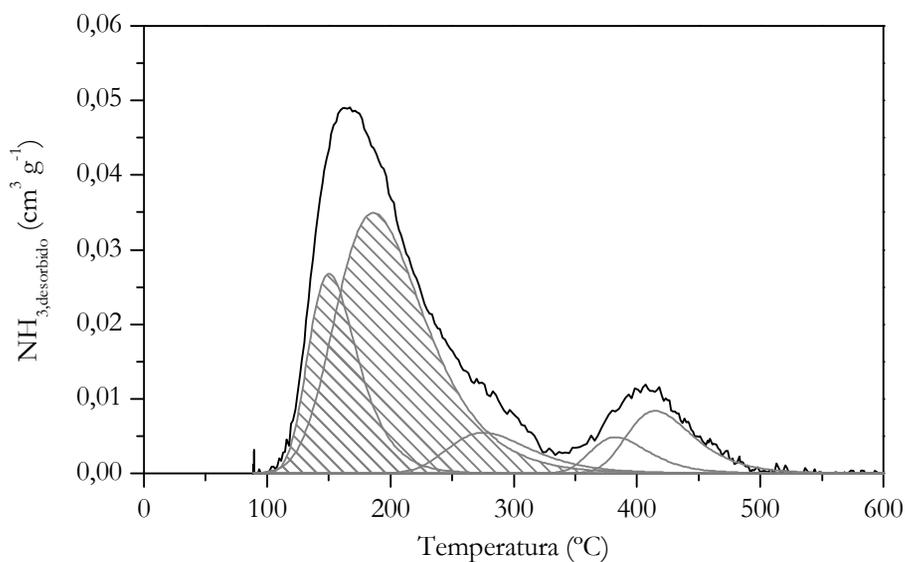


Figura 3.20. Evolución con la temperatura del NH₃ desorbido para CeSn-0,97. El área sombreada corresponde a la acidez débil.

En la Figura 3.20, representativa de todos los óxidos, se observa una amplia distribución de centros ácidos con diferente fuerza. Se ha tomado la temperatura de 300 °C como para distinguir los centros débiles (NH_3 desorbido hasta 300 °C acidez Brønsted) de los centros fuertes (por encima de esta temperatura acidez Lewis) de los óxidos analizados. En la Tabla 3.5 también se muestra la relación entre acidez débil y fuerte. Al aumentar el contenido de estaño se incrementa la relación de centros débiles frente a los centros fuertes.

Tabla 3.5. Acidez de los óxidos evaluado como $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$.

Muestra	Acidez total por masa	Ac. débil/Ac. fuerte
CeSn-1	26,6	0,74
CeSn-0,97	42,1	1,05
CeSn-0,95	46,0	2,14
CeSn-0,90	46,8	0,81
CeSn-0,85	48,1	1,04
CeSn-0	40,1	0,01

Entre los óxidos puros, el óxido de cerio tiene menos centros ácidos que el óxido de estaño, que se explica por la mayor electronegatividad de este último (1,12 y 1,96 en la escala de Pauling, para Ce y Sn, respectivamente). La incorporación de estaño a la red de la ceria incrementa notablemente la acidez, entre el 40 y 60%.

Como resultado de estos análisis se observa que al aumentar el contenido de estaño en el óxido binario se produce un incremento de los iones de oxígeno en la superficie de la estructura que confiere mayor carácter ácido a estos sólidos binarios, en comparación con la ceria pura. En la bibliografía se ha encontrado que dopando la ceria con La, aumenta la acidez del sólido resultante [201].

3.6. ACTIVIDAD DE LOS ÓXIDOS $CeSn_x$ EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE CO

El mecanismo más aceptado para la reacción de oxidación de CO sobre óxidos es el modelo redox de Mars-van Krevelen [202]. Según este mecanismo el CO se adsorbe sobre la superficie del catalizador y reacciona con el oxígeno estructural dando como resultado la reducción del sólido y generando vacantes de oxígeno. La reoxidación del óxido de metal mediante el oxígeno alimentado [203] cierra el ciclo. La capacidad de almacenamiento de oxígeno y su reversibilidad para recuperar el estado inicial rápidamente influye en su actividad catalítica.

Así, sobre los óxidos $CeSn_x$, el CO se oxida por el oxígeno estructural, generando vacantes de oxígeno, con la correspondiente reducción de $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ y $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ [203]. Las vacantes de oxígeno ayudan en la transformación del oxígeno adsorbido a oxígeno estructural, con la consecuente oxidación $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ y $(Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+})$. En este tipo de mecanismo el estado químico del cerio oscila continuamente entre las valencias 4+ y 3+, y esto mismo es aplicable a las especies de estaño en las muestras dopadas con estaño [204,205]. El mecanismo Mars-van Krevelen implica disponer de un óxido (Sn^{4+}/Sn^{2+}) con alta movilidad del oxígeno estructural.

La actividad catalítica de la serie de óxidos $CeSn_x$ se ha probado en la oxidación de CO, trabajando en condiciones estequiométricas de oxígeno ($\lambda = 1$). Las curvas de ignición obtenidas para todos los óxidos se muestran en la Figura 3.21. Es de destacar que a 250 °C el óxido de cerio y el óxido de estaño presentan similar actividad aunque inferior a la de los óxidos binarios. A esta temperatura, las conversiones de CO se muestran en la Tabla 3.6, donde también se indican las temperaturas T_{50} .

Tabla 3.6. Conversión de CO a 250 °C, y T₅₀ y T₁₀₀ para los óxidos CeSn-x.

Óxido	X _{CO} (%)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
CeSn-1	2,9	450 (49%)*	450 (49%)*
CeSn-0,97	6,5	353	450 (87%)*
CeSn-0,95	10,6	310	450
CeSn-0,90	3,6	365	450
CeSn-0,85	4,7	357	450
CeSn-0,80	8,1	339	450
CeSn-0	3,2	391	450 (95)*

* Cuando no alcanza el 100% se indica la temperatura a la que se alcanza la máxima conversión (máxima conversión obtenida, entre paréntesis).

Cuando aumenta la temperatura a 350 °C la conversión de CO con todas las muestras aumenta sustancialmente, siendo CeSn-0,95 el más activo, con un 80% de CO convertido. Entre los óxidos puros, el óxido de estaño presenta mayor actividad que el óxido de cerio (conversión de CO de 22% y 16%, respectivamente). La conversión completa de CO (concentración de CO a la salida < 2 vppm, límite de detección del equipo de análisis) se consigue con todas las muestras a 450 °C, excepto para la muestra CeSn-0,97, que únicamente alcanza el 88% conversión. Entre los óxidos puros, CeSn-0 es más activo a esta temperatura que CeSn-1 (95% y 49%, respectivamente). Este comportamiento está relacionado con el mayor OSC del óxido de estaño y su mayor capacidad de reducción. En general, la actividad de los catalizadores CeSn-x en la oxidación de CO se correlaciona con el OSC.

Las vacantes de oxígeno sirven como sitios de adsorción de CO ya que Sn²⁺ absorbe menos CO [164]. A pesar de su menor OSC en comparación con los otros óxidos mixtos, CeSn-0,80 es muy activo en la oxidación de CO, lo cual puede deberse a la alta concentración de Ce³⁺ en la superficie, como se ha observado por XPS.

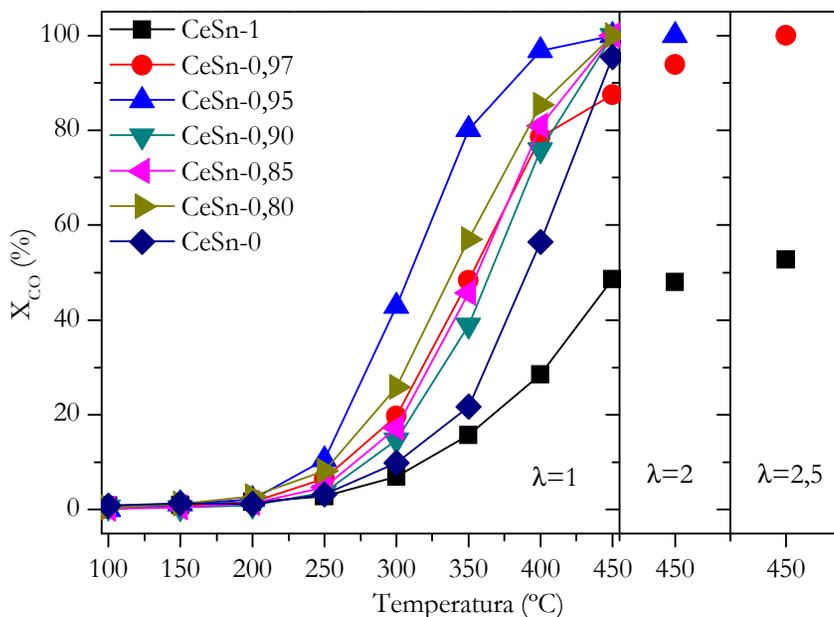


Figura 3.21. Curvas de oxidación de CO para diferentes valores de λ .

Además de trabajar en condiciones estequiométricas de oxígeno se ha estudiado el efecto del aumento de oxígeno en la corriente de alimentación, a 450 °C (Figura 3.21). Trabajando en condiciones de $\lambda = 2$, se alcanza conversión completa con CeSn-0,95 alcanza conversión completa de CO; sin embargo, para el óxido CeSn-0,97 es necesario aumentar la cantidad de oxígeno hasta $\lambda = 2,5$ para conseguir tal fin. De este comportamiento se deduce que la velocidad de reacción en la oxidación de CO sobre CeSn-x depende de la presión parcial de O_2 , que es de un orden ≥ 0 respecto a P_{O_2} .

Comparando con otros sistemas de ceria dopados, por ejemplo con Tb [206], Zr y Hf [207], o incluso Pd/CeZrSn [208], las muestras CeSn-x preparadas en este trabajo muestran una alta actividad en la oxidación de CO, lo cual les

confiere un gran potencial como material clave en las reacciones de oxidación de CO. En los óxidos preparados se ha encontrado un equilibrio entre los defectos estructurales, OSC y la reducibilidad de los óxidos, que son claves para la actividad catalítica de los óxidos binarios ceria-estaño.

La incorporación de estaño en la estructura de la ceria aumenta el número de las deformaciones, incrementando las vacantes de oxígeno y facilitando la movilidad del oxígeno en la estructura. El debilitamiento del enlace Ce-O en los catalizadores de ceria dopados con Sn conduce a una mayor actividad en la oxidación de CO debido a la mayor facilidad de extracción del oxígeno de la estructura.

Capítulo 4

COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS CATALIZADORES DE COBRE SOPORTADOS EN ÓXIDOS DE CERIO Y ESTAÑO

4. CATALIZADORES DE COBRE SOBRE CeSn-x

En este capítulo se estudia el efecto de la composición de los óxidos binarios de cerio y estaño como soporte para el cobre, y su efecto en las reacciones de oxidación completa de CO, CO-PROX, WGS y OWGS. El comportamiento catalítico en esas reacciones se relacionará con las características físico-químicas.

Según experiencia previa del grupo de investigación la incorporación de cobre mediante impregnación húmeda produce catalizadores CuO/Ceria muy activos y selectivos para la reacción CO-PROX [209]. Es por esto por lo que la serie de catalizadores de cobre soportados sobre los óxidos binarios de cerio y estaño (CeSn-x) se ha preparado mediante este método.

Las características físico-químicas de los óxidos binarios CeSn-x (x: 0-1) se han analizado en el Capítulo 3. Estos óxidos se usarán como soportes catalíticos para el cobre. La impregnación del cobre se ha realizado a partir de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como precursor. El contenido nominal de Cu es del 7% en peso, que ha sido optimizado en trabajos previos para los soportes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [112]. La nomenclatura utilizada para denominar estos catalizadores es CuCeSn-x, donde x indica la fracción molar de la ceria en el soporte.

A continuación, se estudian las características fisicoquímicas de los catalizadores, para al final del capítulo abarcar el estudio de actividad en las reacciones citadas.

4.1. ANÁLISIS TEXTURAL

La Figura 4.1 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución de tamaño de poro para la serie de catalizadores CuCeSn-x.

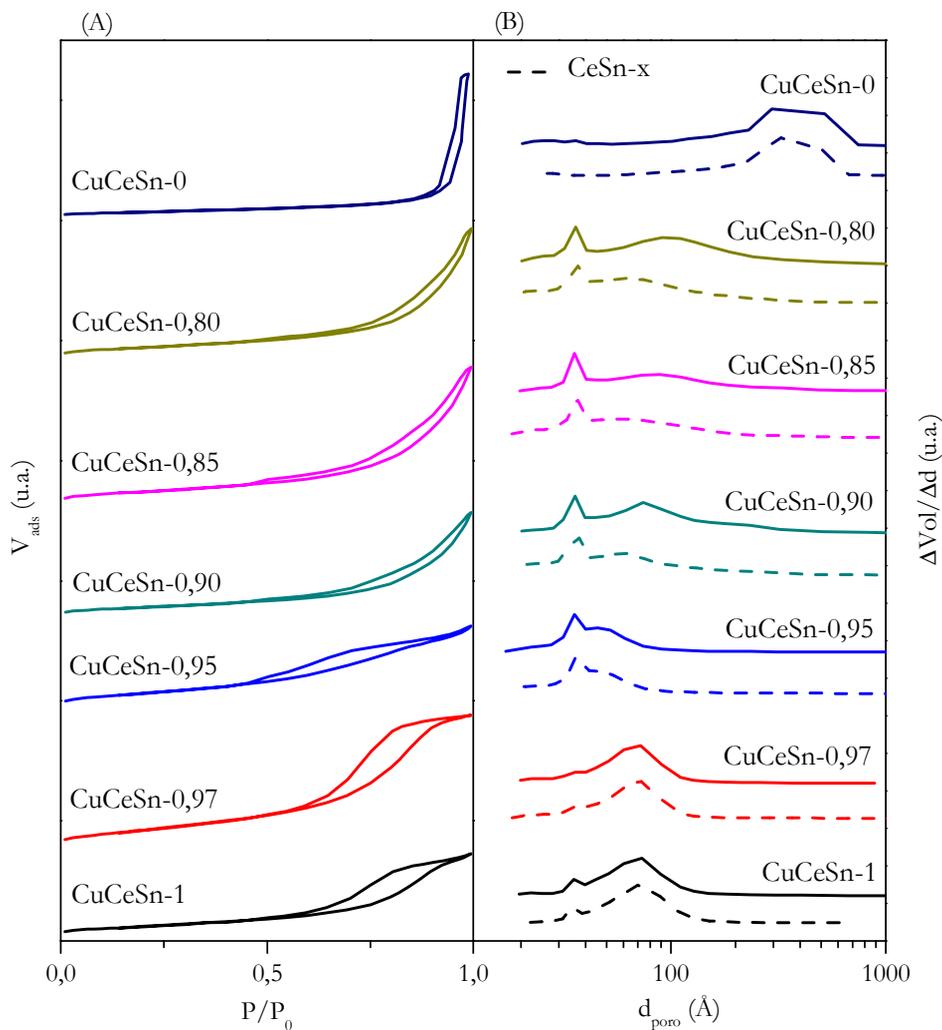


Figura 4.1. (A) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno; (B) Distribución del tamaño de poro de los catalizadores de CuCeSn-x (línea continua) y de los soportes (línea discontinua).

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ son muy parecidas a las de los soportes (Cap. 3). En la Figura 4.1 (B) se observa que el perfil de la distribución de tamaño de poros es similar tras la deposición de cobre aunque hay un desplazamiento hacia mayores tamaños de poro a medida que aumenta el contenido de estaño, por lo que se deduce que la incorporación del cobre cubre los poros más pequeños del soporte. Excepto para el catalizador CuCeSn-0, la distribución del tamaño de poro es bimodal, manteniendo la estructura porosa (mesoporos y macroporos) de los soportes puros.

En la Tabla 4.1 se muestran las propiedades texturales de la serie de catalizadores CuCeSn-x. El área superficial BET se encuentra en torno a 20-30 m² g⁻¹ en el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos binarios, excepto en el caso de la muestra CuCeSn-0,97 cuyo área superficial es ligeramente superior. El catalizador soportado sobre el óxido de estaño muestra la menor área (10,2 m² g⁻¹) comparado con el resto de catalizadores. De los resultados obtenidos se puede destacar que los catalizadores de cobre soportados sobre óxidos binarios de Ce y Sn presentan un área superficial superior al de los soportados sobre óxido de estaño (CeSn-0) y mayores o iguales que el óxido de cerio (CeSn-1).

Tabla 4.1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	V _{poro} (cm ³ g ⁻¹)	d _{poro} (Å)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Contenido de Cu (%)
CuCeSn-1	0,053	74	21,6	6,6
CuCeSn-0,97	0,102	68	46,4	6,8
CuCeSn-0,95	0,050	53	30,4	6,5
CuCeSn-0,90	0,058	113	18,4	6,9
CuCeSn-0,85	0,078	109	24,3	6,5
CuCeSn-0,80	0,069	127	20,1	6,3
CuCeSn-0	0,050	301	10,2	5,4

4.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICO

Mediante la difracción de rayos X en polvo se han identificado las fases cristalinas presentes en los catalizadores y se ha determinado el tamaño de cristal de las fases detectadas.

Los espectros XRD de los catalizadores se muestran en la Figura 4.2 (A) para el intervalo angular de $2\theta = 10-90^\circ$. En la muestra CuCeSn-1 se ha identificado la fase cúbica tipo cerianita de CeO_2 (ficha PDF 81-792) y en el catalizador CuCeSn-0 se ha identificado la fase tetragonal tipo rutilo de SnO_2 (casiterita) (ficha PDF 41-1445). En los catalizadores soportados sobre óxidos binarios, únicamente se ha identificado la fase cúbica tipo cerianita de CeO_2 (ficha PDF 81-792), excepto para el catalizador CuCeSn-0,80, para el que también se ha identificado la fase tetragonal tipo rutilo (casiterita). Esta fase corresponde al óxido de estaño segregado, como se ha observado en el Capítulo 3. Para detectar mejor la presencia de picos de difracción debidos al CuO , se ha realizado un espectro más en detalle de la zona $32-41^\circ$, que se representa en la Figura 4.2 (B). En ella se aprecian dos picos de difracción en las posiciones $35,7^\circ$ y $39,0^\circ$, que son característicos de la fase tenorita monoclinica de CuO (ficha PDF 5-611). Como también se veía en los soportes, en el catalizador CuCeSn-0,80 parte del estaño se encuentra segregado. Este catalizador se mantiene en el estudio posterior como catalizador que se encuentra en el límite de los óxidos mixtos.

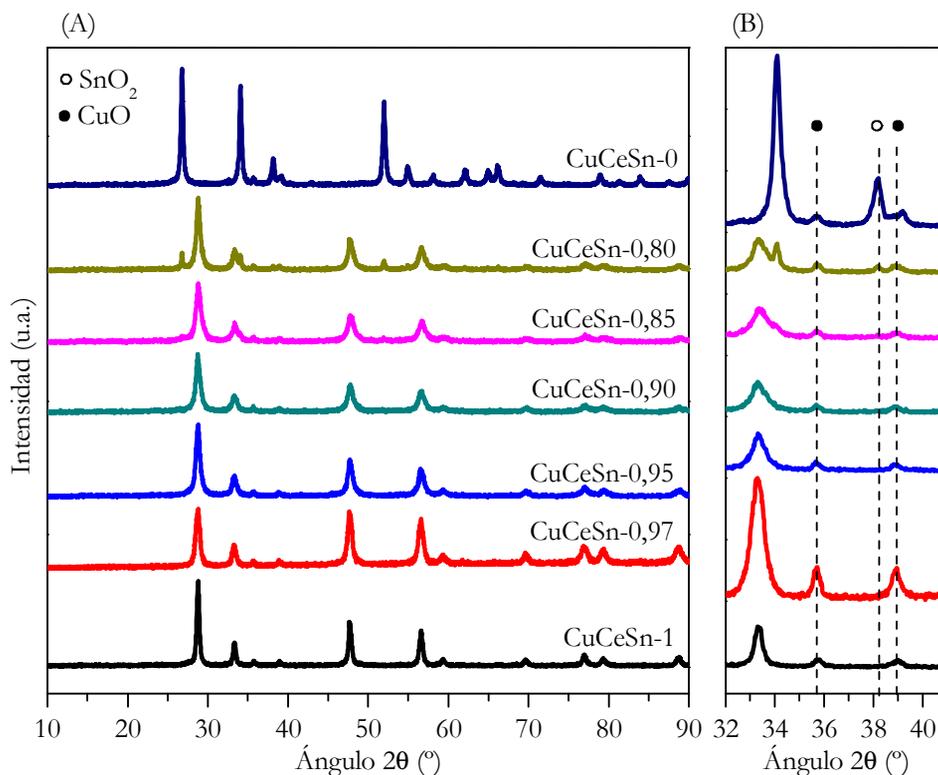


Figura 4.2. (A) Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores CuCeSn-x; (B) Espectro ampliado para el rango $2\theta = 32-41^\circ$.

En la Figura 4.3 se muestra la relación de la anchura a media altura del pico principal de la ceria (111) con el contenido de estaño (1-x), tanto para los soportes como para los catalizadores de cobre. Al aumentar el contenido de estaño se produce un ensanchamiento progresivo de los picos de difracción correspondientes a la ceria. Esto confirma que el estaño se incorpora a la estructura de la ceria, excepto en el caso del catalizador CuCeSn-0,80, en el que la anchura disminuye debido a la segregación parcial del SnO₂. En los catalizadores CuCeSn-x se muestra la misma tendencia que en los soportes pero con un mayor ensanchamiento de los picos.

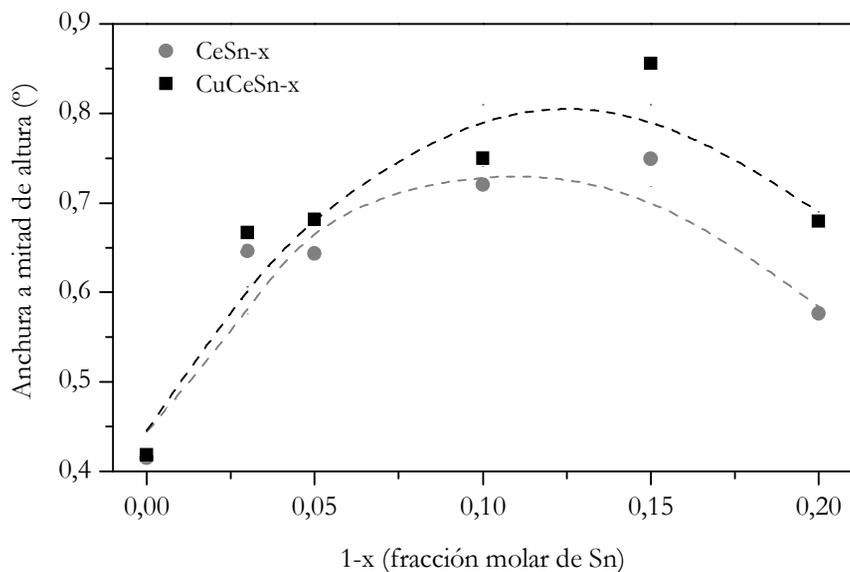


Figura 4.3. Anchura a mitad de altura del pico (111) de la ceria frente a la fracción de estaño en el catalizador de cobre y en el soporte.

El tamaño de cristal de CuO, calculado mediante la ecuación de Scherrer, es de alrededor de 29 nm, similar para todos los catalizadores que contienen óxido de cerio, excepto para CuCeSn-0 en el cual disminuye a 24 nm. La incorporación del cobre no modifica la estructura del soporte, ya que este se encuentra sobre la superficie sin entrar en la estructura cristalina del soporte [210].

La dispersión del cobre se ha calculado con el procedimiento de la descomposición de N₂O, el cual oxida selectivamente el Cu metálico a Cu₂O. En la Figura 4.4 se muestra un ejemplo de un ensayo realizado de adsorción por pulsos de N₂O para el cálculo de la dispersión de cobre, donde se sigue la evolución de la señal m/z=28 del N₂ en el espectrómetro de masas. No se ha podido evaluar la dispersión del Cu en la muestra CuCeSn-0 debido a la participación del SnO₂ en la descomposición de N₂O [211].

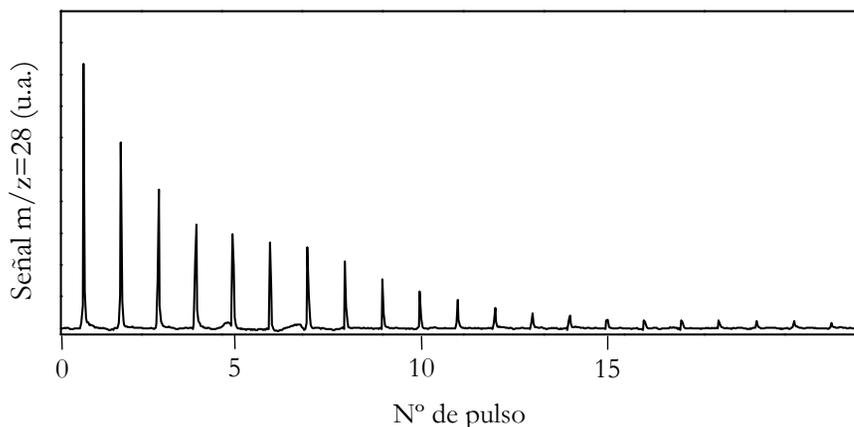


Figura 4.4. Ensayo de adsorción por pulsos de N_2O para determinar la dispersión de CuO con el catalizador $CuCeSn-0,97$.

Como se muestra en la Tabla 4.2 hay diferencias significativas en la dispersión del cobre entre los diferentes catalizadores. Los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos muestran, a grandes rasgos, la mayor dispersión del cobre. Este aumento de dispersión se atribuye a que, excepto el catalizador $CuCeSn-0,90$, los óxidos mixtos presentan mayor área superficial que los óxidos puros [212].

Tabla 4.2. Análisis estructural de los catalizadores y dispersión del cobre.

Catalizador	ϵ (%)	d_{CuO} (nm)	D_{Cu} (%)
$CuCeSn-1$	0,12	29	7,1
$CuCeSn-0,97$	0,14	29	14,6
$CuCeSn-0,95$	0,15	30	28,7
$CuCeSn-0,90$	0,16	28	6,3
$CuCeSn-0,85$	0,21	29	19,5
$CuCeSn-0,80$	0,20	32	16,2
$CuCeSn-0$	0,10	24	n.d.

4.3. PROPIEDADES REDOX

En este apartado se estudia la reducibilidad con H₂ y la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno (OSC) de la serie de catalizadores CuCeSn-x.

4.3.1. REDUCIBILIDAD CON H₂

En procesos catalíticos como la oxidación de CO o WGS, la reactividad del oxígeno estructural es crucial para obtener unos catalizadores activos. La cantidad de oxígeno termodinámicamente disponible ha sido evaluada por medio de TPR-H₂.

En la Figura 4.5 se muestran los perfiles de reducción con hidrógeno hasta 500 °C (TPR-1). El catalizador CuCeSn-1 muestra dos intervalos de temperatura de reducción: por debajo de 200 °C, donde se produce el mayor grado de reducción (GR), y entre 325 y 450 °C, en la que aparece un pico de reducción muy amplio, pero mucho menos intenso. De acuerdo con la bibliografía [213], el pico de baja temperatura (pico α) centrado a 106 °C, se corresponde con la reducción de especies de CuO finamente disperso que interactúa fuertemente con el soporte reducible. El pico más intenso, centrado a 140 °C (pico β), corresponde a la reducción de las partículas de CuO de mayor tamaño (CuO másico). El hombro a 158 °C corresponde con la reducción simultánea del óxido de cobre y de la superficie del óxido de cerio como resultado del efecto del *spillover* [214,215]. Este efecto tiene lugar sobre las especies de Cu⁰ resultantes de la reducción a baja temperatura del CuO altamente disperso. El pico γ , que ocurre entre 325 y 450 °C, corresponde con el comienzo de reducción del soporte ceria.

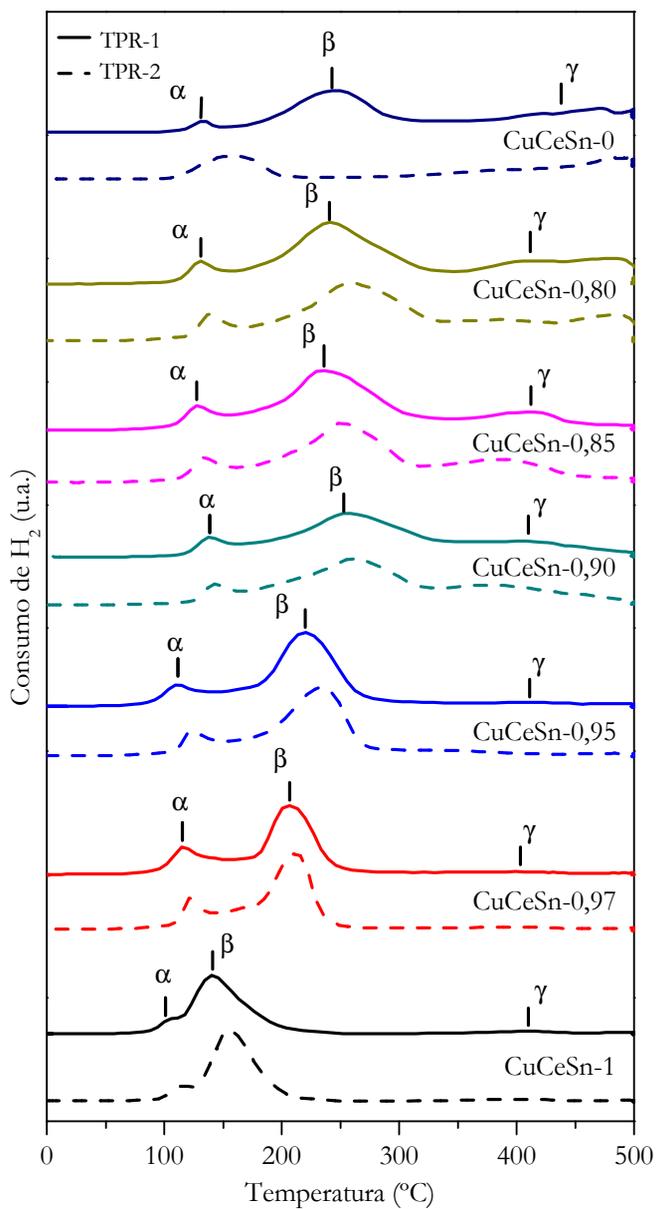


Figura 4.5. Perfiles de reducción con hidrógeno de los catalizadores en la primera (TPR-1) y segunda reducción (TPR-2).

En el perfil de reducción del catalizador CuCeSn-0 se observa un pico de baja temperatura (pico α) centrado a 135 °C, y un pico más intenso (pico β) centrado a 247 °C. Al igual que en el caso de CuCeSn-1, el pico de baja temperatura está relacionado con la reducción de CuO muy disperso en fuerte interacción con el soporte. Del mismo modo, el pico β corresponde a la reducción simultánea de las partículas de mayor tamaño de CuO con débil interacción con el soporte [216]. A 410 °C comienza la reducción del SnO₂ (pico γ) y presenta un consumo continuado hasta los 500 °C, en concordancia con lo encontrando en la bibliografía [169]. Además, este consumo de H₂ continúa durante el tratamiento isotérmico posterior a 500 °C durante 60 minutos (Figura 4.6), en el que se consume una gran cantidad de hidrógeno (hasta 11,99 mmolH₂ g⁻¹) correspondiente a la reducción másica del óxido de estaño.

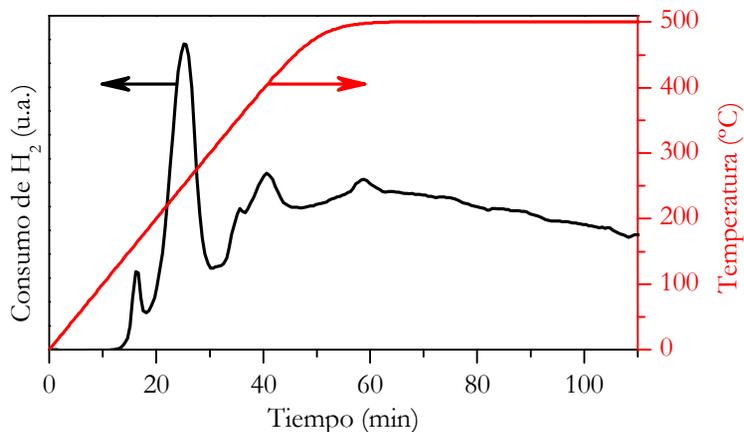


Figura 4.6. Perfil de reducción del catalizador CuCeSn-0 durante la rampa y posterior isoterma a 500 °C.

En los perfiles de reducción de los catalizadores soportados sobre óxidos binarios se observan los mismos patrones de reducción. Los picos α y β , ambos relacionados con la reducción de las especies de cobre, se desplazan hacia temperaturas superiores respecto a la ceria pura, especialmente el pico β , al

aumentar el contenido de estaño en el soporte, como también observan otros autores [164,183,184,217]. Otra característica en la reducción de estos catalizadores es la existencia del pico γ , más ancho y débil, situado en torno a 415 °C, que presenta mayor consumo de hidrógeno con el incremento de la cantidad de estaño y que corresponde a la reducción de capas más internas del soporte, ambos promovidos por las especies de cobre [128,218]. Cabe mencionar que las muestras CuCeSn-x ($0 < x < 1$) son más reducibles que las muestras similares CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂, como consecuencia de la reducción del estaño ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$) a temperaturas mucho más bajas en comparación con la zirconia, el cual es prácticamente un óxido irreducible [218].

Como es de esperar, el consumo de hidrógeno durante la reducción aumenta considerablemente respecto a los soportes con la incorporación del cobre. Esto se debe a que el cobre promueve las propiedades redox del soporte debido a la sinergia Cu-Ce y Cu-Sn, favoreciendo el mecanismo de oxidación-reducción. Los catalizadores de cobre soportados sobre ceria presentan una difusión de oxígeno en la estructura de la ceria y entre la ceria y el metal soportado [219,220]. El grado de difusión, determinado por la temperatura y la concentración de vacantes de oxígeno, es mayor en las capas superficiales que en el interior de la ceria [221,222]. Se sugiere [223] que los pares redox ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$) junto con las vacantes de oxígeno actúan como “puentes” para la migración del oxígeno desde la ceria hacia las partículas de cobre durante la reducción, favoreciendo la formación de especies CuO_x más fácilmente reducibles. Esto se ve acentuado en el caso de la incorporación de cobre sobre los óxidos binarios de cerio y estaño, ya que la existencia de los dos pares redox ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) incrementa la reducibilidad de los catalizadores en comparación del óxido de cerio, como se ha visto en el Capítulo 3.

El consumo acumulado de hidrógeno en función de la temperatura se representa en la Figura 4.7. Por debajo de 200 °C, CuCeSn-1 es el que presenta mayor consumo acumulado y el catalizador CuCeSn-0, el menor. Dicho de otra manera, hasta 200 °C, el grado de reducción de CuCeSn-1 es el más elevado de todos. En un análisis más detallado del intervalo de temperatura entre 130 y 200 °C, se observa que el consumo de hidrógeno de los catalizadores soportados sobre los óxidos binarios es similar entre ellos y de valor intermedio al que presentan los catalizadores soportados sobre los óxidos puros.

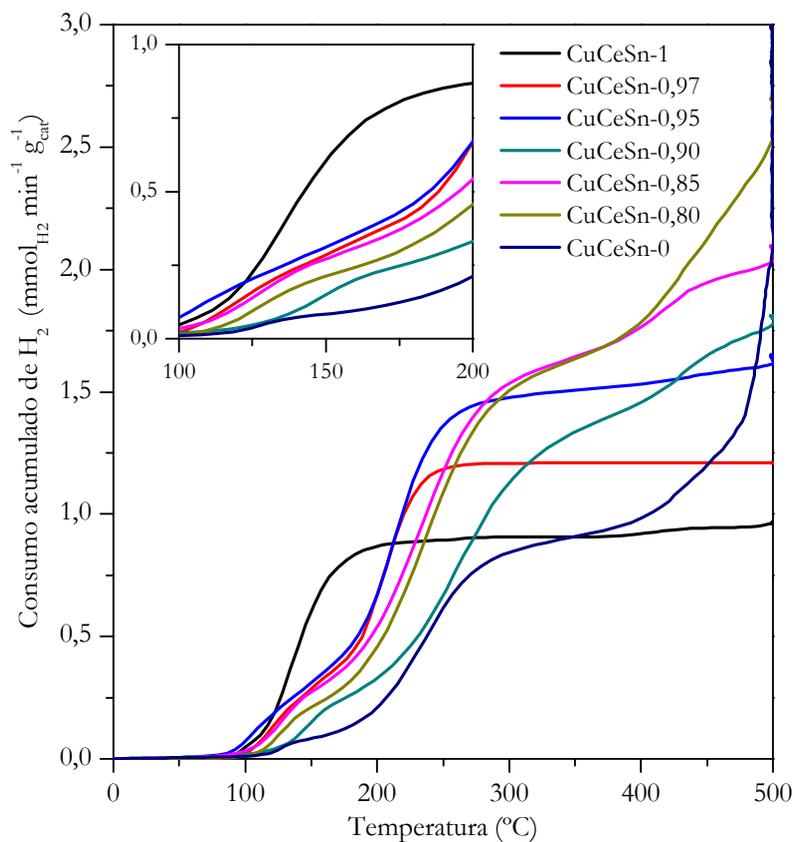


Figura 4.7. Consumo acumulado de H_2 durante la primera reducción (TPR-1).

Tabla 4.3. Consumo de H₂ (mmol_{H2} g⁻¹) de todos los catalizadores, entre 0 y 500 °C.

Óxido	TPR-1						TPR-2	
	H ₂ *TOTAL	Pico α		Pico β		Pico γ		H ₂ TOTAL
		H ₂	T (°C)	H ₂	T (°C)	H ₂	T (°C)**	
CuCeSn-1	1,81 (1,31)	0,28	106	1,48	140	0,05	403	1,80
CuCeSn-0,97	2,21 (1,34)	0,47	114	1,60	149	0,14	405	2,38
CuCeSn-0,95	2,74 (1,29)	0,45	109	0,84	154	1,45	410	2,77
CuCeSn-0,90	3,51 (1,37)	0,59	143	0,78	258	2,14	415/493	3,54
CuCeSn-0,85	4,04 (1,27)	0,76	128	0,52	236	2,77	415/469	4,10
CuCeSn-0,80	5,05 (1,24)	0,54	131	0,71	243	3,81	415/479	4,95
CuCeSn-0	5,37 (1,05)	0,13	135	0,93	247	4,32	410/470	4,32

* Los valores entre paréntesis corresponden al consumo teórico de H₂ asociado a la reducción total de CuO.

** Cuando hay dos temperaturas se corresponden a los máximos de dos picos.

En la Tabla 4.3 se indica el consumo de hidrógeno y las temperaturas de cada proceso de reducción para la serie de catalizadores CuCeSn-x.

En todos los casos el consumo total de hidrógeno excede el valor teórico para la reducción de CuO, asumiendo completa reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ de acuerdo con la reacción: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Esto implica la reducción adicional del soporte, por medio de *spillover* de hidrógeno y es un hecho constatado en la bibliografía para catalizadores de cobre soportados sobre óxidos reducibles [210]. De acuerdo con los resultados obtenidos, cuanto mayor es el contenido de estaño en el soporte, mayor es el grado de reducción de los soportes. Por ejemplo, se consumen 5,37 mmol_{H2} g⁻¹ en la reducción del catalizador CuCeSn-0, que representa la reducción en torno al 35% del soporte óxido de estaño, de acuerdo con la reacción: $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Sn}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Se ha estudiado la reversibilidad del proceso de reducción con H₂. Para ello, tras el primer TPR (TPR-1), las muestras han sido sometidas a un tratamiento oxidativo (rampa de 0 a 500 °C en 5%O₂/Ar manteniendo esta

temperatura durante 30 minutos), para a continuación, llevar a cabo un segundo TPR-H₂, denominado TPR-2, cuyo perfil se muestra en la Figura 4.5, con línea discontinua.

Excepto en el caso del catalizador CuCeSn-0, los perfiles de la segunda reducción son casi idénticos a la primera. La única diferencia es un ligero desplazamiento de los picos relacionados con la reducción del *bulk* CuO (pico β) hacia temperaturas superiores ($\Delta T \approx 10$ °C). La cuantificación de consumo de H₂ durante el TPR-2 también es similar a TPR-1, excepto para CuCeSn-0. El perfil de reducción del catalizador CuCeSn-0 cambia sustancialmente tras el tratamiento de oxidación, ya que los picos α y β se transforman en un solo pico, más ancho y centrado a 157 °C. Este desplazamiento del pico α a mayor temperatura sugiere la inserción de los cationes altamente dispersos de cobre en el interior de la estructura del óxido de estaño, similar a lo que sucede en los sistemas Cu-ceria y W-SnO₂ [223,224].

La gran similitud de los perfiles y del consumo de hidrógeno entre TPR-1 y TPR-2 indica un elevado grado de reversibilidad del proceso de oxidación-reducción de los catalizadores que contienen cerio, y que la interfase entre el cobre y el soporte no se modifica sustancialmente, al menos a temperaturas menores de 500 °C.

4.3.2. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y CESIÓN DE OXÍGENO (OSC)

La capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno (OSC) de los catalizadores en condiciones dinámicas se ha evaluado a 200 y 300 °C, en condiciones isoterma. En la Figura 4.8 se muestra, a modo de ejemplo, los moles de CO₂ formados (N_{CO_2}) en cada pulso de los ensayos OSC para el

catalizador CuCeSn-0,97 a 200 °C en el que se cuantifica la formación de CO₂ con cada pulso de CO.

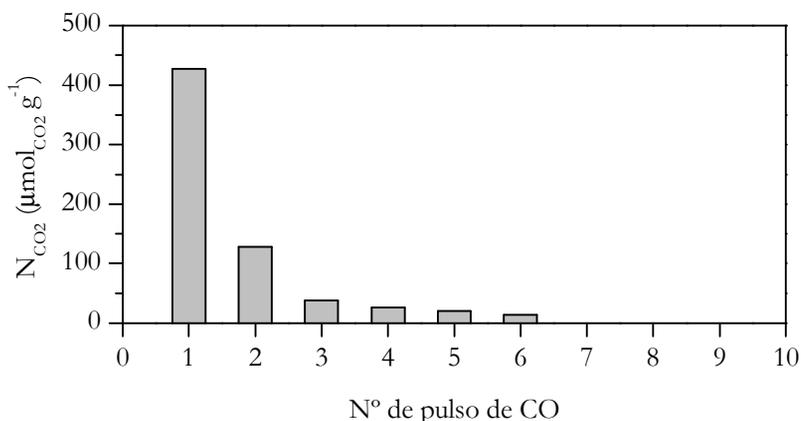


Figura 4.8. Moles de CO₂ formados por gramo de catalizador en los ensayos OSC a 200 °C para el catalizador CuCeSn-0,97.

En la Figura 4.9 se muestran los valores OSC a 200 y 300 °C para la serie de catalizadores CuCeSn-x. A la temperatura de 200 °C, a partir de 10 pulsos no se observa formación de CO₂; sin embargo, a 300 °C en los 15 pulsos se genera CO₂. La suma de N_{CO₂} generados en los 15 pulsos se denomina OSCC (capacidad total de almacenamiento y cesión de oxígeno), y los valores se muestran en la Tabla 4.4, junto con los de OSC. Por eso, en ambos casos se han analizado los 10 primeros pulsos para comparar el comportamiento de los catalizadores a ambas temperaturas. A 200 °C la formación de CO₂ es significativamente inferior a la de 300 °C. Esto se debe al aumento con la temperatura de la velocidad de difusión de oxígeno en las capas más profundas del sólido.

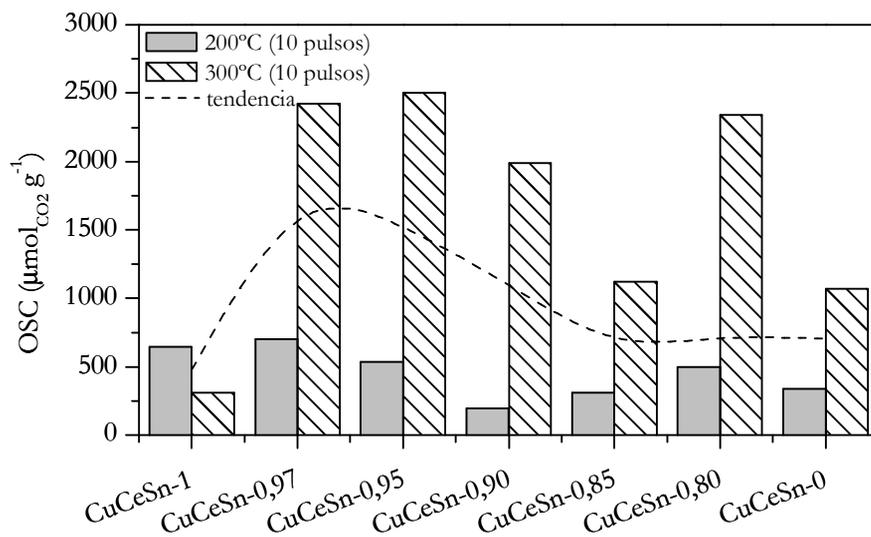


Figura 4.9. Ensayo OSC a 200 y 300 °C para la serie de catalizadores CuCeSn-x.

En la Figura 4.9 se observa que la tendencia del OSC (línea discontinua) pasa por un máximo en los catalizadores con menor contenido de estaño en los soportes. El catalizador CuCeSn-0,80 rompe esa tendencia, y se debe a que parte del SnO₂ se encuentra segregado en la superficie del catalizador. En la Tabla 4.4 se muestran los OSC y OSCC por gramo de sólido a 300 °C. El menor OSC, es decir, la cantidad de oxígeno extraído del sólido, lo muestra el catalizador soportado sobre el óxido de cerio puro, el cual es incluso menor que el del catalizador soportado sobre el óxido de estaño.

Ambos catalizadores soportados sobre óxidos puros presentan un consumo acumulado de hidrógeno a 300 °C en el TPR-H₂ similar (Figura 4.7). La mayor OSC del catalizador soportado sobre óxido de estaño se puede explicar por su gran capacidad de adsorción de oxígeno [223,225]. Se debe recordar que previo al experimento de reducción a temperatura programada los catalizadores se han tratado con He, mientras previo a la evaluación de OSC las muestras se oxidan a 500 °C, pudiendo quedar oxígeno adsorbido. Al igual que ocurre con los

soportes, los catalizadores soportados sobre óxidos binarios presentan mayor OSC y OSCC que los soportados sobre óxidos puros. Esta misma tendencia se observa a 200 °C.

Tabla 4.4. OSC y OSCC de los catalizadores a 300 °C

Catalizador	OSC	OSCC
	$\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$	$\mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$
CuCeSn-1	123	311
CuCeSn-0,97	721	2667
CuCeSn-0,95	691	2840
CuCeSn-0,90	717	2245
CuCeSn-0,85	340	1234
CuCeSn-0,80	744	2615
CuCeSn-0	424	1277

La incorporación del estaño a la ceria aumentan notablemente la OSC y OSCC (por gramo de muestra), siendo la muestra CuCeSn-0,95 la que presenta el mayor OSCC ($2840 \mu\text{molCO}_2 \text{ g}^{-1}$).

El aumento de OSC (y OSCC) tras la adición de estaño (al menos hasta cierto grado de dopaje) está relacionado con el incremento de defectos estructurales (microdeformaciones), de modo similar a lo que se observa en las muestras ceria-zirconia [226], que disminuyen la energía de formación de vacantes de oxígeno debido a la adición del cobre [227].

4.4. COMPOSICIÓN SUPERFICIAL Y ESTADO DE OXIDACIÓN

Se han llevado a cabo análisis XPS con el fin de conocer la composición en la superficie y el estado químico de los constituyentes tras la incorporación del cobre. En este apartado se analizan los catalizadores soportados sobre los óxidos puros CuCeSn-0 y CuCeSn-1, así como los catalizadores soportados sobre óxidos

mixtos con menor cantidad de estaño, CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95. En la Figura 4.10 se muestran los espectros XPS en detalle de Ce 3d y Sn 3d_{5/2} para los catalizadores soportados sobre óxidos puros (CuCeSn-1 y CuCeSn-0).

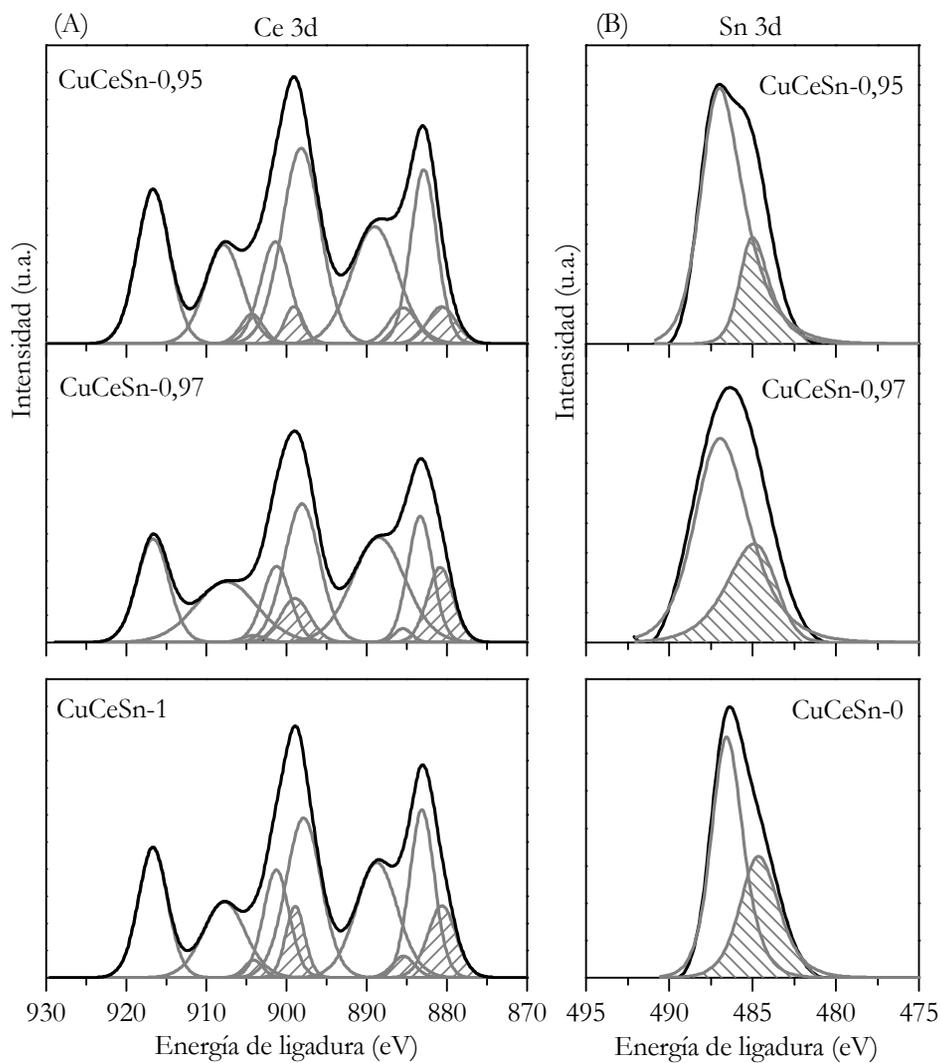


Figura 4.10. Espectros de XPS en detalle para (A) Ce 3d; (B) Sn 3d.

En la Figura 4.10 (A) se muestra el espectro XPS del nivel básico de Ce 3d de los catalizadores que contienen cerio, que se ha ajustados a 10 picos. En todos los casos se observa la contribución de ambas especies Ce⁴⁺ y Ce³⁺ (área sombreada en la Figura 4.10 (A)), siendo predominante el estado oxidado, tal y como se deduce de los datos de la Tabla 4.5. A diferencia de lo observado con los soportes, la mayor fracción de cerio reducido corresponde a la muestra soportada sobre ceria pura, y disminuye con la adición de estaño. Esta tendencia se ha observado en otros sistemas similares como Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} [228].

Tabla 4.5. Resultados XPS.

Catalizador	Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺)	Sn ⁰ /Sn _{total}	Cu: I _{sat} /I _{Princip.}	Parámetro Auger de Cu modificado (α') (eV)
CuCeSn-1	0,15	-	0,226	1850,1
CuCeSn-0,97	0,14	0,39	0,254	1850,2
CuCeSn-0,95	0,10	0,61	0,244	1850,4
CuCeSn-0	n.d.	0,57	0,329	1851,7

Los espectros XPS del nivel básico de Sn 3d_{5/2} se muestran en la Figura 4.10 (B). En todos los casos se observan dos picos, lo cual sugiere la coexistencia del estaño reducido (Sn⁰) y el estaño con mayores valencias (2+ y/o 4+) (denominado Sn^{ox}) con energías de ligadura a 484,4 y 486,8 eV, respectivamente [197,229]. La incorporación del cobre sobre los soportes incrementa la fracción de estaño metálico de los catalizadores. La muestra soportada sobre el óxido de estaño presenta la mayor relación Sn⁰/Sn_{tot} (0,57) frente a 0,39 de la muestra CuCeSn-0,97, lo que sugiere que la interacción con la ceria afecta al estado del oxidación del estaño, en concordancia con lo encontrado en bibliografía [230,231].

El espectro en detalle de la región O 1s (Figura 4.11 (A)) muestra la contribución de tres especies de oxígeno superficial. Al igual que se observa en los soportes la menor energía de enlace ~527 eV es característica del oxígeno de

la estructura [164,230]. El pico de energía de enlace intermedio (~ 530 eV) se asigna principalmente a los iones de oxígeno de la superficie relacionados con las vacantes de oxígeno, y los picos de energía de enlace más alta (~ 532 eV) se atribuye a los iones de oxígeno de baja coordinación superficial, tales como los grupos hidroxilo y el oxígeno absorbido en la superficie de los óxidos [217,232].

La Figura 4.11 (B) muestra el espectro del nivel Cu $2p_{3/2}$. En todos los casos se observa un pico principal en torno a 933,4 eV y un pico satélite, llamado *shake-up*, en el intervalo 940-943 eV, característico de las especies Cu²⁺ [233,234]. Para los catalizadores que contienen cerio se ha observado la presencia de una cola a baja energía de enlace que se debe a la contribución del cobre parcialmente reducido (Cu¹⁺) (a la derecha de la línea discontinua en la Figura 4.11).

Con el fin de investigar más a fondo el estado de oxidación del cobre en estos catalizadores, se ha calculado la intensidad relativa del satélite con respecto del pico principal ($I_{\text{Sat}}/I_{\text{Principal}}$), relación que se muestra en la Tabla 4.5. Esta relación disminuye desde 0,329 (CuCeSn-0) hasta 0,226 (CuCeSn-1), mientras que las muestras CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 presentan un valor similar, en torno a 0,25. Esta tendencia indica que la interacción del cobre con la ceria modifica las propiedades electrónicas del cobre [235] y que en presencia de Ce, la relación $I_{\text{Sat}}/I_{\text{Principal}}$ disminuye, lo que indique que hay mayor fracción de Cu¹⁺. La energía de enlace del pico principal de Cu $2p_{3/2}$ depende de la composición del soporte, ya que decrece desde 933,56 eV para la muestra CuCeSn-0 hasta 933,29 eV para la muestra CuCeSn-1. Esto sugiere que en las muestras que contienen cerio, los iones de cobre que se encuentran cerca de la superficie están parcialmente reducidos, tal y como han concluido otros autores [236]. Sin embargo, esta reducción también puede verse favorecida debido a las condiciones de alto vacío y alta energía durante el ensayo.

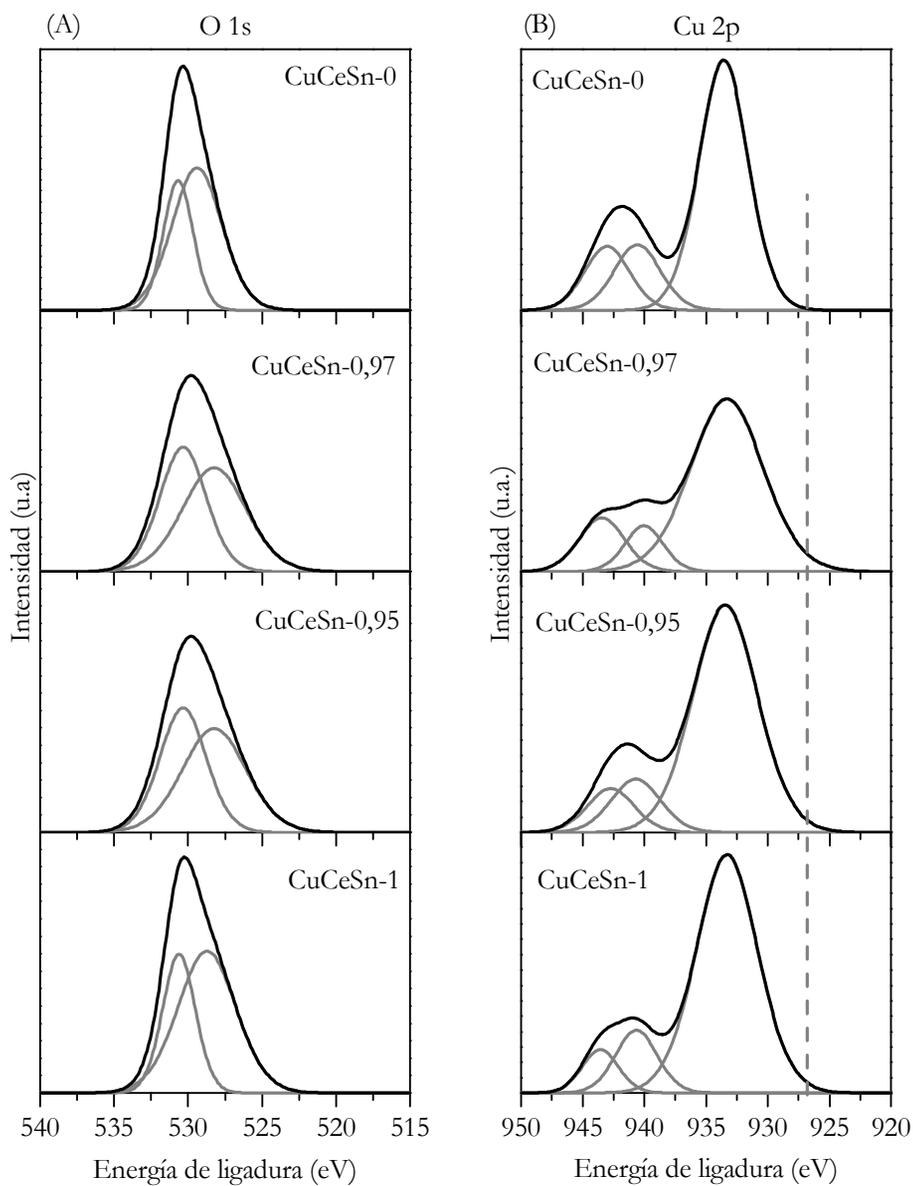


Figura 4.11. Espectros de XPS en detalle para (A) O 1s; (B) Cu 2p.

Con el fin de dilucidar el estado de oxidación del cobre en estas muestras, se ha calculado el parámetro modificado Auger (α') a partir de la energía de

enlace del pico principal Cu 2p y la energía Auger Cu L3 VV, y se muestran en la Tabla 4.5. Para la muestra CuCeSn-0 el cobre aparece completamente oxidado Cu²⁺ (1851,68 eV), y además, con baja interacción con el soporte [237] lo que concuerda con el TPR-1 (Figura 4.5) en el que se observa que el pico es mayor que para el resto de los catalizadores. Para las muestras que contienen cerio, sin embargo, el parámetro modificado Auger está en torno a 1850 eV, el cual es característico para el cobre completamente reducido (Cu⁰) y valencia 1+, indistintamente. Con estos resultados, no ha sido posible distinguir entre las fracciones Cu⁰ y Cu¹⁺. En estas muestras es de esperar que coexista el cobre en todos los estados, Cu⁰, Cu¹⁺ y Cu²⁺.

Analizando la relación $O_{\text{estructural}}/O_{\text{total}}$ (Figura 4.12 (A)) se observa que los catalizadores soportados sobre óxidos puros (CuCeSn-1 y CuCeSn-0) presentan mayor cantidad de oxígeno estructural que los catalizadores soportados sobre los óxidos binarios, lo que permite mayor disponibilidad de oxígeno durante la reacción.

En la Figura 4.12 (B) se muestra la relación másica Sn/Ce (determinado por XRF) y la de la superficie (determinada por XPS) en función de la composición del soporte. En el análisis de los soportes se observaba que la superficie se encontraba ligeramente enriquecida en estaño. Sin embargo, tras la incorporación de cobre se observa la misma relación másica Sn/Ce tanto en la superficie del catalizador como en el interior del mismo, excepto el catalizador CuCeSn-0,90 en el que dicha tendencia se invierte. En la Figura 4.12 (C) se ha representado Cu/(Ce+Sn) determinado por XPS y XRF. En todas las muestras la superficie se encuentra enriquecida en cobre con respecto a la composición másica, lo cual era de esperar ya que el cobre se ha depositado mediante impregnación, siendo más difícil su inserción en el interior de la estructura del

óxido de cerio u óxido de estaño, y la temperatura y tiempo de calcinación limita su incursión en la red del óxido binario.

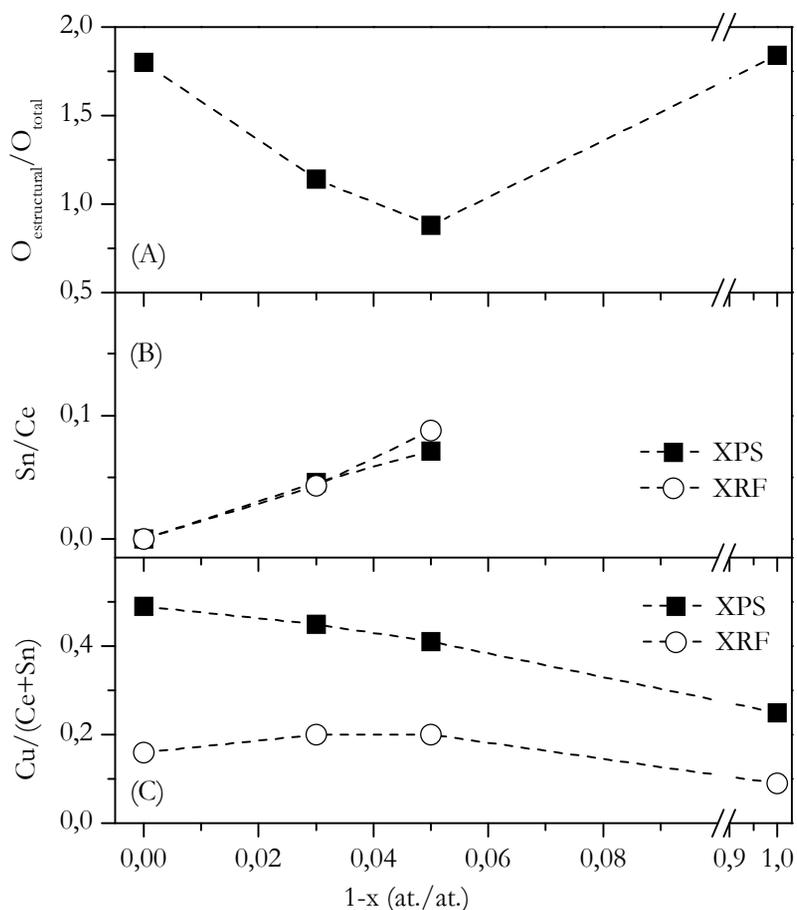


Figura 4.12. (A) Relación $O_{\text{estructural}}/O_{\text{total}}$; (B) Relación Sn/Ce ; (C) Relación de $\text{Cu}/(\text{Ce}+\text{Sn})$.

Comparando los resultados obtenidos para los soportes y los catalizadores se observa que el catalizador CuCeSn-1 presenta una relación $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ mayor que su soporte correspondiente. Esto se atribuye a que la presencia de cobre favorece la reducción superficial del óxido de cerio. En el caso de los

catalizadores soportados sobre óxidos binarios esta relación disminuye, al contrario de lo que ocurre en los soportes y aumenta la cantidad de estaño reducido. Esto es debido a que el CuO favorece la reducción del óxido de estaño frente al óxido de cerio.

4.4.1. ACIDEZ SUPERFICIAL

La acidez superficial de los catalizadores se ha evaluado a partir de la adsorción y posterior desorción de NH_3 a temperatura programada. En la Figura 4.13 se muestra, a modo de ejemplo, el TPD para el catalizador CuCeSn-0,97 y el soporte correspondiente, para su comparación.

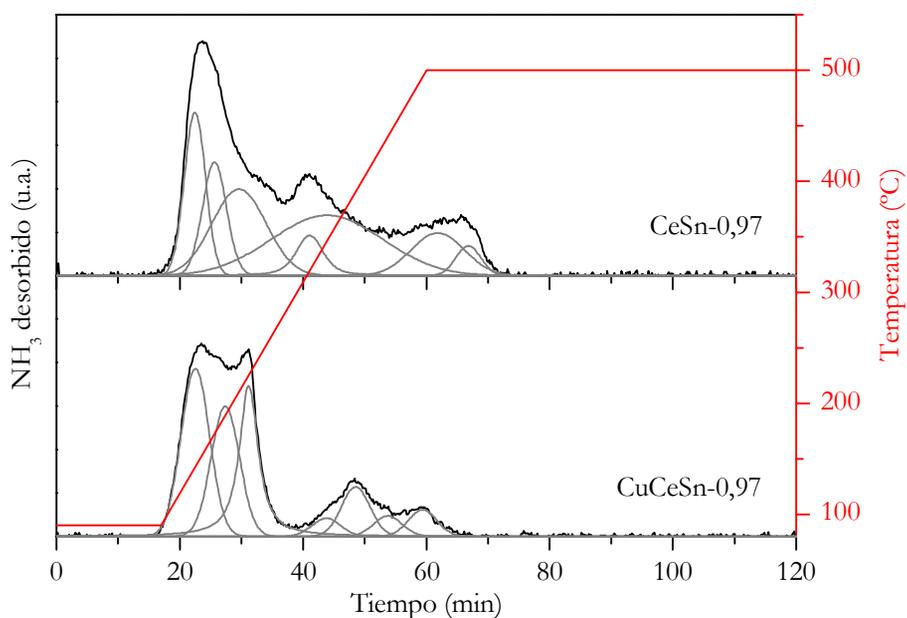


Figura 4.13. Análisis de desorción de NH_3 para el soporte CeSn-0,97 y el catalizador CuCeSn-0,97.

Los valores de acidez se muestran en la Figura 4.14. Básicamente, todos los catalizadores muestran una acidez débil (tipo Brønsted) (pico de desorción

por debajo de 300 °C), siendo los catalizadores soportados sobre óxidos puros los que muestran menor acidez total, en torno a $15 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$. Los catalizadores soportados sobre los óxidos binarios muestran mayor acidez superficial, doblando la acidez de los catalizadores soportados sobre óxidos puros.

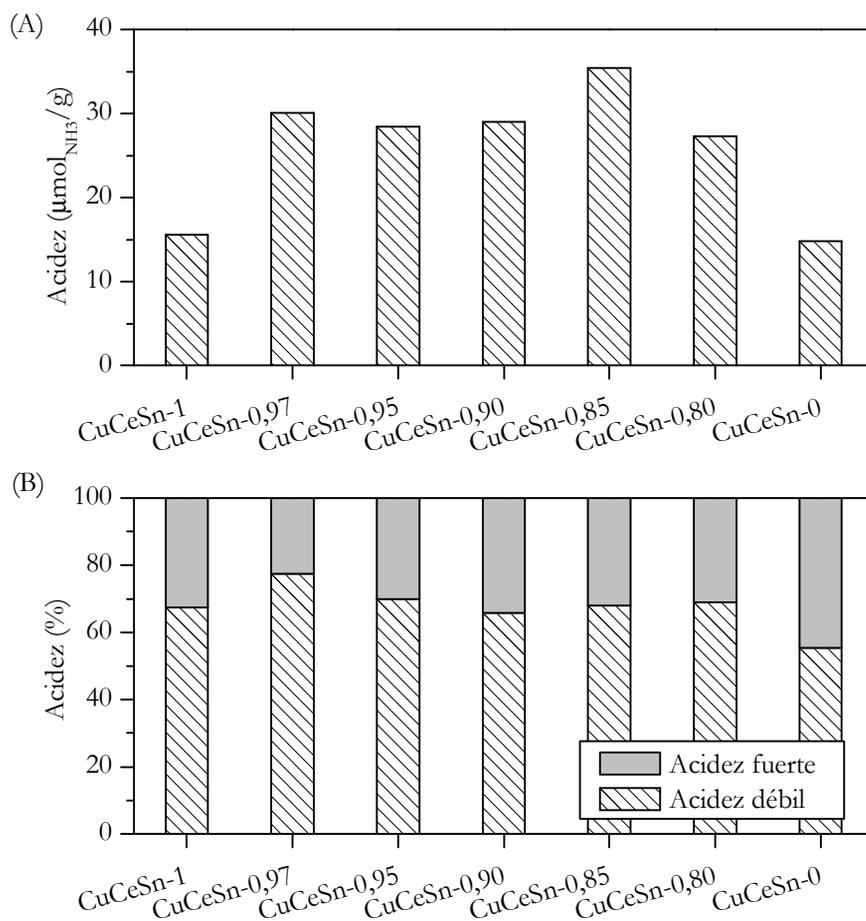


Figura 4.14. (A) Acidez total; (B) Relación entre acidez débil y acidez fuerte de los catalizadores CuCeSn-x.

Como se observa en la Figura 4.14 con el incremento de estaño aumenta la acidez total. Comparando la acidez de los catalizadores CuCeSn-x frente a los soportes CeSn-x se deduce que tras la incorporación del cobre disminuye la acidez total, y sin embargo, aumenta el porcentaje de acidez débil. El catalizador soportado sobre óxido de cerio es el que presenta la menor acidez total, al igual que se observa en los soportes.

En la Figura 4.15 se muestra la relación de las microdeformaciones con la acidez superficial. Los cationes metálicos coordinados insaturados son centros ácidos Lewis. Por lo tanto, a rasgos generales, cuantos más defectos estructurales, mayor cantidad de centros ácidos presenta el sólido. Para nuestros catalizadores se observa la misma tendencia y se mantiene excepto para el catalizador CuCeSn-0,80, el cual tiene parte del SnO₂ segregado.

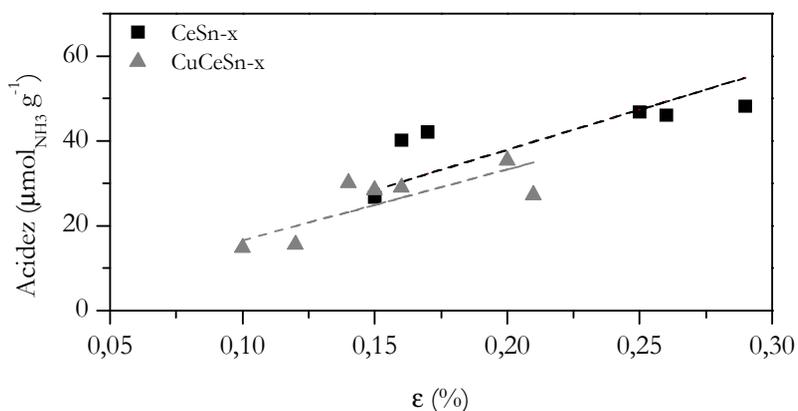


Figura 4.15. Relación de acidez vs. microdeformaciones para la serie de catalizadores CuCeSn-x.

De acuerdo con Djinović y cols. [238], el incremento de la acidez superficial es beneficioso para la adsorción de CO en catalizadores CuO-CeO₂ ya que el CO actúa como reactivo y es una base Lewis débil, por lo que podría

implicar una mayor tendencia de adsorción sobre los catalizadores soportados sobre óxidos.

4.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este apartado se evalúa el comportamiento catalítico de los catalizadores CuCeSn-x en las reacciones de oxidación de CO, CO-PROX, WGS y OWGS, y se relaciona con las características físico-químicas de ellos.

4.5.1. OXIDACIÓN TOTAL DE CO

Como test preliminar, se ha evaluado la actividad de los catalizadores en la oxidación completa de CO en ausencia de hidrógeno, cuyas curvas de ignición (*lightoff*) se muestran en la Figura 4.16. Estas curvas de ignición se han obtenido para la cantidad estequiométrica de O₂ ($\lambda=1$).

Sólo las muestras soportadas sobre óxidos mixtos con menor contenido de estaño (CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95) alcanzan la conversión completa de CO, a 175 °C, mientras que los catalizadores soportados sobre los óxidos puros, CuCeSn-1 y CuCeSn-0, sólo llegan al 93% y 52%, respectivamente, a 250 °C. El resto de catalizadores soportados sobre óxidos mixtos presentan conversiones en torno al 97%, para $\lambda=1$. Todos los catalizadores presentan cierta actividad a temperaturas tan bajas como 80 °C, excepto el CuCeSn-0 que empieza a convertir CO a 125 °C. En la Tabla 4.6 se muestran los valores T₅₀ y T₁₀₀ para todos los catalizadores. Claramente, el catalizador menos activo de toda la serie CuCeSn-x es el soportado sobre óxido de estaño. El catalizador de CuCeSn-1 es más activo (T₅₀=135 °C) que CuCeSn-0 (T₅₀=245 °C) en todo el intervalo de temperatura estudiado, pero los catalizadores soportados sobre óxidos binarios son los más activos.

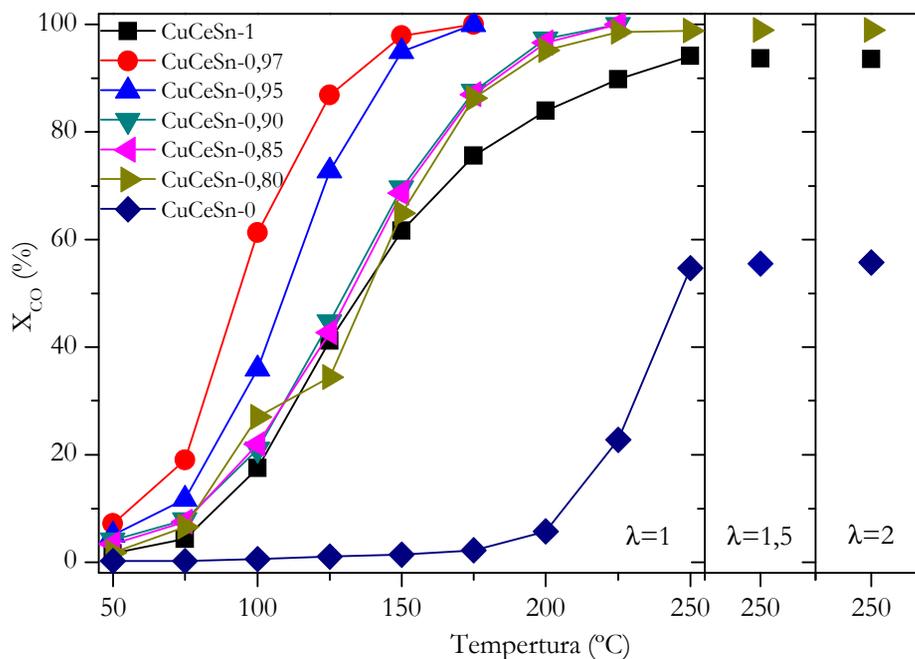


Figura 4.16. Curvas de ignición para la oxidación completa de CO. Composición de la alimentación (%vol): CO/O₂/He = 1/0,5/98,5. Caudal volumétrico total: 200 cm³ min⁻¹ (GHSV=12000 h⁻¹).

Tabla 4.6. Valores T₅₀ y T₁₀₀ para la serie de catalizadores en la oxidación completa de CO; TOF a 75 °C; Perímetro interfacial CuO-soporte.

Catalizador	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
CuCeSn-1	135	250 (94)*
CuCeSn-0,97	93	172
CuCeSn-0,95	109	175
CuCeSn-0,90	131	225
CuCeSn-0,85	132	225
CuCeSn-0,80	138	250 (99)*
CuCeSn-0	245	250 (55)*

* Cuando no alcanza el 100% se indica la temperatura a la que se alcanza la máxima conversión (máxima conversión obtenida, entre paréntesis).

Para los catalizadores que no alcanzan el 100% de conversión con $\lambda=1$ un incremento de la cantidad de oxígeno en la alimentación ($\lambda=1,5$ y $\lambda=2$), manteniendo la temperatura a 250 °C, aumenta ligeramente la conversión, pero en ningún caso se consigue conversión completa de CO [239]. Esto indica un orden de reacción respecto al O₂ cerca de cero.

En el mecanismo de reacción de oxidación de CO con catalizadores CuO/CeO₂ la participación de la interfase entre el cobre y el soporte es vital. Con el fin de discutir estos resultados en mayor profundidad y analizar la relación entre las características estructurales de los catalizadores y el rendimiento en la reacción se ha estimado las constantes de velocidad de reacción normalizada por unidad de cobre accesible. Este criterio requiere el cálculo del TOF (*turnover frequency*) o velocidad de reacción específica (moles de CO convertidos por perímetro de cobre-soporte accesible y por unidad de tiempo).

El efecto sinérgico Cu-Ce se atribuye a la formación de sitios activos (fácilmente reducibles) en la interfase CuO-ceria. De este modo, el O₂ se adsorbe sobre el soporte y se difunde por las vacantes hasta llegar a la interfase oxidando el CO adsorbido sobre el cobre (CuO disperso). Como se ha visto, la incorporación de Sn (al menos en pequeñas cantidades) para formar óxidos mixtos Ce-Sn modifica las propiedades redox de los óxidos iniciales, incrementando la reducibilidad de los materiales así como la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno. De hecho, es bien conocida la capacidad del Sn para adsorber oxígeno [188]. Todo ello repercute en un aumento de la actividad catalítica en la oxidación de CO.

De acuerdo con el mecanismo propuesto para la oxidación de CO sobre catalizadores de cobre soportados sobre óxidos reducibles (mecanismo redox) [91], los sitios activos corresponden con las especies de cobre parcialmente

reducidas (Cu^{1+}) en la zona interfacial, lo cual está relacionado con la reducción de baja temperatura (pico α) de TPR- H_2 . De acuerdo con los resultados de XPS (Tabla 4.5), en el catalizador CuCeSn-0 todo el cobre se encuentra en su estado más oxidado (Cu^{2+}), y presenta mayor temperatura de reducción. Por el contrario, los catalizadores soportados sobre los óxidos binarios, son más activos y muestran mayor grado de reducción para las especies de cobre dispersas, que son las que más participan en el mecanismo de reacción. Parte del cobre se encuentra reducido o parcialmente reducido, en coexistencia con el cobre completamente oxidado.

4.5.2. REACCIÓN CO-PROX

El comportamiento en la reacción CO-PROX para la serie de catalizadores CuCeSn-x, empleando $\lambda=2$, se muestra en la Figura 4.17. El orden de actividad es el mismo que para la oxidación de CO en ausencia de hidrógeno, es decir, los catalizadores más activos son los soportados sobre los óxidos binarios con menor cantidad de estaño, y el menos activo, con diferencia, es CuCeSn-0. Este último presenta una conversión máxima de CO de sólo el 18% a 250 °C. En comparación con la oxidación completa de CO, la actividad de CuCeSn-0 es menor en presencia de hidrógeno. Sin embargo, el resto de catalizadores presenta una conversión similar tanto en ausencia como en presencia de hidrógeno. Esto se atribuye a la alta selectividad hacia CO. Cabe destacar que no se ha detectado formación de productos secundarios (metano,...) para ninguno de los catalizadores en el intervalo de temperatura estudiado.

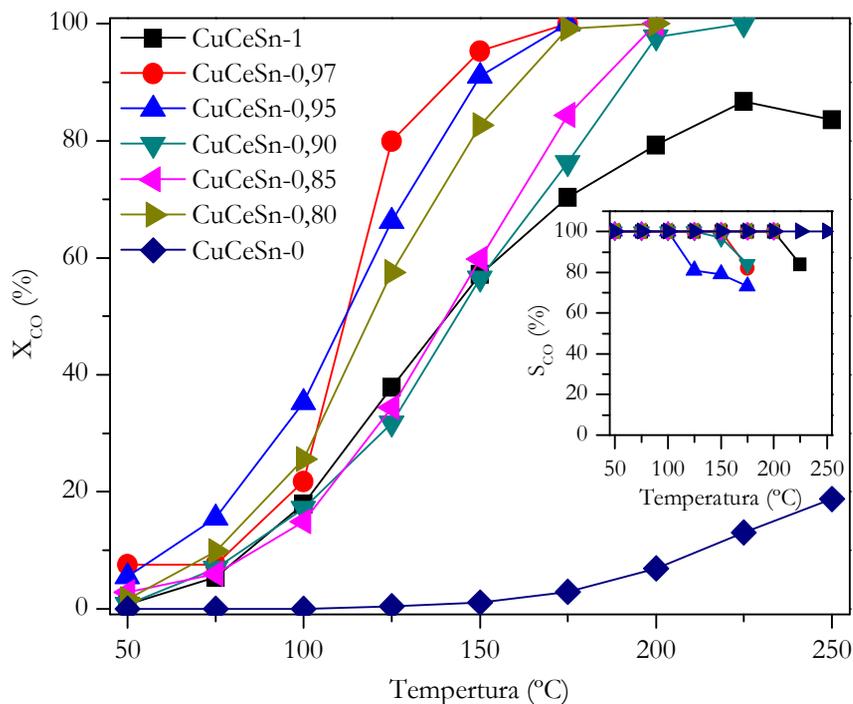


Figura 4.17. Curvas de ignición y selectividad para CO-PROX. Composición de la alimentación (%vol.): CO/O₂/H₂/H₂O/He = 1/1/60/0/38. Caudal total: 200 cm³ min⁻¹ y curvas de selectividad de CO.

Los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 alcanzan conversión completa de CO a 175 °C; sin embargo, los catalizadores CuCeSn-0,90, CuCeSn-0,85 y CuCeSn-0,80 requieren una mayor temperatura (200 °C para los dos primeros y 275 °C para el último) para alcanzar una conversión completa de CO. Por otro lado, el catalizador CuCeSn-1 muestra una conversión máxima de 85% a 225 °C, y decrece ligeramente a 250 °C, como consecuencia de la reacción competitiva de oxidación de hidrógeno. La selectividad hacia CO₂ para los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,90 a 175 °C es del 82 y 84%, respectivamente, mientras que la selectividad con el catalizador CuCeSn-1

permanece constante al 100% hasta los 200 °C, y a 225 °C decrece hasta el 88%. Para el catalizador CuCeSn-0, la selectividad es del 100% en todo el intervalo de temperatura estudiado.

El orden de actividad en la reacción CO-PROX para nuestros catalizadores CuCeSn-x concuerda con la reducibilidad de las especies de cobre altamente dispersas, es decir, con la reducibilidad por debajo de 120 °C, que son los sitios activos (pico α en TPR-H₂) para la oxidación de CO en las condiciones de la reacción CO-PROX [136].

Para los catalizadores CuCeSn-x que contienen cerio, se ha observado que el efecto sinérgico creado entre el perímetro interfacial del CuO y CeO₂ es el responsable de su alta actividad en la oxidación de CO, porque es ahí donde se generan las vacantes de oxígeno, mejorando su movilidad y la difusión desde el interior de la estructura de la ceria hacia la superficie, con el fin de reoxidar el Cu¹⁺ a Cu²⁺ [240]. Así, la actividad se correlaciona con el OSC, en especial para las muestras que contienen cerio. De esta tendencia se desmarca claramente el catalizador CuCeSn-0, que a pesar de que tienen una OSC mayor que la del catalizador CuCeSn-1, su actividad es mucho menor debido a que a temperaturas inferiores a 250 °C el catalizador CuCeSn-0 presenta baja reducibilidad dificultando el proceso redox. Aunque el catalizador soportado sobre óxido de estaño es el que presenta mayor consumo total de hidrógeno hasta 500 °C, a temperaturas inferiores a 300 °C (temperatura máxima a la que se ha evaluado la OSC) es el que presenta menor consumo de hidrógeno, siendo además el que presenta menor cantidad de cobre disperso (pico α en el TPR-H₂).

En los catalizadores CuCeSn-x, la interfase cobre-ceria disminuye a medida que aumenta la fracción de estaño. Sin embargo, su actividad aumenta respecto al catalizador CuCeSn-1, y es debido a la fácil reducibilidad de la superficie de óxido

de estaño ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) tal y como se observa en la Figura 4.5 (A), que contribuye también a un efecto sinérgico similar a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Este efecto, sin embargo, no se observa en los catalizadores de CuO soportados sobre ceria dopada con un catión irreducible como $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ [112].

Según el análisis XPS las muestras que contienen cerio, presentan especies de cobre parcialmente reducidas. Está probado que la actividad en la reacción CO-PROX para sistemas CuO-ceria está relacionado con el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ [136]. La alta actividad de los catalizadores que contienen cerio en comparación con el óxido de estaño debe entenderse en términos de su mayor fracción de cobre parcialmente reducido, ya que el catalizador soportado sobre óxido de estaño presenta menor fracción de cobre Cu^{1+} .

4.5.3. REACCIÓN WGS

La actividad de la serie de catalizadores CuCeSn-x en la reacción WGS entre 150 y 400 °C se muestra en forma de curvas de ignición en la Figura 4.18. Previo a la reacción, la serie de catalizadores se somete a una reducción *in situ* en 10% H_2/He (100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) a 300 °C durante 1 hora. Cabe destacar que durante la reacción no se ha detectado formación de productos secundarios para ninguno de los catalizadores en el intervalo de temperatura estudiado. El catalizador más activo, con diferencia, es CuCeSn-1, que muestra una conversión del 51% de CO a 400 °C.

Los catalizadores que contienen estaño son mucho menos activos que CuCeSn-1, con conversiones incluso inferiores al 6% en el intervalo de temperatura analizado, independiente de la composición del soporte.

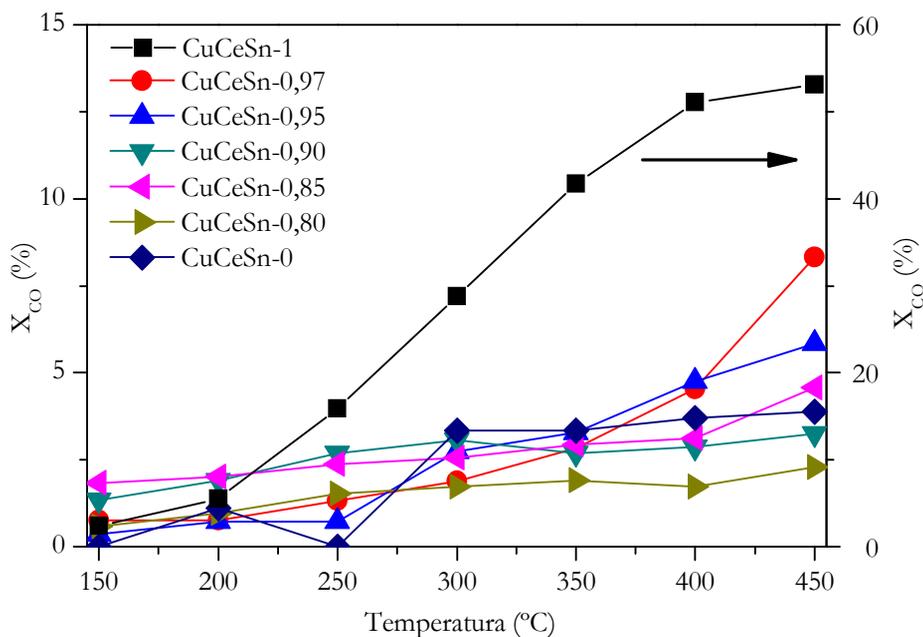


Figura 4.18. Conversión de CO en la reacción WGS. Composición de la alimentación (%vol): CO/O₂/H₂/H₂O/He = 1/0/0/2/97. Caudal total: 200 cm³ min⁻¹.

Con el fin de determinar el efecto del pretratamiento realizado a los catalizadores, se ha llevado a cabo nuevamente la reacción pero sin ningún tipo de reducción previa. En la Figura 4.19 se representa la X_{CO} para los catalizadores CuCeSn-1 y CuCeSn-0,95 en función de la temperatura para diferentes tratamientos previos de reacción. Como se observa, los catalizadores previamente reducidos a 300 °C durante 1 hora muestran una mayor conversión de CO que los catalizadores no reducidos (únicamente calentados en He) a 150 °C durante 0,5 h, ya que como se ha mencionado anteriormente (Figura 4.5), a esa temperatura el cobre se halla completamente reducido. Esto corrobora que la fase activa del catalizador en la reacción WGS es el cobre metálico.

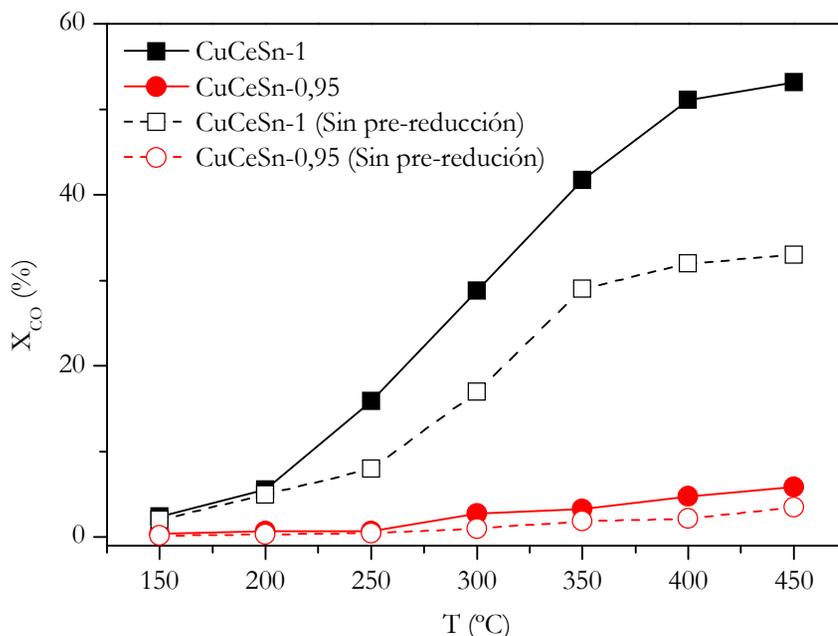


Figura 4.19. Conversión de CO en la reacción WGS para los catalizadores CuCeSn-1 y CuCeSn-0,95. Composición de la alimentación (%vol.): CO/O₂/H₂/H₂O/He=1/0/0/2/97. Caudal total: 200 cm³ min⁻¹.

La reacción WGS con catalizadores de CuO-ceria ocurre mediante un mecanismo tipo redox, donde el CO adsorbido sobre el cobre es oxidado por la ceria en la interfase cobre-ceria, mientras que la ceria es a su vez, reoxidada por el agua, disociada en los defectos estructurales de las vacantes de oxígeno [63]. La fuerte interacción entre el cobre y la ceria también se identifica como factor clave para catalizadores activos de la WGS [241]. De acuerdo con Tavakova y cols. [76] los catalizadores de cobre soportados sobre óxido de cerio dopado con Sm o Zn muestran una mayor actividad que sus homólogos de Ce dopados con La y Zr. Esto lo atribuyen a las diferencias de área superficial, reducibilidad y tamaño de partícula de la ceria. Para catalizadores de itrio se ha encontrado una correlación entre la actividad en la reacción WGS y la distribución de las especies de cobre presentes en la superficie del catalizador. El cobre interactúa con el soporte

produciéndose un proceso de oxidación-reducción ($\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$) debido al contacto con las vacantes de oxígeno [242].

Se proponen dos mecanismos de reacción WGS: el mecanismo regenerativo o redox y el mecanismo adsortivo o asociativo. En ambos mecanismos, para llevar a cabo la oxidación del CO es necesaria la movilidad del oxígeno estructural donde participa la ceria parcialmente reducida de la interfase con el cobre [243]. Los resultados de TPR- H_2 muestran que a 200 °C la superficie de la ceria sólo está parcialmente reducida, por lo que se requiere mayor temperatura para la reducción de la misma, aumentando así la actividad de los catalizadores.

La acidez superficial de los catalizadores es un parámetro muy importante en muchas reacciones catalíticas. Si bien la reacción WGS no es muy sensible a tal parámetro sí es beneficioso que la superficie tenga cierta acidez que fomentará la adsorción y activación de CO y H_2O . Así, se ha evaluado la acidez de la serie CuCeSn-x (Figura 4.14).

La acidez de los catalizadores soportados sobre óxidos binarios es aproximadamente el doble que la de los soportados sobre los óxidos puros.

La mayor acidez de los catalizadores soportados en los óxidos binarios compite con las vacantes de oxígeno para la adsorción de H_2O [238]. Esto, unido a que la disociación del H_2O en la etapa controlante en el mecanismo WGS, podría explicar la muy baja actividad en la reacción WGS de estos catalizadores. Sin embargo, esto no explicaría la muy baja actividad del catalizador CuCeSn-0 , ya que su acidez es similar a CuCeSn-1 .

La distribución de centros ácidos fuertes/débiles no sigue una tendencia clara con el contenido de Sn, lo que sugiere que no es un factor clave para explicar la baja actividad de los catalizadores con Sn.

Otro de los factores que pueden influir en la actividad es la adsorción y capacidad de disociación del agua. Para analizarlo, se ha realizado un análisis TPD-H₂O. La baja actividad de la reacción WGS que presentan los catalizadores que contienen estaño puede ser debida a la adsorción del agua molecular en los sitios activos del estaño reducido que dificulta la adsorción de CO [244]. Con el fin de analizar esta posible causa se han llevado a cabo los ensayos de desorción a temperatura programada de H₂O. En la Figura 4.20 (A) se muestran los perfiles TPD de agua (TPD-H₂O) para la serie de catalizadores soportados sobre óxidos puros y para el catalizador soportado sobre el óxido mixto CuCeSn-0,95.

El catalizador CuCeSn-1 muestra una desorción continua de agua en el intervalo de temperatura estudiado con tres picos a 129, 248 y 343 °C. La asignación de los picos es similar para las tres muestras: el pico de menor temperatura se atribuye a la desorción del agua molecular, mientras que los grupos hidroxilos comienzan a desorber a 250 °C aunque algunos pueden permanecer por encima de 500 °C [245]. El catalizador soportado sobre el óxido binario presenta un perfil de desorción similar al catalizador CuCeSn-1 pero con un desplazamiento de los picos hacia temperaturas superiores, indicando un mayor grado de adsorción que en el caso CuCeSn-1. El catalizador CuCeSn-0 presenta un pico ancho pero de baja intensidad por debajo de 200 °C, y otro de mayor amplitud e intensidad centrado a 345 °C con un hombro 434 °C.

En la Figura 4.20 (B) se observa que la presencia de estaño disminuye la capacidad de adsorción de agua del catalizador. Durante el TPD-H₂O se ha seguido la evolución de la señal m/z=2 correspondiente al H₂. Este H₂ se genera

por la descomposición del H_2O quimisorbida (disociación) en los centros catalíticos, y ocurre a temperaturas elevadas. Como se observa en la Figura 4.21, con el aumento del contenido de estaño en el catalizador disminuye la cantidad de H_2 y además este proceso tiene lugar a mayor temperatura. En estudios sobre SnO_2 , Batzil y cols. [245] observaron que la disociación del agua estaba favorecida en SnO_2 (Sn^{4+}) respecto a Sn^{2+} debido a la presencia de oxígeno en la superficie, que actúa de atracción para el hidrógeno del agua.

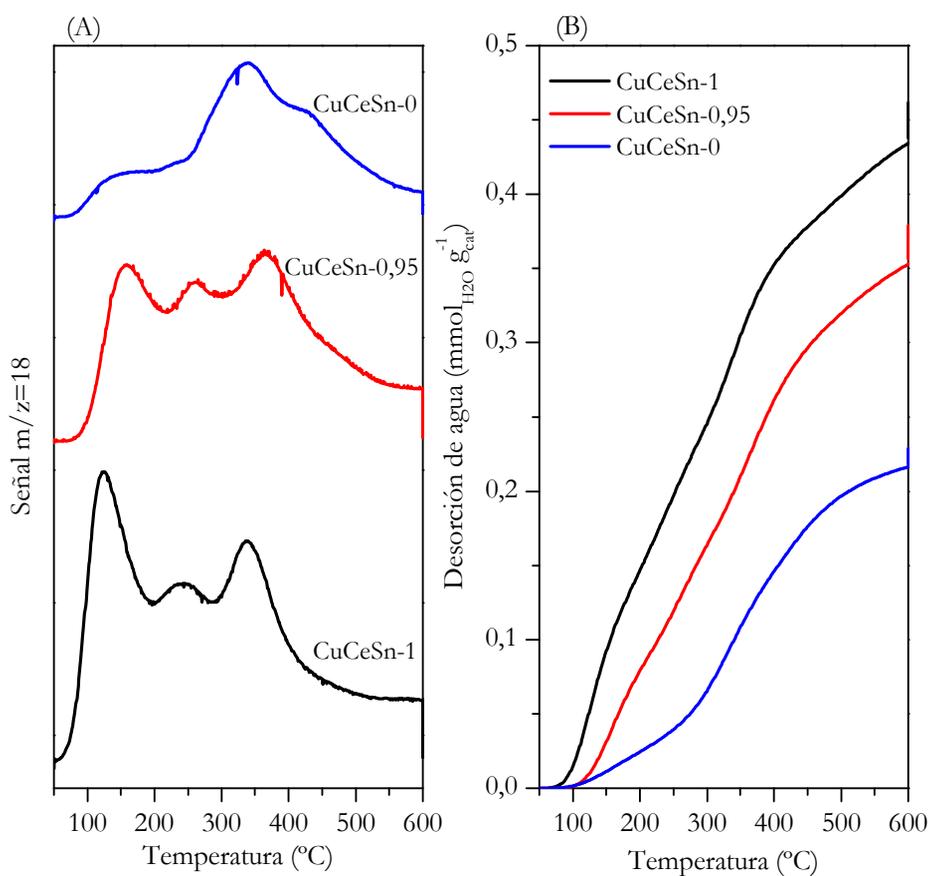


Figura 4.20. (A) Perfil de desorción de H_2O a temperatura programada y (B) Cantidad de H_2O desorbida.

En la reacción WGS, y con el fin de activar la fase activa (Cu^0), el catalizador es pre-reducido, y en esta etapa se reduce también el soporte, de forma que parte del estaño, el más superficial, se reduce a Sn^{2+} . Este hecho es perjudicial para la adsorción disociativa del agua como ya observaron Batzil y cols. [245]. Según estos autores la presencia de Sn en catalizadores de cobre disminuye la actividad de los catalizadores ya que la disociación del agua es la etapa controlante en la reacción WGS.

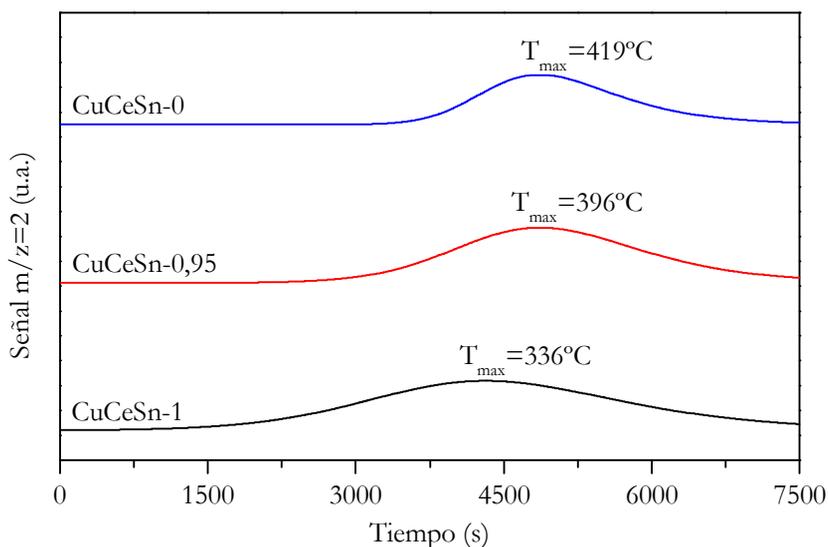


Figura 4.21. Cantidad de H_2 disociado durante la desorción de la serie de catalizadores CuCeSn-x.

4.5.4. REACCIÓN OWGS

Finalmente los catalizadores se han probado en la reacción OWGS, llevada a cabo con una alimentación consistente en 1% CO , 2% H_2O y modificando $\lambda = 0,1, 0,2$ y $0,3$. En la Figura 4.22 se muestra la evolución de la conversión de CO frente a la temperatura. Se puede observar que, para todos los catalizadores,

el mayor valor de λ conlleva mayor conversión de CO, independientemente de la temperatura.

Claramente, y de acuerdo con la actividad de la reacción CO-PROX, el catalizador menos activo es CuCeSn-0, independientemente de la concentración de oxígeno, con una conversión de CO del 75% a 450 °C con $\lambda = 0,3$. Entre los catalizadores que contienen cerio, el orden de actividad debe distinguirse para dos intervalos de λ . Para $\lambda < 0,2$, donde se trabaja en condiciones similares a la WGS, es de esperar que el catalizador CuCeSn-1 sea el catalizador más activo con conversiones de 54% a 450 °C y para $\lambda = 0,1$ y el 67% para $\lambda = 0,2$ respectivamente, mientras que para los catalizadores soportados sobre óxidos binarios, la conversión máxima de CO a 450 °C está en torno al 31% para $\lambda = 0,1$ y al 60% para $\lambda = 0,2$. Sin embargo, cuando la concentración de oxígeno incrementa hasta $\lambda = 0,3$, los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 son los más activos, con muy poca diferencia entre ellos (86,5% y 84%, respectivamente), lo que se relaciona con su alta actividad en la reacción CO-PROX.

También es interesante señalar el efecto de la temperatura en la actividad de los catalizadores. La actividad de los catalizadores CuCeSn-1 y CuCeSn-0 se ve fuertemente afectada por la temperatura, especialmente por debajo de 350 °C. Por otro lado, la actividad de los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 se mantienen casi constantes entre 150 y 450 °C, y sólo para $\lambda = 0,3$ aumenta cuando incrementa la temperatura de 150 a 250 °C, donde su actividad en la reacción CO-PROX es muy alta.

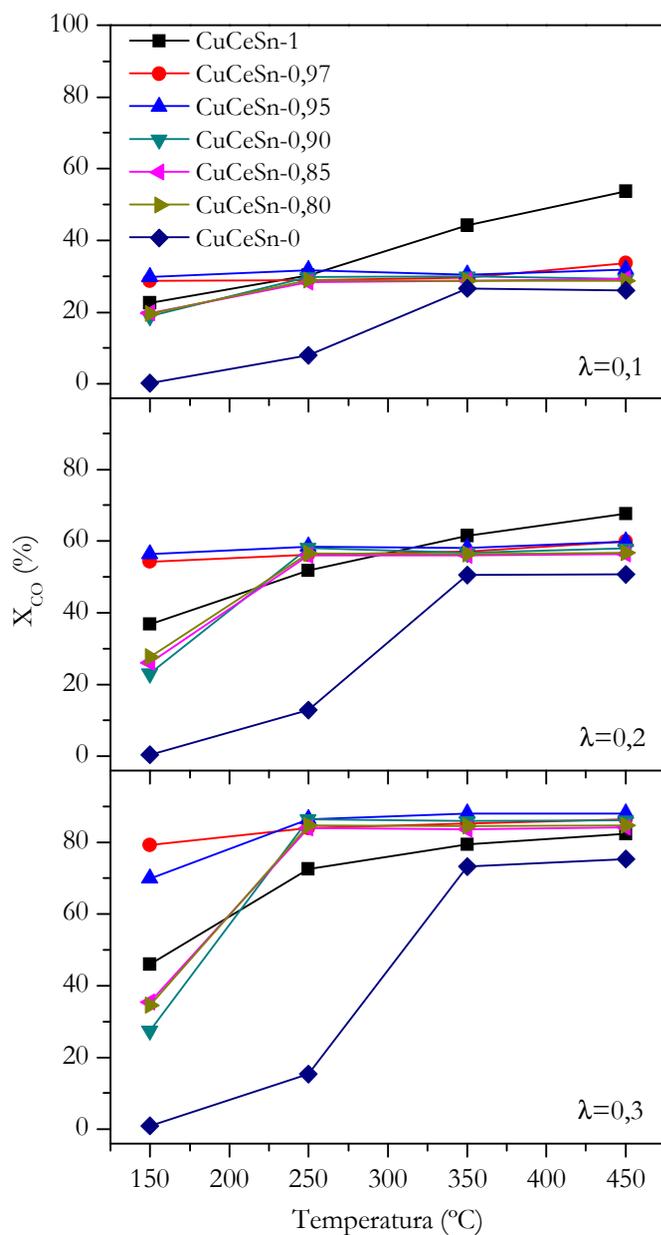


Figura 4.22. Actividad en la reacción OWGS. Composición de la alimentación (%vol.): CO/O₂/H₂/H₂O/He = 1/0/0/2/97 con $\lambda=0,1, 0,2$ y $0,3$. Caudal total: 200 cm³ min⁻¹.

Teniendo en cuenta que la cantidad de oxígeno observada a la salida es nula ($S_{O_2}=100\%$ para todos los catalizadores) se puede suponer que el efecto del oxígeno no sólo oxida el CO, sino que también mejora la actividad en la reacción WGS promoviendo la disociación del agua [246], o re-oxidando las especies activas del catalizador.

Capítulo 5

RESUMEN Y CONCLUSIONES

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

El uso eficiente de combustibles junto con el control de emisiones contaminantes relacionadas con el efecto invernadero son áreas de estudio prioritario en el sector del transporte y en la generación de energía limpia. En este sentido, las pilas de combustible constituyen la forma más atractiva y medioambientalmente amigable para la producción de energía a partir de hidrógeno. En este sentido, el sector del transporte es el que presenta una mayor problemática en cuestión de contaminación ambiental, por lo que los esfuerzos investigadores están orientados al empleo de pilas de combustible eficientes y de pequeño tamaño, como son las pilas de combustible poliméricas (PEMFC). Para ello, a corto-medio plazo, se propone la generación de hidrógeno “a bordo” del propio vehículo.

Sin embargo, el uso de este tipo de pilas de combustible presenta un problema asociado a la intolerancia al CO generado junto con el H₂ en el reformado de hidrocarburos, ya que desactiva rápidamente el ánodo de la pila. Por tanto, este requerimiento exige la inclusión de dos etapas catalíticas posteriores a la producción del hidrógeno, con objeto de convertir el CO a CO₂ mediante la reacción de desplazamiento de agua (WGS) y la oxidación preferencial de CO (CO-PROX). Además de éstas, en esta Tesis Doctoral se propone el uso combinado de ambas estrategias de purificación dando lugar a la reacción de OWGS o reacción de desplazamiento de agua promovida por oxígeno.

Para esta aplicación, los catalizadores basados en óxidos de cerio son los más utilizados debido a sus buenas propiedades redox. En esta Tesis Doctoral, se

propone la modificación de la estructura de la ceria incorporando un óxido reducible como el estaño que incrementa dichas propiedades redox. Por tanto, se realiza un estudio sobre la viabilidad de los catalizadores de cobre soportados sobre óxidos binarios de cerio-estaño (CuCeSn-x). Los resultados de actividad de estos catalizadores se han contrastado con los proporcionados por catalizadores de cobre soportados sobre los óxidos simples tanto de cerio como de estaño. Para ello, por un lado se han sintetizado los óxidos simples de cerio y estaño mediante precipitación mientras que los óxidos binarios de cerio-estaño se han sintetizado mediante coprecipitación, modificando la cantidad de estaño incorporada a la estructura de la ceria (con fracciones molares de estaño comprendidas entre 0,05 y 0,2). Tras la calcinación de los soportes, la fase activa (cobre) se ha incorporado mediante impregnación húmeda (con una carga metálica del 7% en peso).

Tanto los soportes (CeSn-x) como los catalizadores (CuCeSn-x) han sido caracterizados con diversas técnicas analíticas. Los resultados obtenidos han permitido conocer la influencia de la incorporación del estaño sobre las propiedades catalíticas más relevantes en los procesos de purificación (superficie específica, propiedades estructurales, acidez superficial, tamaño de cristalito metálico, dispersión, reducibilidad y capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno).

Una vez definidas las propiedades físico-químicas de las muestras, se ha procedido a evaluar su capacidad para la purificación de corrientes de hidrógeno empleando diferentes estrategias de purificación, como la reacción de desplazamiento de agua (WGS), la oxidación selectiva de CO (CO-PROX) y la reacción de desplazamiento de agua promovida por oxígeno (OWGS). Estos estudios se han realizado en un intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 400 °C, donde además se ha estudiado el efecto de la relación de O₂/CO. Los

resultados obtenidos han servido para determinar la validez de los sistemas catalíticos propuestos e identificar el modo de operación más adecuado para la purificación de corrientes de hidrógeno.

5.2. CONCLUSIONES

El análisis de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral ha permitido establecer diversas conclusiones que se han ido mostrando a lo largo de cada capítulo. No obstante, a modo de resumen, a continuación se recogen aquéllas de mayor relevancia.

La caracterización físico-química de los soportes revela que, en primer lugar, tras la evaluación de la influencia del pH en la estructura de los soportes, se observa que la composición estructural deseada se obtiene durante la síntesis realizada a $\text{pH} = 9$. Por otra parte, el método de coprecipitación permite la obtención de óxidos mixtos CeSn_x para una incorporación de estaño inferior al 20%, por encima de este valor se observa la segregación parcial del estaño. La adición de estaño a la estructura de la ceria, en comparación con los óxidos simples, incrementa el área superficial de los óxidos binarios y genera defectos estructurales asociados a vacantes de oxígeno, que aumentan significativamente para cantidades de estaño superiores al 5%.

Por otro lado, se ha observado un aumento de la reducibilidad de los óxidos binarios en comparación con el óxido de cerio, lo cual indica un efecto sinérgico entre el cerio y el estaño. Además, la reducibilidad de estos óxidos se ve incrementada por la presencia de vacantes de oxígeno que mejoran las propiedades redox. Dichas vacantes de oxígeno aumentan linealmente con la cantidad de estaño incorporado. La incorporación de estaño en la estructura de la ceria está asociada a la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno, favorecida por generación de microdeformaciones estructurales. Es de destacar

que en el caso del catalizador CeSn-0,80, dicha capacidad se ve desfavorecida, debido a que tiene lugar la segregación parcial del estaño. Además, la acidez total superficial de la ceria se ve incrementada entre un 40 y 60% tras la incorporación del estaño en su estructura.

En cuanto a la actividad catalítica de los soportes, CeSn-x, en la reacción de oxidación de CO, los óxidos binarios presentan un mejor comportamiento catalítico frente a los óxidos simples de cerio y estaño. Esta mayor actividad se atribuye en gran medida a la mayor reducibilidad y capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno.

Respecto a la caracterización de los catalizadores CuCeSn-x, la evaluación de las propiedades estructurales indican que la incorporación del cobre no modifica la estructura cristalina del soporte. La dispersión metálica de los catalizadores soportados sobre óxidos binarios, realizada mediante pulsos de N₂O, aumenta respecto a los catalizadores soportados sobre óxidos simples, probablemente debido a la mayor área superficial que presentan.

En cuanto a las propiedades redox, los resultados revelan que la reducibilidad de los catalizadores a baja temperatura se ve incrementada por el contenido de estaño. Esto se debe a que el cobre promueve las propiedades redox del soporte debido a la sinergia Cu-Ce y Cu-Sn, lo que favorece el mecanismo de oxidación-reducción. Con el fin de analizar la reversibilidad del proceso, se ha llevado a cabo un segundo ensayo de reducción a temperatura programada con H₂, donde se ha comprobado un elevado grado de reversibilidad del proceso de oxidación-reducción de los catalizadores que contienen cerio. En línea a lo observado en el estudio de los soportes, en el caso de los catalizadores CuCeSn-x, la incorporación del estaño a la ceria aumenta notablemente la capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno, siendo la muestra

CuCeSn-0,95 la que presenta los mayores OSC y OSCC. El aumento de ambas está relacionado con el incremento de defectos estructurales o microdeformaciones. Por último, en cuanto a la acidez total, los catalizadores soportados sobre óxidos binarios muestran una mayor acidez, doblando incluso su valor, con respecto a los catalizadores soportados sobre los óxidos simples.

El comportamiento catalítico de estos catalizadores en la reacción de oxidación de CO indica que son los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 los que presentan una mayor actividad. Se ha de destacar que el catalizador CuCeSn-0, es decir, el catalizador soportado sobre el óxido de estaño puro, muestra el peor comportamiento catalítico. Esto es debido a que la reducción de la fase activa en el caso del óxido de estaño tiene lugar a temperaturas ligeramente superiores comparadas con la temperatura de reducción observada en el caso de los óxidos binarios. Este comportamiento es extrapolable al observado en la reacción de CO-PROX. Estos resultados concuerdan con el mecanismo de reacción propuesto en el que los sitios activos corresponden con las especies de cobre parcialmente reducidas en la zona interfacial con el soporte reducible.

Por el contrario, el catalizador más activo en la reacción WGS es el catalizador soportado sobre óxido de cerio, ya que independientemente de la cantidad de estaño incorporado en la estructura de la ceria, los catalizadores soportados sobre óxidos binarios dan lugar a conversiones de monóxido de carbono inferiores al 10%. Este empeoramiento en el comportamiento catalítico se atribuye a la presencia de Sn reducido parcialmente en la superficie, disminuyendo así la capacidad para disociar el agua.

Por último, en la reacción WGS promovida por oxígeno (OWGS), de acuerdo con los resultados observados en la reacción CO-PROX e

independientemente de la cantidad de oxígeno alimentada, el catalizador menos activo es el soportado sobre óxido de estaño. Respecto a los catalizadores que contienen cerio se observan dos tendencias distintas en función del valor de λ , Para $\lambda < 0,2$, las condiciones de operación se asemejan a las de la reacción WGS, donde el catalizador CuCeSn-1 es el más activo. Para mayores concentraciones de O_2 (λ mayor) los catalizadores CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95 son los más activos, observándose conversiones muy similares, con valores de 86% y 84%, respectivamente.

En definitiva, los sistemas catalíticos CuCeSn-x sintetizados mediante etapas consecutivas de coprecipitación e impregnación húmeda, CuCeSn-0,97 y CuCeSn-0,95, son sistemas prometedores para la oxidación selectiva de CO y en las reacciones CO-PROX y OWGS; sin embargo, su buen comportamiento se ve disminuido para la reacción WGS.

Capítulo 6

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

6. ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

6.1. ABREVIATURAS

AFC	Pila de combustible alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>).
BET	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i> .
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i> .
BTU	<i>British Thermal Unit</i> .
CO-PROX	Oxidación Preferencial de CO (<i>CO PReferential OXidation</i>).
DRS UV-Vis	Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (<i>Diffuse Reflectance UV-vis Spectroscopy</i>).
FC	Pila de combustible (<i>Fuel Cell</i>).
FWHM	Anchura de pico a mitad de altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>).
GHSV	Velocidad espacial en fase gas (<i>Gas Hourly Space Velocity</i>).
GR	Grado de reducción, %.
HTWGS	Reacción de desplazamiento con vapor de agua de elevada temperatura (<i>High Temperature Water Gas Shift</i>).
LTWGS	Reacción de desplazamiento con vapor de agua de baja temperatura (<i>Low Temperature Water Gas Shift</i>).
MCFC	Pila de combustible de carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>).
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos.

OSC	Capacidad de almacenamiento y cesión de oxígeno (<i>Oxygen Storage Capacity</i>).
OSCC	Capacidad total de almacenamiento y cesión de oxígeno (<i>Oxygen Storage Complete Capacity</i>).
OWGS	Reacción de desplazamiento con vapor de agua promovida por Oxígeno (<i>Oxygen-enhanced Water Gas Shift</i>).
PAFC	Pila de combustible de ácido fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>).
PEM	Membrana polimérica electrolítica de Intercambio protones (<i>Polymer Electrolyte Membrane</i>).
PEMFC	Pila de combustible de membrana polimérica (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>).
POX	Oxidación parcial (<i>Partial OXidation</i>).
SOFC	Pila de combustible de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>).
SR	Reformado con vapor de agua (<i>Steam Reforming</i>).
TCD	Detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>).
TPD	Desorción a Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>).
TPR	Reducción a Temperatura Programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>).
TWC	Catalizador de tres vías (<i>Three Way Catalyst</i>).
UPF	Unidad de procesamiento de combustible (<i>Fuel Processor Unit</i>).
WGS	Reacción de desplazamiento con vapor de agua (<i>Water Gas Shift</i>).
W-H	Williamson-Hall

XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (<i>X-Ray Photoelectronic Spectroscopy</i>).
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>).
XRF	Fluorescencia de Rayos X (<i>Dispersive X-Ray Fluorescence</i>).

6.2. NOMENCLATURA

a	Parámetro de red, Å.
A_m	Sección transversal de gas adsorbato, m ² .
d_{Cu}	Tamaño de cristal, nm.
D_{Cu}	Dispersión metálica del cobre, %.
d_{poro}	Diámetro medio de poro, nm.
d_x	Tamaño de cristal del espécimen x, nm.
E_d	Energía de la banda directa.
E_i	Energía de la banda indirecta.
F	Caudal molar, mol min ⁻¹ .
I	Intensidad
K	Factor de forma para XRD.
N_A	Número de Avogadro, 6,023 · 10 ²³ átomos/mol.
N_{CO_2}	CO ₂ formado, mol.
Q_{total}	Caudal total, cm ³ min ⁻¹ .
S_{BET}	Superficie específica BET, m ² /g.
S_{CO}	Selectividad en la oxidación de CO, %.

T	Temperatura, °C.
T ₁₀₀	Temperatura a la cual la conversión de CO es 100%, °C.
T ₅₀	Temperatura a la cual la conversión de CO es 50%, °C.
V _{ads}	Volumen de adsorbato, cm ³ g ⁻¹ .
V _m	Volumen de la monocapa, cm ³ g ⁻¹ .
V _{mol}	Volumen molar del gas adsorbato, cm ³ mol ⁻¹ .
V _{poro}	Volumen de poro, cm ³ g ⁻¹ .
X _{CO}	Conversión de CO, %.
X _{O₂}	Conversión de O ₂ , %.
ΔH _R	Entalpía de reacción, kJ/mol.

Símbolos griegos

α	Coefficiente de absorción
β	Ensanchamiento neto del pico de difracción, rad.
Δ	Diferencia
ε	Microdeformación estructural, %.
θ	Ángulo de difracción, °.
λ	Cantidad de oxígeno empleado en la reacción (= 2P _{O₂} /P _{CO})

Capítulo 7

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1753-1766.
- [2] Z. He, X. Wang, “Renewable energy and fuel production over transition metal oxides: The role of oxygen defects and acidity”, *Catalysis Today* 240 B (2015) 220-228.
- [3] A.K. Akella, R.P. Saini, M.P. Sharma, “Social, economical and environmental impacts of renewable energy systems”, *Renewable Energy* 34 (2009) 390-396.
- [4] J. Hansen, M. Sato, R. Ruedy, L. Nazarenko, A. Lacis, G.A. Schmidt, G. Russell, I. Aleinov, M. Bauer, S. Bauer, N. Bell, B. Cairns, V. Canuto, M. Chandler, Y. Cheng, A. Del Genio, G. Faluvegi, E. Fleming, A. Friend, T. Hall, C. Jackman, M. Kelley, N. Kiang, D. Koch, J. Lean, J. Lerner, K. Lo, S. Menon, R. Miller, P. Minnis, T. Novakov, V. Oinas, J. Perlwitz, J. Perlwitz, D. Rind, A. Romanou, D. Shindell, P. Stone, S. Sun, N. Tausnev, D. Thresher, B. Wielicki, T. Wong, M. Yao, S. Zhang, “Efficacy of climate forcings”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110 (2005) 1-45.
- [5] M. Schmitz, R. Madlener, “Economic viability of kite-based wind energy powerships with CAES or hydrogen storage”, *Energy Procedia* 75 (2015) 704-715.
- [6] S.K. Lee, G. Mogi, J.W. Kim, “The competitiveness of Korea as a developer of hydrogen energy technology: The AHP approach”, *Energy Policy* 36 (2008) 1284-1291.

- [7] E. European Commission, European Commission (EU). "World Energy Technology Outlook-2050 WETO H₂" (2007).
- [8] P. Capros, A. De Vita, N. Tasios, D. Papadopoulos, P. Purohit, EU "Energy, transport and GHG emissions trends to 2050" (2016).
- [9] F. Friedler, "Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction", *Applied Thermal Engineering* 30 (2010) 2270-2280.
- [10] V.G. Dovi, F. Friedler, D. Huisingh, J.J. Klemeš, "Cleaner energy for sustainable future", *Journal of Cleaner Production* 17 (2009) 889-895.
- [11] K. Kaygusuz, "Energy and environmental issues relating to greenhouse gas emissions for sustainable development in Turkey", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 253-270.
- [12] F.G. Montoya, M.J. Aguilera, F. Manzano-Agugliaro, "Renewable energy production in Spain: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014) 509-531.
- [13] K. Aleklett, M. Höök, K. Jakobsson, M. Lardelli, S. Snowden, B. Söderbergh, "The peak of the oil age-Analyzing the world oil production reference scenario in World Energy Outlook 2008", *Energy Policy* 38 (2010) 1398-1414.
- [14] <http://www.pbl.nl/en/news/newsitems/2015/global-growth-in-co2-emissions-almost-stalled-in-2014> , acceso verificado: 07-12-2015.
- [15] <http://www.wbcd.org/web/publications/mobility/mobility-full.pdf>, acceso verificado: 09-12-2015.
- [16] <http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebite/2012/presentationtopress.pdf>, acceso verificado: 07-12-2015.
- [17] E.O. Jardim, S. Rico-Francés, F. Coloma, J.A. Anderson, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, "Influence of the metal precursor on the catalytic behavior of Pt/Ceria catalysts in the

- preferential oxidation of CO in the presence of H₂ (PROX)”, *Journal of Colloid and Interface Science* 443 (2015) 45-55.
- [18] S.S. Penner, “Steps toward the hydrogen economy”, *Energy* 31 (2006) 33-43.
- [19] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering”, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [20] M. Momirlan, T.N. Veziroglu, “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet”, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795-802.
- [21] J. Andrews, B. Shabani, “Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1184-1203.
- [22] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, “Fuel cells- Fundamentals and applications”, *Fuel Cells* 1 (2001) 5-39.
- [23] L. Villegas, N. Guilhaume, H. Provendier, C. Daniel, F. Masset, C. Mirodatos, “A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane”, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 75-83.
- [24] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 810-853.
- [25] S. Vasileiadis, Z. Ziaka-Vasileiadou, “Biomass reforming process for integrated solid oxide-fuel cell power generation”, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4853-4859.
- [26] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, “Catalytic autothermal reforming of methane and propane

- over supported metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 241 (2003) 261-269.
- [27] P. Corbo, F. Migliardini, “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 55-66.
- [28] A.J. de Abreu, A.F. Lucrédio, E.M. Assaf, “Ni catalyst on mixed support of CeO₂-ZrO₂ and Al₂O₃: Effect of composition of CeO₂-ZrO₂ solid solution on the methane steam reforming reaction”, *Fuel Processing Technology* 102 (2012) 140-145.
- [29] M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzón, T.F. Garetto, A.J. Marchi, “Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts”, *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 158-166.
- [30] Y. Ma, G. Guan, C. Shi, A. Zhu, X. Hao, Z. Wang, K. Kusakabe, A. Abudula, “Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 258-266.
- [31] R.K. Kaila, A.O.I. Krause, “Autothermal reforming of simulated gasoline and diesel fuels”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1934-1941.
- [32] P.K. Cheekatamarla, C.M. Finnerty, “Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5012-5019.
- [33] L. Villegas, N. Guilhaume, C. Mirodatos, “Autothermal syngas production from model gasoline over Ni, Rh and Ni-Rh/Al₂O₃ monolithic catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 5772-5780.

- [34] X. Xu, P. Li, Y. Shen, “Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review”, *Applied Energy* 108 (2013) 202-217.
- [35] J.J. Brey, R. Brey, A.F. Carazo, I. Contreras, A.G. Hernández-Díaz, A. Castro, “Planning the transition to a hydrogen economy in Spain”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1339-1346.
- [36] C. Bernay, M. Marchand, M. Cassir, “Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications”, *Journal of Power Sources* 108 (2002) 139-152.
- [37] D.J. Moon, J.W. Ryu, “Partial Oxidation Reforming Catalyst for Fuel Cell-Powered Vehicles Applications”, *Catalysis Letters* 89 (2003) 207-212.
- [38] J.A. Moulijn, M. Makkee, A.E. van Diepen, “Chemical Process Technology”, 2nd ed., Wiley & Sons, The Netherlands (2013).
- [39] D. Shekhawat, D.A. Berry, T.H. Gardner, J.J. Spivey, “Catalytic reforming of liquid hydrocarbon fuels for fuel cell applications”, *The Royal Society of Chemistry* (2006) 184-253.
- [40] H.F. Oetjen, V.M. Schmidt, U. Stimming, F. Trila, “Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas”, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 3838-3842.
- [41] J. Graciani, J.F. Sanz, “Designing a new generation of catalysts: Water gas shift reaction example”, *Catalysis Today* 240 B (2015) 214-219.
- [42] J.A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, “Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction”, *Science* 318 (2007) 1757-1760.
- [43] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, “Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts”, *Science* 301 (2003) 935-938.

- [44] C. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", *Catalysis Today* 77 (2002) 17-49.
- [45] D. Shekhawat, J.J. Spivey, D.A. Berry, "Fuel cells: Technologies for fuel processing", Elsevier Science & Technology, Oxford (2011).
- [46] T. Giroux, S. Hwang, Y. Liu, W. Ruettinger, L. Shore, "Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation", *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 95-110.
- [47] G. Hoogens, "Chapter 5: The fueling problem: Fuel Cell Systems", en: *Fuel Cell Technology Handbook*, Taylor and Francis Group, CRC Press, Washington D.C. (2002) 521-523.
- [48] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, "Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals", *Journal of Catalysis* 229 (2005) 265-275.
- [49] R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, "New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating Hydrogen for the PEM Fuel Cell", *Annual Review Materials Research* 33 (2003) 1-27.
- [50] J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "Effect of copper loading on copper-ceria catalysts performance in CO selective oxidation for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1232-1244.
- [51] Y. Lei, N.W. Cant, D.L. Trimm, "Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst", *Chemical Engineering Journal* 114 (2005) 81-85.

-
- [52] Y. Lei, N. Cant, D. Trimm, Activity Patterns for the "Water Gas Shift reaction over supported precious metal catalysts", *Catalysis Letters* 103 (2005) 133-136.
- [53] D.L. Trimm, "Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application", *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 1-11.
- [54] S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan, "Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 82-94.
- [55] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, "A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts", *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 271-278.
- [56] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, "Water Gas Shift Catalysis", *Catalysis Reviews* 51 (2009) 325-440.
- [57] X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, "In situ studies of the active sites for the Water Gas Shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria", *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 428-434.
- [58] X. Wang, J. Rodriguez, J. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, "Ceria-based catalysts for the production of H₂ through the Water-gas-shift reaction: time-resolved XRD and XAFS studies", *Topics in Catalysis* 49 (2008) 81-88.
- [59] H. Kušar, S. Hočevár, J. Levec, "Kinetics of the water-gas shift reaction over nanostructured copper-ceria catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 194-200.
- [60] A. Platon, Y. Wang, "Water-gas shift technologies, in: Anonymous hydrogen and syngas production and purification technologies", John Wiley & Sons, Inc., (2009). 311-328.
-

- [61] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, “Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water–gas shift reaction”, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 327-336.
- [62] O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, “Screening of bifunctional water-gas shift catalysts”, *Catalysis Today* 137 (2008) 29-35.
- [63] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva, “A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction”, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 127-143.
- [64] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, “Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions”, *Journal of Catalysis* 237 (2006) 1-16.
- [65] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, “Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis* 171 (1997) 93-105.
- [66] E. Ko, E. Park, H. Lee, D. Lee, S. Kim, “Supported Pt-Co catalysts for selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream”, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 734-737.
- [67] D.J. Suh, C. Kwak, J. Kim, S.M. Kwon, T. Park, “Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective low-temperature oxidation over base metal added platinum catalysts”, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 70-74.
- [68] F. Boccuzzi, A. Chiorino, “FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature an insight into the nature of the reaction centers”, *The journal of physical chemistry B* 104 (2000) 5414-5416.

-
- [69] W. Deng, J.D. Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Low-content gold-ceria catalysts for the water-gas shift and preferential CO oxidation reactions", *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 126-135.
- [70] H. Zou, X. Dong, W. Lin, "Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts", *Applied Surface Science* 253 (2006) 2893-2898.
- [71] F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, M. Laborde, "CO preferential oxidation over CuO-CeO₂ catalysts synthesized by the urea thermal decomposition method", *Catalysis Today* 133-135 (2008) 735-742.
- [72] D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, "Selective CO oxidation in excess H₂ over copper-ceria catalysts: identification of active entities/species", *Journal of the American Chemistry Society* 129 (2007) 12064-12065.
- [73] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, "A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen," *Catalysis Today* 75 (2002) 157-167.
- [74] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 179-191.
- [75] M. Rønning, F. Huber, H. Meland, H. Venvik, D. Chen, A. Holmen, "Relating catalyst structure and composition to the water-gas shift activity of Cu-Zn-based mixed-oxide catalysts", *Catalysis Today* 100 (2005) 249-254.
- [76] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, "Effect of additives on the WGS activity of combustion

- synthesized CuO/CeO₂ catalysts”, *Catalysis Communications* 8 (2007) 101-106.
- [77] G. Marbán, A.B. Fuertes, “Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide”, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 43-53.
- [78] A. Gurbani, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “CuO-CeO₂ catalysts synthesized by various methods: Comparative study of redox properties”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11582-11590.
- [79] A. Longo, L.F. Liotta, G.D. Carlo, F. Giannici, A.M. Venezia, A. Martorana, “Structure and the metal support interaction of the Au/Mn oxide catalysts”, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 3952-3960.
- [80] L.F. Liotta, “Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals”, *Applied Catalysis B: Environmental*. 100 (2010) 403-412.
- [81] C.N. Costa, S.Y. Christou, G. Georgiou, A.M. Efstathiou, “Mathematical modeling of the oxygen storage capacity phenomenon studied by CO pulse transient experiments over Pd/CeO₂ catalyst”, *Journal of Catalysis*. 219 (2003) 259-272.
- [82] M. Luo, J. Ma, J. Lu, Y. Song, Y. Wang, “High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation”, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 52-59.
- [83] W.Y. Hernández, M.A. Centeno, F. Romero-Sarria, J.A. Odriozola, “Synthesis and characterization of Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} mixed oxides and their catalytic activities for CO oxidation”, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 5629-5635.

-
- [84] B. Reddy M., L. Katta, G. Thrimurthulu, “Novel nanocrystalline $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.2$) solid solutions: structural characteristics and catalytic performance”, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 467-475.
- [85] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, “Water-gas shift: comparative screening of metal promoters for metal/ceria systems and role of the metal”, *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 203-214.
- [86] O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert, “Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors”, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 11-18.
- [87] C.L. Aldridge, T. Kalina, *Water gas shift process*, (1974).
- [88] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, Water-gas shift activity of doped Pt/CeO₂ catalysts, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16-22.
- [89] A. Basinska, P.T. Maniecki, K.W. Józwiak, “Catalytic activity in water-gas shift reaction of platinum group metals supported on iron oxides”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 89 319-324.
- [90] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, “Deactivation Mechanisms for Pd/Ceria during the Water–Gas-Shift reaction”, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 225-230.
- [91] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A.B. Hungría, A. Iglesias-Juez, O. Gálvez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, “Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)O_x interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO₄”, *Journal of Catalysis* 214 (2003) 261-272.
- [92] K. Kuntaiah, P. Sudarsanam, B.M. Reddy, A. Vinu, “Nanocrystalline $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.4$) solid solutions: structural characterization versus CO oxidation”, *RSC Advances* (2013) 7953-7962.
-

- [93] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, "Strong interactions in supported-metal catalysts", *Science*. 211 (1981) 1121-1125.
- [94] R. Burch, A.R. Flambard, "Strong metal-support interactions in nickel/titania catalysts: The importance of interfacial phenomena", *Journal of Catalysis* 78 (1982) 389-405.
- [95] C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton, "Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system", *Applied Catalysis B: Environmental* 16 (1998) 105-117.
- [96] E. Aneggi, M. Boaro, C.d. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, "Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis", *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006) 1096-1102.
- [97] A. Trovarelli, P. Fornasiero, "Catalysis by ceria and related materials", Imperial College Press London, 2002.
- [98] L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungria, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodríguez, "Unraveling the active site in copper-ceria systems for the water-gas shift reaction: in situ characterization of an inverse powder CeO_{2-x}/CuO-Cu catalyst", *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 3580-3587.
- [99] A. Trovarelli, "Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials", *Catalysis Reviews*. 38 (1996) 439-520.
- [100] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, "Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂", *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 1-11.
- [101] G. Sedmak, S. Hočevár, J. Levec, "Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst", *Journal of Catalysis* 222 (2004) 87-99.

- [102] P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chemical Engineering Science Specific Sup.* 8 (1954) 41.
- [103] J.M. Zalc, D.G. Löffler, “Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design”, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 58-64.
- [104] R. Burch, “Gold catalysts for pure hydrogen production in the water gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 5483-5500.
- [105] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, L. Linganiso, K.G. Azzam, U.M. Graham B.H. Davis, “Low Temperature Water Gas Shift: Evaluation of Pt/HfO₂ and Correlation between Reaction Mechanism and Periodic Trends in Tetravalent (Ti, Zr, Hf, Ce, Th) Metal Oxides”, *ACS Catalysis* 1 (2011) 1375-1383.
- [106] C.M. Kalamaras, D.D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, “Mechanistic Studies of the water-gas shift reaction over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of Pt particle size and Zr dopant”. *ACS Catalysis*. 2 (2012) 2729-2742.
- [107] T. van Herwijnen, W.A. de Jong, “Kinetics and mechanism of the CO shift on CuZnO: 1. Kinetics of the forward and reverse CO shift reactions”, *Journal of Catalysis* 63 (1980) 83-93.
- [108] R. Burch, A. Goguet, F.C. Meunier, “A critical analysis of the experimental evidence for and against a formate mechanism for high activity water-gas shift catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 409-410 (2011) 3-12.
- [109] K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, “Potential rare-earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation part II: Characterisation and catalytic activity with NO + O₂”, *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 201-209.

- [110] D. Kim, Lattice Parameters, “Ionic Conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO_2 oxide [$\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$] solid solutions”, *Journal of the American Ceramic Society* 72 (1989) 1415-1421.
- [111] J. Kearney, J.C. Hernández-Reta, R.T. Baker, “Redox and catalytic properties of Ce-Zr mixed oxide nanopowders for fuel cell applications”, *Catalysis Today* 180 (2012) 139-147.
- [112] J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “Selective CO oxidation in H_2 streams on $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1993-2006.
- [113] J. Kim, K. Lee, M. Suh, S. Ihm, “Ceria-zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support”, *Catalysis Today* 185 (2012) 25-34.
- [114] P.G. Fleming, J.D. Holmes, D.J. Otway, M.A. Morris, “The complex synthesis and solid state chemistry of ceria-lanthana solid solutions prepared via a hexamethylenetetramine precipitation”, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2595-2600.
- [115] M. Luo, Z. Yan, L. Jin, “Structure and redox properties of $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH_3OH and CH_4 combustion”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 157-162.
- [116] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, “Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis”, *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- [117] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, “Automotive catalytic converters: current status and some perspectives”, *Catalysis Today* 77 (2003) 419-449.

-
- [118] D.R. Ou, T. Mori, F. Ye, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan, "Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model", *Physical Review B* 77 (2008) 024108.
- [119] K. Ahn, D.S. Yoo, D.H. Prasad, H. Lee, Y. Chung, J. Lee, "Role of multivalent Pr in the formation and migration of oxygen vacancy in Pr-doped ceria: experimental and first-principles investigations", *Chemistry of Materials* 24 (2012) 4261-4267.
- [120] B.K. Cho, "Chemical modification of catalyst support for enhancement of transient catalytic activity: nitric oxide reduction by carbon monoxide over rhodium", *Journal of Catalysis* 131 (1991) 74-87.
- [121] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato, "Enhanced oxygen storage capacity of cerium oxides in cerium dioxide/lanthanum sesquioxide/alumina containing precious metals", *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 6464-6467.
- [122] D. Horlait, L. Claparède, N. Clavier, S. Szenknect, N. Dacheux, J. Ravaux, R. Podor, "Stability and Structural Evolution of Ce^{IV} - $Ln^{III}_xO_{2-x/2}$ solid solutions: A coupled μ -Raman/XRD Approach", *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 7150-7161.
- [123] B.P. Mandal, V. Grover, A.K. Tyagi, "Phase relations, lattice thermal expansion in $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ and $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm), *Materials Science and Engineering: A* 430 (2006) 120-124.
- [124] Y. Sun, F. Lei, S. Gao, B. Pan, J. Zhou, Y. Xie, "Atomically thin tin dioxide sheets for efficient catalytic oxidation of carbon monoxide", *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (2013) 10569-10572.

- [125] R. Sasikala, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, “Temperature-programmed reduction and CO oxidation studies over Ce-Sn mixed oxides”, *Catalysis Letters* 71 (2001) 69-73.
- [126] J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “Promotion effect of Sn in alumina-supported Pt catalysts for CO-PROX”, *Catalysis Communications* 12 (2011) 895-900.
- [127] Y. Chen, B. Liaw, J. Wang, C. Huang, “Selective removal of CO from hydrogen-rich stream over $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2389-2399.
- [128] Y. Chen, B. Liaw, C. Huang, “Selective oxidation of CO in excess hydrogen over $\text{CuO/Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 168-176.
- [129] G. Avgouropoulos, M. Manzoli, F. Boccuzzi, T. Tabakova, J. Papavasiliou, T. Ioannides, V. Idakiev, “Catalytic performance and characterization of Au/doped-ceria catalysts for the preferential CO oxidation reaction”, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 237-247.
- [130] L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A. Maximova, R. Zanella, Z. Kaszukur, A.M. Venezia, D. Andreeva, “Preferential oxidation of CO in H_2 rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of preparation method and nature of dopant”, *Catalysis Today* 158 (2010) 44-55.
- [131] T. Tabakova, G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, M. Manzoli, F. Boccuzzi, K. Tenchev, F. Vindigni, T. Ioannides, “CO-free hydrogen production over $\text{Au/CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalysts: Part 1. Impact of the support composition on the performance for the preferential CO oxidation reaction”, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 256-265.

- [132] A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, R.V. Gulyaev, Y.I. Amosov, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, S.V. Koscheev, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov, "Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation", *Catalysis Today* 144 (2009) 201-211.
- [133] Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, D. Su, T. Zhang, "Ir-in-ceria: A highly selective catalyst for preferential CO oxidation", *Journal of Catalysis* 255 (2008) 144-152.
- [134] E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, P. Riello, A.I. Molina, E. Rodríguez-Castellón, "3-D flower like Ce-Zr-Cu mixed oxide systems in the CO preferential oxidation (CO-PROX): Effect of catalyst composition", *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 385-395.
- [135] W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, "Total oxidation of carbon monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: I. Catalyst composition and activity", *Journal of Catalysis* 153 (1995) 304-316.
- [136] A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Z. Koppány, Z. Schay, "Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts", *Catalysis Today* 143 (2009) 211-217.
- [137] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, "Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts", *Journal of Catalysis* 195 (2000) 207-216.
- [138] K. Sirichaiprasert, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee, "Selective oxidation of CO to over Cu-Ce-Fe-O composite-oxide catalyst in hydrogen feed stream", *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 915-926.

- [139] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, “Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX)”, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 175-183.
- [140] G. Balducci, M.S. Islam, J. Kâspar, P. Fornasiero, M. Graziani, “Reduction process in $\text{CeO}_2\text{-MO}$ and $\text{CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ mixed oxides: a computer simulation study”, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3781-3785.
- [141] S. Wang, T. Zhang, Y. Su, S. Wang, S. Zhang, B. Zhu, S. Wu, “An investigation of catalytic activity for CO oxidation of $\text{CuO/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts”, *Catalysis Letters* 121 (2007) 70-76.
- [142] A. Boulahouache, G. Kons, H. Lintz, P. Schulz, “Oxidation of carbon monoxide on platinum-tin dioxide catalysts at low temperatures”, *Applied Catalysis A: General* 91 (1992) 115-123.
- [143] D.R. Schryer, B.T. Upchurch, B.D. Sidney, K.G. Brown, G.B. Hoflund, R.K. Herz, “A proposed mechanism for Pt/SnO_x -catalyzed CO oxidation”, *Journal of Catalysis* 130 (1991) 314-317.
- [144] D.R. Schryer, B.T. Upchurch, J.D. Van Norman, K.G. Brown, J. Schryer, “Effects of pretreatment conditions on a Pt/SnO_2 catalyst for the oxidation of CO in CO_2 lasers”, *Journal of Catalysis* 122 (1990) 193-197.
- [145] N.D. Gangal, N.M. Gupta, R.M. Iyer, “Microcalorimetric study of the interaction of CO, O_2 , and $\text{CO} + \text{O}_2$ with Pt/SnO_2 and SO_2 catalysts”, *Journal of Catalysis* 126 (1990) 13-25.
- [146] B. Mirkelamoglu, G. Karakas, “CO oxidation over palladium- and sodium-promoted tin dioxide: catalyst characterization and temperature-programmed studies”, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 275-284.

-
- [147] Y. Chen, B. Liaw, W. Chang, C. Huang, “Selective oxidation of CO in excess hydrogen over catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4550-4558.
- [148] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, “Surface area and pore texture of catalysts”, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [149] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [150] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids”, *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) 2221-2295.
- [151] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods”, *Solid State Sciences* 13 (2011) 251-256.
- [152] A. Helsen, A. Kuczumow, “Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence”, en: R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz (Ed.), *Handbook of X-Ray Spectrometry*, 2nd ed., CRC Press, Nueva York (2002) 95-198.
- [153] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, 1st ed., Springer, Berlín (2006).
- [154] J.M. Campos Martín, “Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)”, en: M.S. Faraldos Izquierdo, C. Goberna Selma (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid (2003) 491-529.
- [155] D. Shirley A., “High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold”, *Physical Review B* 5 (1972) 4709-4714.
- [156] R.J. Gorte, “Temperature-programmed desorption for the characterization of oxide catalysts”, *Catalysis Today* 28 (1996) 405-414.

- [157] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana, "A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods", *Applied Catalysis A: General* 170 (1998) 127-137.
- [158] A. Corma, "Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions", *Chemical Reviews* 95 (1995) 559-614.
- [159] H. Spindler, "Dispersion of metals on catalyst supports", *International Journal of Chemical Engineering* 14 (1974) 725-736.
- [160] J.R. Jensen, T. Johannessen, H. Livbjerg, "An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion", *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 117-122.
- [161] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, "Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia", *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 11110-11116.
- [162] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, "Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts", *Catalysis Today* 75 (2002) 401-405.
- [163] F. Chang, M. Kuo, M. Tsay, M. Hsieh, "Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation", *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 309-320.
- [164] X. Yao, Y. Xiong, W. Zou, L. Zhang, S. Wu, X. Dong, F. Gao, Y. Deng, C. Tang, Z. Chen, L. Dong, Y. Chen, "Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of Ce_xSn_{1-x}O₂ mixed oxides for NO reduction by CO", *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 152-165.
- [165] P. Borker, A.V. Salker, "Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce_{1-x}Sn_xO₂ series", *Materials Science and Engineering: B* 133 (2006) 55-60.

-
- [166] Y. Jung, K. Kim, T. Jang, Y. Tak, S. Baeck, "Enhancement of photocatalytic properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxides prepared by sol-gel method", *Current Applied Physics* 11 (2011) 358-361.
- [167] S.A. Hayes, P. Yu, T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, "The phase stability of cerium species in aqueous systems: I.E-pH diagram for the $\text{Ce-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system", *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) C623-C630.
- [168] F. Moreau, G.C. Bond, B. van der Linden, B.A.A. Silberova, M. Makkee, "Gold supported on mixed oxides for the oxidation of carbon monoxide", *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 208-215.
- [169] G. Qi, R.T. Yang, "Characterization and FTIR studies of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 ", *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 15738-15747.
- [170] A.P. Maciel, P.N. Lisboa-Filho, E.R. Leite, C.O. Paiva-Santos, W.H. Schreiner, Y. Maniette, E. Longo, "Microstructural and morphological analysis of pure and Ce-doped tin dioxide nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 707-713.
- [171] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer, S.H. Overbury, "Probing defect sites on CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O_2 adsorption", *Langmuir* 26 (2010) 16595-16606.
- [172] A. Johari, M.C. Bhatnagar, V. Rana, "Effect of substrates on structural and optical properties of tin oxide (SnO_2) nanostructures", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012) 7903-7908.
- [173] V. Grover, A. Banerji, P. Sengupta, A.K. Tyagi, "Raman, XRD and microscopic investigations on $\text{CeO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ systems: A sub-solidus phase evolution study", *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 1930-1935.

- [174] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.U. Grujić-Brojčin, M.J. Šćepanović, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, “Ce_{1-x}Y (Nd)_xO_{2-δ} nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) S2061-S2068.
- [175] Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M.U. Grujić-Brojčin, Z.V. Popović, S.B. Bošković, B.M. Matović, M.V. Zinkevich, F. Aldinger, “The size and strain effects on the Raman spectra of Ce_{1-x}Y (Nd)_xO_{2-δ} (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders”, *Solid State Communications* 137 (2006) 387-390.
- [176] W. Shan, W. Shen, C. Li, “Structural characteristics and redox behaviors of Ce_{1-x}Cu_xO_y solid solutions”, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4761-4767.
- [177] A.K. Sinha, K. Suzuki, “Preparation and characterization of novel mesoporous ceria-titania”, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 1708-1714.
- [178] Z.C. Liu, H.R. Chen, W.M. Huang, J.L. Gu, W.B. Bu, Z.L. Hua, J.L. Shi, “Synthesis of a new SnO₂/mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence”, *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 270-275.
- [179] E. Ruiz-Trejo, “The optical band gap of Gd-doped CeO₂ thin films as function of temperature and composition”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 605-610.
- [180] N.K. Renuka, “Structural characteristics of quantum-size ceria nano particles synthesized via simple ammonia precipitation”, *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012) 230-235.

-
- [181] D. Zhang, H. Fu, L. Shi, C. Pan, Q. Li, Y. Chu, W. Yu, "Synthesis of CeO₂ nanorods via ultrasonication assisted by polyethylene glycol", *Inorganic Chemistry* 46 (2007) 2446-2451.
- [182] K. Lin, S. Chowdhury, "Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A review", *International Journal of Molecular Sciences* 11 (2010) 3226-3251.
- [183] T. Baidya, A. Gupta, P.A. Deshpandey, G. Madras, M.S. Hegde, "High oxygen storage capacity and high rates of CO oxidation and NO reduction catalytic properties of Ce_{1-x}Sn_xO₂ and Ce_{0.78}Sn_{0.2}Pd_{0.02}O_{2-d}", *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 4059-4068.
- [184] X. Yao, C. Tang, Z. Ji, Y. Dai, Y. -Cao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, "Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO", *Catalysis Science & Technology* 3 (2013) 688-698.
- [185] G. Balducci, M.S. Islam, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, "Bulk reduction and oxygen migration in the ceria-based oxides", *Chemistry of Materials* 12 (2000) 677-681.
- [186] S. Liang, E. Broitman, Y. Wang, A. Cao, G. Veser, "Highly stable, mesoporous mixed lanthanum–cerium oxides with tailored structure and reducibility", *Journal of Materials Science* 46 (2011) 2928-2937.
- [187] Z. Song, W. Liu, H. Nishiguchi, A. Takami, K. Nagaoka, Y. Takita, "The Pr promotion effect on oxygen storage capacity of Ce-Pr oxides studied using a TAP reactor", *Applied Catalysis A: General* 329 (2007) 86-92.
- [188] M.Y. Kang, W. Kim, J.B. Joo, N.D. Kim, H.J. Yun, J. Yi, "Performance of CuO/Al₂O₃ catalysts promoted by SnO₂ and ZrO₂ in the selective oxidation of carbon monoxide", *Catalysis Letters* 132 (2009) 417-421

- [189] J.L. Ayastuy, N.K. Gamboa, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “CuO/CeO₂ washcoated ceramic monoliths for CO-PROX reaction”, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 224-231.
- [190] A. Gotte, D. Spångberg, K. Hermansson, M. Baudin, “Molecular dynamics study of oxygen self-diffusion in reduced CeO₂”, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1421-1427.
- [191] E. Rocchini, A. Trovarelli, J. Llorca, G.W. Graham, W.H. Weber, M. Maciejewski, A. Baiker, “Relationships between structural/morphological modifications and oxygen storage-redox behavior of silica-doped ceria”, *Journal of Catalysis* 194 (2000) 461-478.
- [192] S. Rossignol, C. Descorme, C. Kappenstein, D. Duprez, “Synthesis, structure and catalytic properties of Zr-Ce-Pr-O mixed oxides”, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 2587-2592.
- [193] T. Naganuma, E. Traversa, “Stability of the Ce³⁺ valence state in cerium oxide nanoparticle layers”, *Nanoscale* (2012) 4950-4953.
- [194] M. Kurnatowska, W. Mista, P. Mazur, L. Kepinski, “Nanocrystalline Ce_{1-x}Ru_xO₂ - microstructure, stability and activity in CO and soot oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 123-135.
- [195] F. Zhang, P. Wang, J. Koberstein, S. Khalid, S. Chan, “Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy”, *Surface Science* 563 (2004) 74-82.
- [196] J.L. Ayastuy, A. Iglesias-González, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria (Ce_xSn_{1-x}O_{2-δ}) for catalytic CO oxidation”, *Chemical Engineering Journal* 244 (2014) 372-381.
- [197] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, “Effect of Sn addition to

- Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts: An XPS, ¹¹⁹Sn Mössbauer and microcalorimetry study”, *Journal of Catalysis* 241 (2006) 378-388.
- [198] J. Beran, S. Hishita, K. Mašek, V. Matolín, H. Haneda, “RHEED and XPS study of cerium interaction with SnO₂ (110) surface”, *Ceramics International* 40 (2014) 323-329.
- [199] K. Mašek, M. Václavů, P. Bábor, V. Matolín, “Sn-CeO₂ thin films prepared by rf magnetron sputtering: XPS and SIMS study”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 6656-6660.
- [200] S. Somacescu, P. Osiceanu, J.M. Calderon Moreno, L. Navarrete, J.M. Serra, “Mesoporous nanocomposite sensors based on Sn_{1-x}Ce_xO_{2-δ} metastable solid solution with high percentage of Ce³⁺ valence state for selective detection of H₂ and CO”, *Microporous and Mesoporous Materials* 179 (2013) 78-88.
- [201] K.C. Petalidou, K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, “Novel catalytic systems for hydrogen production via the water-gas shift reaction. Hindawi Publishing Corporation”, *Conference Papers in Energy* (2013) 8.
- [202] B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, J.I. Gutiérrez-Ortiz, “Highly active behaviour of nanocrystalline Co₃O₄ from oxalate nanorods in the oxidation of chlorinated short chain alkanes”, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 184-192.
- [203] Z. Yang, Z. Fu, Y. Zhang, R. Wu, “Direct CO oxidation by lattice oxygen on Zr-doped ceria surfaces”, *Catalysis Letters* 141 (2011) 78-82.
- [204] Z. Lu, D. Ma, L. Yang, X. Wang, G. Xu, Z. Yang, “Direct CO oxidation by lattice oxygen on the SnO₂ (110) surface: a DFT study”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 12488-12494.
- [205] T. Matsui, T. Okanishi, K. Fujiwara, K. Tsutsui, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, “Effect of reduction-oxidation treatment on the

- catalytic activity over tin oxide supported platinum catalysts”, *Science and Technology of Advanced Materials* 7 (2006) 524-530.
- [206] G. Li, D. Qu, Z. Wang, C. Su, Y. Tong, L. Arurault, “Cerium-terbia solid solution nanobelts with high catalytic activities for CO oxidation”, *Chemical Communications* (2009) 7557-7559.
- [207] B.M. Reddy, P. Bharali, P. Saikia, S. Park, D.B. Van, M. Muhler, W. Grünert, “Structural characterization and catalytic activity of nanosized $Ce_xM_{1-x}O_2$ ($M = Zr$ and Hf) mixed oxides”, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 11729-11737.
- [208] Q. Dong, S. Yin, C. Guo, T. Sato, “A new oxygen storage capacity material of a tin-doped ceria-zirconia-supported palladium-alumina catalyst with high CO oxidation activity”, *Chemistry Letters* 41 (2012) 1250-1252.
- [209] A. Gurbani, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, J.E. Herrero, J.M. Guil, M.A. Gutiérrez-Ortiz, “Comparative study of CuO-CeO₂ catalysts prepared by wet impregnation and deposition-precipitation”, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 547-553.
- [210] T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, “On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases”, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 42-53.
- [211] S. Bennici, A. Auroux, C. Guimon, A. “Gervasin, Supported binary oxide catalysts containing CuO coupled with Ga₂O₃ and SnO₂”, *Chemistry of Materials* 18 (16) (2006) 3641-3650.
- [212] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma, Y. Obata, “Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition”, *Journal of Catalysis* 196 (2000) 195-199.
- [213] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, “Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for the

- selective oxidation of CO”, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 87-93.
- [214] P. Zhu, J. Li, Q. Huang, S. Yan, M. Liu, R. Zhou, “High performance CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in excess hydrogen: Effect of hydrothermal preparation conditions”, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 346-353.
- [215] P. Zimmer, A. Tschöpe, R. Birringer, “Temperature-programmed reaction spectroscopy of ceria - and Cu/ceria - supported oxide catalyst”, *Journal of Catalysis* 205 (2002) 339-345.
- [216] K. Li, Y. Wang, S. Wang, B. Zhu, S. Zhang, W. Huang, S. Wu, “A comparative study of CuO/TiO₂-SnO₂, CuO/TiO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation”, *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 449-452.
- [217] X. Yao, Q. Yu, Z. Ji, Y. Lv, Y. Cao, C. Tang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, “A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) catalysts for NO + CO reaction”, *Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 293-304.
- [218] T. Zhang, S. Wang, Y. Yu, Y. Su, X. Guo, S. Wang, S. Zhang, S. Wu, “Synthesis, characterization of CuO/Ce_{0.8}Sn_{0.2}O₂ catalysts for low-temperature CO oxidation”, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1259-1264.
- [219] G.S. Zafiris, R.J. Gorte, “Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh”, *Journal of Catalysis* 139 (1993) 561-567.
- [220] H. Cordatos, R.J. Gorte, “CO, NO, and H₂ adsorption on ceria-supported Pd”, *Journal of Catalysis* 159 (1996) 112-118.
- [221] J. Park, J. Jeong, W. Yoon, H. Jung, H. Lee, D. Lee, Y. Park, Y. Rhee, “Activity and characterization of the Co-promoted CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃

- catalyst for the selective oxidation of CO in excess hydrogen”, *Applied Catalysis A: General* 274 (2004) 25-32.
- [222] J.M. Floyd, “Interpretation of transport phenomena in non-stoichiometric ceria”, *Indian journal of technology* 11 (1973) 589-594.
- [223] J. Chen, Y. Zhan, J. Zhu, C. Chen, X. Lin, Q. Zheng, “The synergetic mechanism between copper species and ceria in NO abatement over Cu/CeO₂ catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 121-127.
- [224] B. Mallesham, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, “Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol”, *Green Chemistry* 15 (2015) 478-489.
- [225] I. Kocemba, J.M. Rynkowski, “The effect of oxygen adsorption on catalytic activity of SnO₂ in CO oxidation”, *Catalysis Today* 169 (2011) 192-199.
- [226] S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J.R. Morante, “Improvement of oxygen storage capacity using mesoporous ceria-zirconia solid solutions”, *Applied Catalysis B: Environmental* 108-109 (2011) 32-38.
- [227] H. Chen, J. Chang, H. Chen, “Origin of doping effects on the oxygen storage capacity of Ce_{1-x}M_xO₂ (M = Fe, Ru, Os, Sm, Pu)”, *Chemical Physics Letters* 502 (2011) 169-172.
- [228] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, “Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts”, *Applied Surface Science* 195 (2002) 236-250.
- [229] A. Lewera, P.J. Barczuk, K. Skorupska, K. Miecznikowski, M. Salamonczyk, P.J. Kulesza, “Influence of polyoxometallate on oxidation state of tin in Pt/Sn nanoparticles and its importance during

- electrocatalytic oxidation of ethanol - combined electrochemical and XPS study”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 662 (2011) 93-99.
- [230] L. Qi, Q. Yu, Y. Dai, C. Tang, L. Liu, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, “Influence of cerium precursors on the structure and reducibility of mesoporous CuO-CeO₂ catalysts for CO oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 119-120 (2012) 308-320.
- [231] Y. Weishen, L. Liwu, F. Yining, Z. Jingling, “Surface structure and catalytic performance of supported PtSn catalysts”, *Catalysis Letters* 12 (1992) 267-275.
- [232] D.R. Sellick, A. Aranda, T. García, J.M. López, B. Solsona, A.M. Mastral, D.J. Morgan, A.F. Carley, S.H. Taylor, “Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental* 132-133 (2013) 98-106.
- [233] A. Tschöpe, M.L. Trudeau, J.Y. Ying, “Redox properties of nanocrystalline Cu-doped cerium oxide studied by isothermal gravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 8858-8863.
- [234] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, “Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method”, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 155-167.
- [235] A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera, “Interfacial redox processes under CO/O₂ in a nanoceria-supported copper oxide catalyst”, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17983-17991.
- [236] J. Xiaoyuan, L. Liping, C. Yingxu, Z. Xiaoming, “Effects of CuO/CeO₂ and CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197 (2003) 193-205.

- [237] D. Gamarra, A. Martínez-Arias, “Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO₂ and H₂O”, *Journal of Catalysis* 263 (2009) 189-195.
- [238] P. Džinović, J. Levec, A. Pintar, “Effect of structural and acidity/basicity changes of CuO-CeO₂ catalysts on their activity for water-gas shift reaction”, *Catalysis Today* 138 (2008) 222-227.
- [239] G. Sedmak, S. Hočevár, J. Levec, “Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst”, *Journal of Catalysis* 213 (2003) 135-150.
- [240] A. López Cámara, A. Kubacka, Z. Schay, Z. Koppány, A. Martínez-Arias, “Influence of calcination temperature and atmosphere preparation parameters on CO-PROX activity of catalysts based on CeO₂/CuO inverse configurations”, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4364-4369.
- [241] S. Pradhan, A.S. Reddy, R.N. Devi, S. Chilukuri, “Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity”, *Catalysis Today* 141 (2009) 72-76.
- [242] Y. She, L. Li, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, “Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts”, *Journal of Rare Earths* 27 (2009) 411-417.
- [243] J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, W. Wen, X. Wang, J.L. Brito, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, “In-situ characterization of water-gas shift catalysts using time-resolved X-ray diffraction”, *Catalysis Today* 145 (2009) 188-194.
- [244] N. Sergent, P. Gelin, L. Perier-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, “FTIR study of low-temperature CO adsorption on high surface area tin(IV) oxide: Probing Lewis and Bronsted acidity”, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2002) 4802-4808.

- [245] M. Batzill, “Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂”, *Sensors* 6 (2006) 1345-1366.
- [246] L. Jiang, G. Wang, Z. Cai, Y. Pan, X. Zhao, “Promotion of the water-gas shift reaction by pre-adsorbed oxygen on Cu(hkl) surfaces: a theoretical study”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 710 (2004) 97-104.

La creciente preocupación de la contaminación ambiental ejerce como fuerza impulsora en la investigación de nuevos y limpios sistemas de generación de energía.

El sector del transporte presenta una mayor problemática en cuestión de contaminación ambiental, por lo que los esfuerzos investigadores se orientan al empleo de pilas de combustible poliméricas (PEMFC). Para ello es necesario desarrollar una tecnología que permita la producción *in situ* de corrientes de H₂ de alta pureza.

El objetivo de esta Tesis Doctoral es el estudio del comportamiento catalítico de óxidos binarios CeO₂-SnO₂ como soportes para catalizadores de cobre, para su aplicación en reacciones de eliminación de CO.

