



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis:

Estudio cinético para la oxidación catalítica de CO a CO₂ en catalizadores de Au y Rh soportados en nanotubos de TiO_x

Para obtener el título de

Licenciatura en Ingeniería Química.

Presenta:

Flores Reyes Axel Eduardo

Director de Tesis:

Dr. Gamaliel Che Galicia

Co-Asesor de Tesis:

Dr. Álvaro Sampieri Croda

Mayo 2022

Agradecimientos

A mis padres, Amanda y Salvador, y a mi hermano, Julio, por el apoyo brindado en toda mi vida, por fomentar una cultura científica en mí, por incentivar mi curiosidad y pensamiento crítico, y por el esfuerzo incansable que han invertido en mí y en mi formación como profesional y como persona.

A Claudia, por ser un apoyo y una inspiración en todos los ámbitos de mi vida. Por apoyarme y acompañarme en la realización de este y más proyectos, por siempre estar presente y felicitarme por cada logro, y por toda la alegría que ha traído a mi vida.

Al Doctor Gamaliel, por ofrecerme un proyecto interesante y desafiante, por compartir sus conocimientos, por la apertura que ha tenido y por ser una inspiración como persona y como profesional.

Al Doctor Álvaro, por aceptar ser parte de este proyecto, por compartir sus conocimientos conmigo, por sus buenos consejos y por su apoyo incondicional.

A mis sinodales, la Dra. Mayra y la Dra. Lourdes, por la dedicación empleada en revisar el trabajo, por sus comentarios que mejoran y complementan el trabajo y mi formación.

Resumen

El monóxido de carbono (CO) es una molécula de interés por el riesgo que representa para el medio ambiente y la salud, la mayor fuente de emisión de esta sustancia son los vehículos automotores. Para minimizar la cantidad de CO emitida, el CO es oxidado a CO₂ (dióxido de carbono). Sin embargo, la principal limitante para la reacción de oxidación es que requiere altas temperaturas (500°C) para tener conversiones elevadas de CO. Ante esto, se han propuesto catalizadores a base de oro (Au) para mejorar el rendimiento a bajas temperaturas. Los catalizadores bimetalicos constituidos por nanopartículas de oro y rodio (Rh) soportados en nanotubos de óxidos de titanio (Au-Rh/NT), han resultado ser los suficientemente activos a bajas temperaturas y presentan una disminución de la desactivación catalítica en comparación con los catalizadores monometalicos.

En el presente trabajo se realizó el estudio cinético de la oxidación catalítica de CO a CO₂ en el catalizador Au-Rh/NT. En el cual se emplean datos experimentales del trabajo reportado por Camposeco et al. (2020). A partir de los datos experimentales y de una revisión bibliográfica de la reacción de oxidación de CO, se desarrollaron cuatro modelos cinéticos basados en el formalismo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) para un catalizador de Au-Rh/NT, y otro de Au/NT. Del análisis de regresión se obtuvieron valores F de 226, 594, y 6,900 para el catalizador Au-Rh/NT, y 15,900 para el catalizador Au/NT. El valor-F es una prueba estadística que evalúa el ajuste de un modelo matemático a un conjunto de datos, entre mayor sea el valor-F, el modelo presenta un mejor ajuste, así, se obtuvieron dos modelos con Valor-F de 6,900 y 15,900, que muestran un ajuste adecuado de los modelos desarrollados con una alta capacidad de reproducción de los datos experimentales. Los resultados de los modelos cinéticos permitieron comprender aspectos cinéticos y fisicoquímicos de la reacción, por ejemplo, que la adsorción de oxígeno se lleva a cabo de forma asociativa generando oxígeno atómico como intermediario. La oxidación de CO con oxígeno atómico requiere significativamente menor energía que la reacción con oxígeno molecular. Los resultados muestran que el catalizador de Au-Rh/NT es una alternativa prometedora para la oxidación de CO a bajas temperaturas, y el estudio cinético representa un paso más para la implementación de este catalizador a gran escala.

1	ANTECEDENTES	11
1.1	Oxidación catalítica de CO	11
1.2	Nanopartículas de oro (NPAu)	11
1.3	Efecto del soporte catalítico	13
1.4	Tratamientos térmicos	13
1.5	Catalizadores de Au/TiO ₂	14
1.5.1	Nanotubos de titanio.....	14
1.6	Catalizadores bimetálicos.....	16
1.6.1	Rodio	16
1.7	Estudios cinéticos.....	16
2	METODOLOGÍA	19
2.1	Metodología experimental.....	19
2.1.1	Evaluación del catalizador.....	19
2.2	Metodología teórico-experimental	21
2.2.1	Estudio cinético	21
2.2.2	Análisis estadístico	23
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3.1	Resultados experimentales	25
3.2	Evaluación del catalizador	27
3.2.1	Experimentos cinéticos	27
3.3	Estudio cinético	28
3.3.1	Catalizador Au/NT	28
3.3.2	Catalizador Au-Rh/NT	32
4	Conclusiones y perspectivas.....	45
4.1	Conclusiones	45
4.2	Perspectivas.....	45
5.1	Preparación del catalizador y caracterización	46
5.1.1	Técnicas de caracterización.....	47
5.2	Resultados de la caracterización	48
5.2.1	Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	48
5.2.2	Espectroscopía de transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)	48
5.2.3	Reducción a temperatura programada (H ₂ /TPR).....	49
5.2.4	Difracción de Rayos X (DRX)	49
5.2.5	Microscopía electrónica de transmisión	49

Índice

Índice de tablas

Tabla 1.1 Algunos catalizadores estudiados para la oxidación de CO.....	15
Tabla 2.1 Criterios para régimen de flujo pistón y gradientes de temperatura y concentración despreciables.	21
Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores estudiados.....	26
Tabla 3.2 Mecanismo de reacción considerado por el modelo LHHW para la oxidación catalítica de CO en un catalizador Au/NT.....	28
Tabla 3.3 Parámetros cinéticos y de adsorción, intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW-1S utilizado para describir la oxidación catalítica de CO en un catalizador Au/NT.....	30
Tabla 3.4 Mecanismo de reacción para los modelos LHHW-2S y LHHW-MvK.....	33
Tabla 3.5 Parámetros cinéticos y de adsorción para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S	35
Tabla 3.6 Parámetros cinéticos y de adsorción para el catalizador Au-Rh con el modelo LHHW-MvK	37
Tabla 3.7 Mecanismo de reacción considerado para el modelo LHHW-2SA.....	39
Tabla 5.1 Estados de oxidación de Au y Rh antes y después de la reacción.....	48

Índice de Figuras

Figura 3.1 a) Conversión de CO para los 2 catalizadores estudiados tratados con H ₂ a 400°C b) Conversión de CO a diferentes valores de GHSV para el catalizador Au-Rh/NT tratado con H ₂ a 400°C.	27
Figura 3.2 a) Diagrama de paridad b) reproducción de datos experimentales para el catalizador Au/NT con el modelo LHHW-1S	31
Figura 3.3 Fracción de sitios para el catalizador Au/NT con el modelo LHHW-1S.....	32
Figura 3.4 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S.....	35
Figura 3.5 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S.....	36
Figura 3.6 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-MvK	38
Figura 3.7 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh con el modelo LHHW-MvK.....	38
Figura 3.8 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2SA.....	42
Figura 3.9 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2SA.....	43

Nomenclatura

A_i	Factor preexponencial de la reacción i
b_i	Valor estimado en la prueba t
D_{eff}	Coefficiente de difusividad efectiva
d_p	Diámetro de partícula
d_t	Diámetro del tubo
E_{a_i}	Energía de activación de la reacción i
F_n	Flujo molar
k_{er}	Coefficiente de dispersión térmica radial
k_g	Coefficiente de transporte de masa externo
k_i	Constante cinética de la reacción i
K_n	Constante de adsorción del componente n
p_n	Presión parcial del componente n
R_n	Velocidad de reacción para el componente n
r_{obs}	Velocidad de reacción observada
RSS	Suma residual de cuadrados
T	Temperatura
T^*	Temperatura de referencia
u_0	Velocidad de flujo
v_0	Flujo volumétrico
V_{cat}	Volumen del catalizador
W_{cat}	Masa del catalizador
W_n	Peso asignado a cada respuesta en la estimación de parámetros
β	Vector óptimo de parámetros
ΔH°	Entalpía de reacción estándar
ΔH_n	Entalpía de adsorción del componente n
ΔS_n	Entropía de adsorción del componente n
ε	Porosidad del lecho
θ_n	Fracción de sitios del componente n
ρ_f	Densidad de la fase fluida
$\rho_{i,j}$	Matriz de covarianza

$\sigma(b_i)$ Desviación estándar del valor estimado

Introducción

La catálisis juega un papel fundamental en la industria, gracias a que aumenta la velocidad a la que se llevan a cabo las reacciones químicas. Se estima que el 90% de los procesos químicos utilizan catalizadores actualmente (Ross, 2019). Uno de los temas de investigación más importantes para la industria y la academia es la síntesis y el estudio de catalizadores, ya que, hasta cierto punto, es posible “diseñar” las propiedades de un catalizador para poder cumplir ciertos objetivos específicos, tales como, la selectividad a un producto determinado, o que se alcancen conversiones elevadas bajo condiciones deseadas. Sin embargo, aún con la enorme utilidad y uso que tienen, el entendimiento que tenemos sobre los fenómenos que ocurren en el catalizador es muy limitado. Una de las reacciones más utilizadas para comprender las características de un catalizador es la oxidación de monóxido de carbono (CO). Con esta reacción modelo se evalúa el efecto de las propiedades del catalizador en el desempeño de la reacción. Además, la oxidación de CO tiene una importancia ambiental y en el ser humano, pues la intoxicación por CO es la principal causa de muerte por intoxicación en el mundo. Es una molécula difícil de detectar, y tiene un límite de exposición bajo (de 9 ppm por 8 horas) (Secretaría de salud, 2021). El CO no participa en la formación de ozono troposférico, además de favorecer la presencia de gases de efecto invernadero, como el metano. El CO se produce por la combustión incompleta de hidrocarburos, y la principal fuente de emisión es por vehículos automotores (el 95% de la emisión de CO se da por esta causa). En este sentido, para la reducción de CO, el método más utilizado y viable es la oxidación catalítica, que es la reacción con la cual operan los convertidores catalíticos. Sin embargo, la principal limitación es la temperatura necesaria para alcanzar conversiones elevadas (500 °C) (Gasser et al., 2014), por lo que, en lugares con climas fríos, el rendimiento se ve afectado. Por ello se han evaluado nuevos catalizadores para lograr elevadas conversiones a bajas temperaturas. Las nanopartículas de oro (NpAu) soportadas han generado un gran interés gracias a su elevada actividad catalítica para la oxidación de CO a bajas temperaturas (entre 0 °C y 50 °C). También se ha estudiado la adición de un segundo metal, a este tipo de catalizadores, con la finalidad de incrementar aún más la actividad catalítica y disminuir su desactivación. Usualmente, las NpAu están soportadas en un óxido metálico, cuyas propiedades también influyen en el comportamiento de la reacción de oxidación de CO, en forma positiva o negativa. Un catalizador prometedor es el sistema

bimetálico oro-rodio (Au-Rh), soportado en nanotubos de óxidos de titanio, NT (TiO_x). El catalizador Au-Rh/NT ha exhibido conversiones de hasta 60% a 0°C (Camposeco et al.,2020). El siguiente paso, para la implementación de este material, es una comprensión más profunda sobre los fenómenos fisicoquímicos que se llevan a cabo durante la reacción, como la adsorción de los reactivos, la desorción de los productos, y las reacciones superficiales, además de obtener una serie de ecuaciones que describan la velocidad de reacción y así predecir el comportamiento de la reacción a diferentes condiciones de operación. Esto se conoce como estudio cinético, y representa un paso clave en la implementación de este catalizador a gran escala, pues permite elucidar aspectos cinéticos y termodinámicos de la reacción, obtener un mecanismo de reacción, y a partir del mecanismo, deducir expresiones para la velocidad de reacción. Finalmente, a partir de datos experimentales, se obtienen parámetros cinéticos y de adsorción como las constantes cinéticas, y las entalpías y entropías de adsorción.

En este trabajo se realiza un estudio cinético del catalizador Au-Rh/NT, a partir de un mecanismo de la reacción de oxidación de CO_2 , para elucidar aspectos fisicoquímicos de la reacción, y a partir de ello obtener expresiones confiables para la velocidad de reacción, junto con la estimación de parámetros fisicoquímicos para la predicción del comportamiento de la reacción a diferentes escalas y condiciones de operación.

Objetivos

Objetivo general.

Desarrollar un modelo cinético que describa adecuadamente la oxidación catalítica de CO a CO₂ en un catalizador bimetálico Au-Rh soportado en nanotubos de TiO_x

Objetivos específicos:

- Conocer las propiedades del catalizador que inciden en la reacción, como el área superficial, el tamaño de las nanopartículas, los estados de oxidación de la fase activa, la interacción entre la fase activa y el soporte, principalmente.
- Plantear diversos modelos cinéticos con base en diferentes formalismos y teorías, que permitan estimar los parámetros cinéticos y termodinámicos de la reacción como las constantes cinéticas, las energías de activación, los factores preexponenciales de Arrhenius, las entalpías y entropías de adsorción, además de evaluar la significancia física y estadística de estos parámetros.
- Con base a los resultados obtenidos, elucidar aspectos fisicoquímicos y mecanísticos de la reacción.

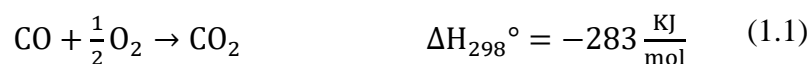
Hipótesis

La realización de un estudio cinético permitirá llegar a una mejor comprensión de este sistema de reacción, pues se esclarecerán fenómenos fisicoquímicos de la reacción, relacionados a la interacción entre los reactivos, productos y el catalizador Au-Rh/NT.

1 ANTECEDENTES

1.1 Oxidación catalítica de CO

La oxidación de monóxido de carbono (Ec. 1.1) es una reacción exotérmica y lenta a condiciones ambientales debido a la estabilidad del par solitario de carbono en el CO y del enlace con el O₂. Es una reacción de importancia ambiental debido a los riesgos para la salud y el medio ambiente que representa el CO. Actualmente, el método más económico para reducir la cantidad de CO es mediante la oxidación catalítica (Min, Alemozafar, et al., 2006). Además de su importancia ambiental, esta reacción ha sido ampliamente utilizada para investigar y evaluar el efecto de las propiedades del catalizador en el desempeño de la reacción. El CO se utiliza como una molécula de prueba para investigar la estructura del catalizador, los fenómenos de adsorción y de desorción, y la interacción metal-soporte. Para esta reacción se han estudiado diversas fases activas y soportes. Las fases activas estudiadas usualmente son metales, principalmente platino y paladio, mientras que las nanopartículas de oro (NPAu) son uno de los materiales más nuevos que se han empleado en la preparación de catalizadores con resultados prometedores en la reacción de oxidación de CO. Los soportes evaluados son, principalmente, óxidos inorgánicos como TiO₂, Al₂O₃, CeO₂ (Saoud & El-Shall, 2020; Schlexer et al., 2018). Para incrementar la velocidad de reacción es necesario un catalizador afín a los reactivos que disminuya significativamente la energía de activación de la reacción (Negreiros et al., 2012).



1.2 Nanopartículas de oro (NPAu)

Anteriormente, el oro (Au) había recibido poca atención como catalizador debido a su configuración electrónica de metal noble, que lo hace poco reactivo. Sin embargo, el grupo de Haruta et al. (1995), descubrieron que el Au, a escala nanométrica, y cuando es soportado sobre óxidos inorgánicos, puede presentar una elevada actividad catalítica. La primera aplicación de los catalizadores a base de NpAu se dio en la oxidación catalítica de CO a CO₂. Sin embargo, actualmente se utilizan para otras reacciones, como la epoxidación de propileno, la hidrogenación de CO y CO₂, y la reducción de NO, principalmente. El tamaño

de partícula, el método de síntesis y el soporte en donde son depositadas son factores importantes que influyen en la actividad catalítica de las NPAu.

Las NPAu son activas en la oxidación de CO cuando su tamaño de partícula es menor a 5 nm, ya que la fracción de átomos en la superficie de las NP excede el 50 % (Zanella et al., 2002). Esto significa un cambio en la estructura electrónica, con la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie como las esquinas, los bordes, los escalones y las imperfecciones. De este modo, la adsorción del CO y la disociación del O₂ se favorecen.

Método de síntesis

Existen muchos métodos de síntesis de NPAu sobre un soporte y cada catalizador puede ser producido por diferentes métodos de preparación, que involucran diferentes pasos. El depósito de la fase activa en un catalizador consiste en poner en contacto un sólido, que actúa como un soporte catalítico (generalmente un óxido metálico) con una disolución que contenga sales de Au en donde comúnmente se encuentra como Au³⁺. El ácido cloroáurico (HAuCl₄) es el precursor de Au³⁺ más utilizado, seguido del tricloruro de oro (AuCl₃). El método inicial para su síntesis es la deposición-precipitación con NaOH (DP-NaOH) desarrollado por Haruta (Haruta et al., 1995). Zanella *et al.* (Zanella et al., 2002) desarrollaron el método de deposición-precipitación con urea (DP-U). La mayor ventaja del método DP-U respecto al método DP-NaOH consiste en que se obtiene una mayor impregnación de las NpAu en el soporte. Otra técnica utilizada es la ablación de láser pulsado, sin embargo, diversos estudios muestran que el tamaño obtenido de las NpAu es mayor a aquellos obtenidos mediante métodos químicos (DP-U y DP-NaOH), por lo que la actividad catalítica es menor (Paradowska et al., 2020).

El soporte utilizado y su interacción con las Np Au

Un catalizador habitualmente está compuesto por una fase activa y un soporte, la fase activa está formada por uno o varios elementos químicos y es responsable de la actividad catalítica, mientras que el soporte es la matriz donde se dispersa la fase activa (como las nanopartículas metálicas). El soporte catalítico puede ser poroso y presentar una alta área superficial específica, además debe poseer resistencia térmica y mecánica. Los soportes se pueden

clasificar en dos tipos: los reducibles (semiconductores) que presentan diferentes estados de oxidación como el Fe_2O_3 , TiO_2 , NiO_x y el CoO_x , y los inertes (no reducibles) que sólo presentan un estado de oxidación como el Al_2O_3 y el SiO_2 (Min, Wallace, et al., 2006).

1.3 Efecto del soporte catalítico

Los óxidos metálicos son frecuentemente usados como soportes para catalizadores debido a su estabilidad térmica, bajo costo y resistencia mecánica. En muchos casos, el área específica superficial, la porosidad y la naturaleza del óxido soportado pueden afectar las reacciones para las que se usan estos catalizadores. Se ha establecido que, en los catalizadores soportados por un óxido metálico, éste no es solamente un soporte inerte sobre el cual se dispersa la fase activa, sino que las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte, como el grado de dispersión de la fase activa, que influye sobre la actividad del catalizador (Wahlström et al., 2003). Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos metálicos, se deben a las diferentes propiedades de los óxidos, por ejemplo, el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las NpAu . La diferencia de la actividad catalítica entre los catalizadores de Au soportados en diferentes óxidos se ve influenciada por la participación del oxígeno.

1.4 Tratamientos térmicos

La activación térmica se explica por los cambios de las fases de los sistemas metal-soporte debido a la interacción entre los óxidos iniciales acompañados por la transición en el estado de oxidación de los cationes del metal (Luo et al., 2002). Asimismo, al variar estas condiciones se pueden obtener cambios específicos en la composición de la fase metálica, la estructura, el tamaño de las partículas, y las propiedades catalíticas de los materiales. Algunas de estas condiciones de pretratamiento son:

- Tipo de gas: reductor como hidrógeno o argón, u oxidante como el aire (Bulavchenko et al., 2013).
- Relación masa de la muestra/flujo del gas: al disminuir esta relación disminuye el tamaño de partícula (Zanella et al., 2002)

En los catalizadores de Au después de ser secados, el Au está en un estado de oxidación III. Para reducir el Au^{3+} a Au^0 pueden utilizarse gases reductores u oxidantes debido a la

inestabilidad del Au_2O_3 , sin embargo, con el tratamiento con H_2 se obtienen partículas más pequeñas. Para ambos tratamientos se requieren temperaturas mayores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Zanella et al., 2002). En la Tabla 1.1 se presentan diversos catalizadores evaluados para la reacción, y la influencia de diferentes pretratamientos en la conversión a 0°C .

1.5 Catalizadores de Au/TiO_2

El catalizador más estudiado para la oxidación de CO es el de Au/TiO_2 debido a que es uno de los catalizadores más activos para esta reacción a bajas temperaturas (menores a 50°C), donde el tamaño de partícula óptimo para estos catalizadores es entre 2 y 3 nm (referencia). Este tamaño de partícula puede ser obtenido mediante el control de las condiciones del método de preparación. Hasta el momento, uno de los mejores métodos de preparación para estos catalizadores ha sido de depósito-precipitación con NaOH, ya que permite ajustar el tamaño de partículas de Au controlando el pH en la preparación y temperatura de calcinación. Sin embargo, el método de preparación de Au/TiO_2 utilizando DP-U propuesto por Zanella et al. (2002), también permite obtener el un tamaño de partícula de entre 2 y 3 nm, en donde la principal diferencia entre estos métodos es la cantidad de Au que se impregna en el soporte. Zanella y Haruta sugieren que la actividad catalítica de las partículas de Au sobre TiO_2 depende fuertemente de su tamaño con un máximo de actividad usualmente observado para un tamaño de partícula alrededor de 3 nm. En efecto, la velocidad de la reacción de la oxidación de CO aumenta notablemente con una disminución en el diámetro de las nanopartículas de Au. Este sistema catalítico presenta el efecto SMSI (Strong Metal Support Interactions), que consiste en una estabilización estructural en el catalizador gracias a la interacción entre la fase activa y el soporte (Tang et al., 2017).

1.5.1 Nanotubos de titanio

La principal desventaja del TiO_2 es su área superficial reducida (aproximadamente $40\text{ m}^2/\text{g}$), lo que puede afectar negativamente la actividad catalítica debido a la accesibilidad de los sitios activos, ante esto, se han estudiado nuevos soportes con una mayor área superficial y que también presenten el efecto SMSI. Los nanotubos de titanio son uno de los soportes más prometedores debido a una elevada área superficial (aproximadamente $400\text{ m}^2/\text{g}$). Estos son estructuras tubulares de TiO_x , por lo que también presentan el efecto SMSI.

Tabla 1.1 Algunos catalizadores estudiados para la oxidación de CO

Catalizador	Tamaño promedio de NpAu (nm)	Preparación de las nanopartículas	Pretratamiento del catalizador	Conversión de CO a 0°C	Mecanismo de reacción	% en peso de NpAu	Referencia
Au/CeO ₂	5.4	Evaporación-condensación controlado por láser	-	0.5%	-	5	(Saoud & El-Shall, 2020)
Au/CeO ₂	3.4	DPU	-	8%	-	5	(Saoud & El-Shall, 2020)
Au/ZrO ₂	0.5	DPU	-	15%	MvK	0.05	(Zhang et al., 2007)
Au/TiO ₂	2.5	DPU	20 mL/h de Ar por 15 h	45%	MvK	1	(Schlexer et al., 2018)
Au/TiSBA-15	2.4	DPU	Atmósfera de H ₂ a 500 °C	20%	LHHW	3	(Che-Galicia et al., 2021)
Au-RH/H ₂ Ti ₃ O ₇	2.25	DPU	Atmósfera de H ₂ a 400°C	30%	-	2	(Camposeco et al., 2020)
Au/ZnO	1.45	Coprecipitación	Atmósfera de H ₂ a 400°C y después atmósfera de aire a 400°C	80%	-	11	(Fujita et al., 2019)
Au/Al ₂ O ₃	2.9	Impregnación del soporte	Atmósfera de aire a 250°C	5%	-	1.65	(Moroz et al., 2009)

1.6 Catalizadores bimetalicos

Se ha observado que en los catalizadores de Au disminuye la actividad catalítica con el tiempo debido a la sinterización de las NP ocasionado por la fusión de las partículas a partir de los 300 °C, para tamaños de 2 nm (Wang & Lu, 2016), o por la adsorción de carbonatos (CO_3^{2-}) en los sitios activos (Konova et al., 2004). Esta falta de estabilidad dificulta su implementación en aplicaciones comerciales, por lo que se han realizado investigaciones para estabilizar estos materiales de Au añadiendo un segundo metal o promotor que mejora las propiedades catalíticas. Además, se ha reportado que la adsorción de oxígeno es débil para las NpAu, ante esta problemática, se ha propuesto la adición de un metal capaz de adsorber al oxígeno. En este sentido, el rodio (Rh) es un metal atractivo debido a que se usa a gran escala en los convertidores catalíticos, donde se ha reportado que el oxígeno se adsorbe en forma disociativa (Gustafson et al., 2009).

1.6.1 Rodio

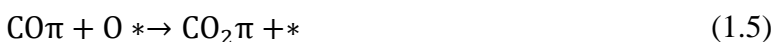
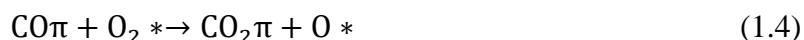
El rodio es uno de los catalizadores más utilizados en la oxidación catalítica de CO, y es uno de los metales presentes en el convertidor catalítico. Se ha propuesto que el rodio adsorbe en forma disociativa al oxígeno, lo que aumenta la velocidad de reacción por la existencia de oxígeno atómico, que reacciona con el CO adsorbido y permite la desorción del CO_2 . Existe discrepancia sobre cuál es la fase activa en estos catalizadores, diversos estudios sugieren que el rodio metálico (Rh^0) actúa favorablemente en la reacción (Camposeco et al., 2020; Gustafson et al., 2009) y otros plantean que la fase activa es el óxido de rodio (RhO) (Gustafson et al., 2018)

1.7 Estudios cinéticos

La cinética de la reacción es fundamental en el desarrollo de procesos catalíticos ya que representa la velocidad de reacción en función de las condiciones de operación. La transformación de reactivos a especies intermedias y finalmente a productos, ocurren usualmente en un número de pasos químicos elementales (también conocidos como mecanismos de reacción), y estos se representan mediante un conjunto de ecuaciones de velocidad de reacción, la cual es función de la temperatura y de las concentraciones de productos y reactivos. Este conjunto de ecuaciones de velocidad o de modelos cinéticos proporcionan información sobre lo que ocurre en la superficie del catalizador. Dado que las

propiedades fisicoquímicas del catalizador influyen en el comportamiento de la reacción, los modelos cinéticos deben ser consistentes con dichas propiedades.

Uno de los principales “debates” para la reacción estudiada es la participación del oxígeno (Mi et al., 2021; Penkala et al., 2015) Diversos estudios plantean que, para soportes reducibles (ZrO₂ o TiO₂, por ejemplo), el oxígeno que participa en la reacción es proveniente de la estructura cristalina del soporte. En este caso, el formalismo de Mars Van Krevelen (MvK) se emplea para describir este mecanismo de reacción, porque se considera la participación de oxígeno pertenecientes a la estructura del catalizador soportado unido a un catión metálico del mismo soporte, que se reduce para la formación de productos, y es reoxidado por el oxígeno presente en la fase gas. En el caso de un soporte no-reducible, como el TiSBA-15, se utiliza un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), debido a que se plantea que el oxígeno que participa es el de la fase fluida. Recientemente, Che-Galicia et al. (2021) desarrollaron ocho modelos cinéticos mediante la aplicación de distintos mecanismos con un formalismo LHHW para el comportamiento del catalizador Au/TiSBA-15 (Che-Galicia et al., 2021). En las Ecs. 1.2-1.6 se muestra el mecanismo que representó adecuadamente los datos experimentales en donde se indicó la participación de dos sitios diferentes, uno para la adsorción de óxidos de carbono en las NP de Au (π) (Ec. 1.2) y otro para la adsorción de las especies de oxígeno en la interfaz perimetral entre las NPAu y el soporte (*) (Ec. 1.3). Posteriormente, ambas especies adsorbidas reaccionan para producir CO₂ en un paso lento (Ec. 1.4) y en un paso rápido (Ec 1.5). Finalmente, la molécula de CO₂ se desorbe del sitio activo de la NP de Au (Ec.1.6)



Con el mecanismo anterior, Che-Galicia, et al. (2021) estimaron parámetros cinéticos y de adsorción, los cuales presentan valores de energías de activación de 81.7 y 78.8 kJ/mol para los pasos elementales descritos en las Ecuaciones 1.4 y 1.5, respectivamente. Estas energías están relacionadas con la participación del oxígeno molecular y atómico.

En la Tabla 1.1 se observa que, para soportes reducibles como ZrO_2 o TiO_2 los mecanismos cinéticos propuestos son del tipo MvK debido a que el oxígeno del catalizador participa en la reacción, y en el caso de un soporte no reducible (Au/TiSBA-15) se propone un mecanismo diferente (LHHW) debido a que el oxígeno que participa en la reacción es solo de la fase fluida.

2 METODOLOGÍA

En esta sección se describe brevemente la preparación de los catalizadores y las técnicas de caracterización utilizadas. Posteriormente, se mencionan las pruebas realizadas a los catalizadores y las condiciones a las que se llevaron a cabo. Finalmente, se da una descripción de cómo se llevó a cabo la estimación de parámetros a partir de los datos experimentales y los resultados de las técnicas de caracterización obtenidas por Camposeco et al. (2020).

2.1 Metodología experimental

A partir de las NpAu se prepararon 2 catalizadores, ambos soportados en nanoestructuras tubulares de TiO_x . Uno de los catalizadores obtenidos es el sistema monometálico (Au/NT) y el otro es un sistema bimetálico (Au-Rh/NT). El primer paso fue obtener los nanotubos de TiO_x , para lo cual se obtuvo TiO_2 en su fase anatasa. El TiO_2 se preparó mediante la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$. Posteriormente, los NT se obtuvieron disolviendo el TiO_2 en una solución de NaOH para después lavarlo con ácido clorhídrico (HCl) y secarlo por 24 horas a $80^\circ C$. Una vez obtenidos los NT, se prepararon los 2 catalizadores utilizando la técnica de deposición-precipitación con urea (DPU). Ambos catalizadores se trataron a $400^\circ C$ en presencia de H_2 como agente reductor con el fin de obtener las fases metálicas de las NP de Au y Rh. Finalmente, los catalizadores obtenidos se caracterizaron por las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS)
- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Microscopía electrónica de barrido
- Espectroscopía de transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)
- Fisisorción de N_2

2.1.1 Evaluación del catalizador

2.1.1.1 Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura constante utilizando un microrreactor de flujo. Se evaluó la conversión obtenida con cada catalizador a diferentes temperaturas, desde 0 a $300^\circ C$. Los experimentos se llevaron a cabo a 3 valores

de GHSV (Gas Hourly Space Velocity), cambiando el peso del catalizador. El GHSV se define de acuerdo con la Ec 2.1

$$\text{GHSV} = \frac{V_0}{V_{\text{cat}}} \quad (2.1)$$

Donde v_0 es el flujo volumétrico a la entrada del reactor, y V_{cat} es el volumen del catalizador. Así, se obtienen 3 valores de GHSV, de 55000, 100000 y 120000 h^{-1} , correspondientes a pesos de catalizador de 40, 20, y 10 mg, respectivamente.

El flujo volumétrico a la entrada del reactor fue de 100 mL min^{-1} , con una composición de 1% CO , 1% O_2 y el resto N_2 (fracción volumétrica). Las pruebas se llevaron a cabo bajo un régimen de cinética intrínseca, es decir, en ausencia de caídas de presión, gradientes de temperatura, y limitaciones al transporte de masa y calor. La razón de trabajar en un régimen de cinética intrínseca se debe a que los fenómenos de transporte de masa y calor pueden afectar los resultados experimentales, por lo que debemos asegurarnos de que los resultados obtenidos sean puramente consecuencia de las propiedades fisicoquímicas del catalizador (Mears, 1971). Para esto, se utilizan diversos criterios mostrados en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Criterios para régimen de flujo pistón y gradientes de temperatura y concentración despreciables.

Criterio	Forma matemática (A<B)	A	B
1. Suposición de flujo pistón	$8 < \frac{dt}{dp}$	8	10
2. Caída de presión	$\frac{0.15(1-\varepsilon)^2\mu_f u_0 L}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{0.000175(1-\varepsilon)^2 \rho_f u_0^2 L}{\varepsilon^3 d_p^2} < 0.2p_{tot}$	1.48	15.60
3. Transporte de masa externo	$\frac{r_{obs}}{k_g a_v C_{CO}} < \frac{1}{20m}$	0.04725	2
4. Transporte de masa interno	$\frac{r_{obs}}{D_{effCO} C_{CO}} \left(\frac{dp}{6}\right)^2 < \frac{1}{12m}$	0.0245	0.08
5. Transporte de calor externo	$\frac{r_{obs}(-\Delta H_r)}{6\alpha p} < \frac{RT^2}{20E_A}$	1.543	3.507
6. Transporte de calor interno	$\frac{r_{obs}(-\Delta H_r)dp^2}{60\lambda_p} < \frac{RT^2}{20E_A}$	1.101	2.674
7. Transporte de calor radial	$\frac{r_{obs}(-\Delta H_r)(1-\varepsilon)(1-b)dt^2}{k_{er}} < \frac{RT^2}{20E_A}$	0.873	3.5074

2.2 Metodología teórico-experimental

2.2.1 Estudio cinético

Con base en los resultados obtenidos por la caracterización y la evaluación catalítica, se propusieron una serie de modelos cinéticos de acuerdo con diferentes formalismos, como LHHW y MvK, a partir de estos, se obtuvieron los parámetros cinéticos y de adsorción, tales como constantes cinéticas k_i , factores preexponenciales A_i , energías de activación E_{ai} , y, entalpías y entropías de adsorción ΔH_n y ΔS_n , respectivamente. La estimación de estos

parámetros se realizó mediante la minimización de la función objetivo RSS, (Ec. 2.2) la cual es la suma del error cuadrático de las especies químicas consideradas en el mecanismo de reacción propuesto.

$$\text{RSS}(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{\text{resp}}} w_n \sum_{k=1}^{n_{\text{exp}}} (F_{\text{exp},n} - F_{\text{cal},n})^2 \quad (2.2)$$

donde β es el vector óptimo de parámetros, n_{resp} es el número de respuestas, n_{exp} es el número de experimentos, $F_{\text{exp},n}$ es el flujo molar experimental del componente n , w_n es el peso asignado a la respuesta n y $F_{\text{cal},n}$ es el flujo molar calculado del componente n a partir de la velocidad de reacción obtenida a partir del modelo cinético planteado, R_n y de la Ec. (2.3). La Ecuación 2.3 es la ecuación para un reactor catalítico obtenida suponiendo flujo pistón, temperatura constante, y ausencia de caídas de presión, y gradientes de temperatura y concentración.

$$\frac{dF_{\text{cal},n}}{dW_{\text{cat}}} = R_n \quad (2.3)$$

Con la condición inicial dada por la ec 2.4

$$F_{\text{cal},n} = F_{n_0} \text{ para } W_{\text{cat}} = 0 \quad (2.4)$$

donde $F_{\text{cal},n}$ es el flujo molar calculado del componente n , F_{n_0} es el flujo molar del componente n a la entrada, y W_{cat} es la masa del catalizador en el reactor.

Los parámetros estimados son aquellos asociados a la cinética de la reacción y a los fenómenos de adsorción. Los parámetros cinéticos están relacionados a partir de la ecuación de Arrhenius en su forma parametrizada (Ec. 2.5). Con ella se estiman las constantes cinéticas (k_i), los factores preexponenciales (A_i), y las energías de activación ($E_{a,i}$).

$$k_i = \exp\left(A_i - \frac{E_{a,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right) \quad (2.5)$$

Para estimar los parámetros relacionados con la adsorción del componente n en la superficie del catalizador, se emplea la ecuación de Van't Hoff parametrizada, (Ec. 2.6).

$$K_n = \exp\left(\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right) \quad (2.6)$$

En donde K_n es la constante de adsorción del componente n , ΔH_n y ΔS_n , son la entalpía y entropía de adsorción, respectivamente.

Para la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ecs. 2.3-2.6), se utilizó el lenguaje de programación *Fortran*, empleando la subrutina *VODE*. La minimización inicial de la función objetivo $RSS(\beta)$ (Ec.2.7) se realizó utilizando el método de Rosenbrock (Rosenbrock, 1960) posteriormente, se utilizó el algoritmo de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) para encontrar los parámetros cinéticos y de adsorción, a partir del ajuste del modelo cinético planteado con los datos experimentales. Esto se hace debido a que el método Rosenbrock tiene una probabilidad menor de convergencia cuando los valores de los parámetros se encuentran lejos del óptimo, por lo que este método se aplica primero para encontrar una apropiada dirección de los parámetros que conduzcan a un posible valor óptimo. Posteriormente, el algoritmo de Levenberg-Marquardt estima los valores óptimos de los parámetros.

2.2.2 Análisis estadístico

Un aspecto importante en la estimación de parámetros es la confianza estadística de los valores obtenidos, para ello, es necesario realizar varias pruebas para evaluar el resultado de la estimación de parámetros. Estas pruebas estadísticas son la prueba F, que evalúa la significancia global de la regresión, y se calcula como la suma de cuadrados de la regresión, SS_{REG} y la suma de cuadrados de los residuales SS_{RES} , dividida por sus respectivos grados de libertad (Ec. 2.7).

$$F_{cal} = \frac{\frac{SS_{REG}}{p}}{\frac{SS_{RES}}{n_{exp}n_{res}p}} = \frac{\sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{exp} - F_{cal})^2 / p}{\sum_{n=1}^{n_{resp}} w_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{exp} - F_{cal})^2 (n_{exp}n_{res} - p)} \quad (2.7)$$

En donde p es el número de parámetros, la regresión es significativa cuando el valor calculado (F_{cal}) es mayor al valor tabulado F_{tab} . Entonces, cuando $F_{cal} > F_{tab}$ con una probabilidad de $1-\alpha$, la regresión se considera significativa, donde $1-\alpha$ es el valor de confianza.

Para evaluar el significado de cada uno de los parámetros obtenidos se utiliza la prueba t , (Ec.2.8)

$$t_{calc} = \frac{|b_i - \underline{b}_i|}{\hat{\sigma}(b_i)} \quad (2.8)$$

Cada parámetro se compara con un valor de referencia (\underline{b}_i), que usualmente tiene un valor de 0, por lo que la prueba t es la relación entre el valor estimado (b_i) y su desviación estándar

$(\hat{\sigma}(b_i))$. El valor obtenido de t_{calc} se compara con un valor tabulado obtenido para $n_{\text{exp}}n_{\text{res}}-p$ grados de libertad y un nivel de probabilidad $1-\alpha$, por lo que, cuando $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$, el parámetro se considera significativo.

Por otra parte, el intervalo de confianza de los parámetros estimados (b_i) delimita el intervalo cuyo valor óptimo β_i se encuentra dentro de un nivel de probabilidad seleccionado de $1-\alpha$, (Ec. 2.9).

$$B_i - t_{\text{tab}}(n_{\text{exp}}n_{\text{res}} - p, 1 - \frac{\alpha}{2})\hat{\sigma}(b_i) \leq \beta_i \leq \beta_i + t_{\text{tab}}(n_{\text{exp}}n_{\text{res}} - p, 1 - \frac{\alpha}{2})\hat{\sigma}(b_i) \quad (2.9)$$

El coeficiente de correlación binaria ($\rho_{i,j}$) entre los parámetros i y j se calcula a través de la matriz de covarianza de estos parámetros, $\hat{V}(b)$ (Ec. 2.10). Cuando el valor de ($\rho_{i,j}$) es cercano a 1, significa que hay una fuerte correlación entre estos.

$$\rho_{i,j} = \frac{\hat{V}(b)_{i,j}}{\sqrt{\hat{V}(b)_{i,i}\hat{V}(b)_{j,j}}} \quad (2.10)$$

Dado que varios modelos pueden predecir los mismos datos con un ajuste similar, se utilizará el criterio de información bayesiano (BIC) (Schwarz, 1978), en donde el mejor modelo es el que tendrá un valor menor del BIC (Ec. 2.11). A su vez, este criterio permite identificar si existe un sobreajuste del modelo cinético debido a un número excesivo de parámetros.

$$\text{BIC} = N \ln \left(\frac{\text{RSS}}{N} \right) + p \ln (N) \quad (2.11)$$

Donde N es el número de observaciones, RSS es la suma residual de cuadrados, y p es el número de parámetros a estimar.

Además de los criterios estadísticos mencionados anteriormente, las entalpías y entropías de adsorción deben cumplir con 2 criterios formulados por Boudart (Cortright & Dumesic, 2001) dados por las ecuaciones 2.12 y 2.13

$$-\Delta H_n > 0 \quad (2.12)$$

$$41.8 < -\Delta S_n < 51.04 - 1.4\Delta H_n \quad (2.13)$$

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados que permitieron consolidar este trabajo de investigación. En primer lugar, se da un breve resumen de las características más importantes del catalizador que tienen influencia en la reacción, obtenidos por Camposeco et al (2020). En el Anexo 5.2 se detallan los resultados experimentales de las caracterizaciones de estos catalizadores. Posteriormente, se presentan los datos experimentales obtenidos a partir de los experimentos cinéticos.

Finalmente, a partir de las propiedades del catalizador y de los datos experimentales, se muestran los modelos cinéticos y los parámetros obtenidos. Primero se realizó un breve estudio cinético para el catalizador Au/NT para después incorporar la influencia del rodio y así estudiar el catalizador Au-Rh/NT.

3.1 Resultados experimentales

En la Tabla 3.1 se presentan los principales resultados experimentales de los catalizadores sintetizados. Los resultados muestran una elevada área superficial, de aproximadamente $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 3.1) para ambos catalizadores, esta propiedad se asocia principalmente a las propiedades texturales de los nanotubos de TiO_x . La elevada área superficial obtenida genera una favorable dispersión de las fases activas (Au y Au-Rh). Por otra parte, el tamaño de las nanopartículas, obtenida por TEM, muestra un tamaño de 2.8 y 2.2 nm para el catalizador mono y bimetalico, respectivamente, este tamaño de partícula es favorable para la actividad catalítica (Ishida et al., 2020). La reducción en el tamaño de partícula del catalizador bimetalico sugiere una interacción entre ambos metales (Au y Rh) (Óvári et al., 2010).

Tabla 3.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores estudiados

Propiedad	Au/NT	Au-Rh/NT
Contenido de Rh(% wt)	0	1
Contenido de Au (%wt)	2	2
Área superficial (m ² g ⁻¹)	301	300
Tamaño de NpAu (nm)	2.8	2.2
Tamaño de NpRh (nm)	-	2.2
Dispersión del metal (%)	52	55

Respecto a las propiedades estructurales, los resultados obtenidos por DRX (Anexo 5.2) muestran que la estructura cristalina de los nanotubos de TiO_x corresponde a ácido tritánico monoclinico (H₂Ti₃O₇), y que la adición de Au y Rh no altera la estructura del soporte. La técnica de DRX también se utilizó para evaluar el efecto del tratamiento término en la estructura del catalizador, los resultados muestran que, a temperaturas de tratamiento de más de 400°C, se genera un daño a la estructura del catalizador.

Ahora bien, con base a los análisis por XPS (Anexo 5.2), se observa que, antes de la reacción, para el catalizador Au/NT, el estado de oxidación predominante es el estado metálico (Au⁰) con una pequeña cantidad de Au³⁺(93 y 7%, respectivamente). Para el catalizador Au-Rh/NT, el estado metálico de Au y Rh predomina, sin embargo, existe una cantidad considerable de Rh¹⁺(22%).

La adsorción de CO en los catalizadores Au/NT y Au-Rh/NT se analizó mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS). Los resultados indican que, para el catalizador Au/NT, a 0°C, el CO se adsorbe en 2 sitios del catalizador, correspondientes a las especies β-Ti⁴⁺ y Au⁰. Conforme aumenta la temperatura (40°C), aparecen dos sitios oxidados correspondientes con la adsorción de CO en Au¹⁺ y Au³⁺. En el caso del catalizador Au-Rh/NT, el CO se adsorbe en el sitio β-Ti⁴⁺ y en Au⁰ y Rh⁰ a 0°C, además de que se genera un nuevo sitio bimetalico Au-Rh.

3.2 Evaluación del catalizador

3.2.1 Experimentos cinéticos

En la Figura 3.1a se compara la actividad catalítica para los catalizadores Au/NT y Au-Rh/NT tratados con una atmósfera de hidrógeno a 400°C. A 25°C se tiene una conversión de 48%, y 97% para Au/NT y Au-Rh/NT, respectivamente. En la Figura 3.1b se evalúa el catalizador Au-Rh/NT a diferentes valores de GHSV, donde se observa el fuerte efecto que esta variable presenta. La conversión a 0°C es de 5%, 50%, y 58 % para valores de 120,000, 100,000 y 55000 h⁻¹, respectivamente. A valores grandes de GHSV, los sitios activos del catalizador se saturan rápidamente, lo que provoca bajas conversiones de CO. A menores valores de GHSV, existe una mayor cantidad de sitios activos, lo que aumenta la conversión de CO.

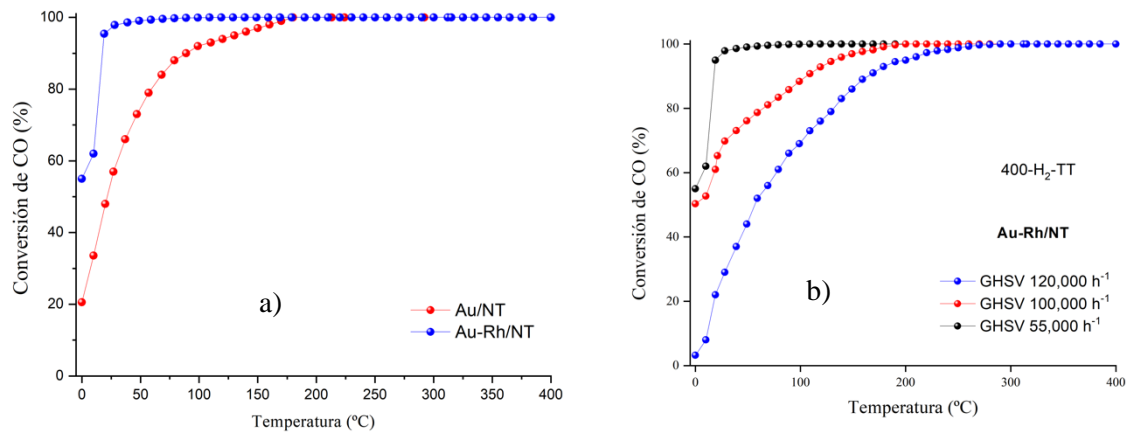


Figura 3.1 a) Conversión de CO para los 2 catalizadores estudiados tratados con H₂ a 400°C b) Conversión de CO a diferentes valores de GHSV para el catalizador Au-Rh/NT tratado con H₂ a 400°C.

3.3 Estudio cinético

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en torno a los modelos cinéticos y el ajuste de datos experimentales, obtenidos para los catalizadores Au/NT y Au-Rh/NT, ambos tratados con un flujo de hidrógeno a 400°C. En primer lugar, se muestra un breve estudio cinético de Au/NT, para después incorporar la influencia del rodio en el estudio cinético del catalizador Au-Rh/NT. En la construcción de los modelos cinéticos se abordan distintas suposiciones que son mostradas en el apartado correspondiente, sin embargo, para la deducción de todos los modelos cinéticos se consideró lo siguiente:

- El N₂ es una sustancia inerte y no participa durante la reacción.
- Los pasos de reacción se llevan a cabo sobre un número finito de sitios activos.
- Los pasos determinantes son las reacciones superficiales, la adsorción y la desorción se encuentra en quasi-equilibrio.
- Para los modelos en donde se genera oxígeno atómico, el cambio de concentración respecto al tiempo de esta especie tiende a 0.

3.3.1 Catalizador Au/NT

3.3.1.1 Modelo LHHW-1S

Para entender el efecto de la adición del rodio, se analizó el catalizador monometálico Au/NT. Para ello, se planteó un mecanismo de reacción con base en el formalismo LHHW considerando la existencia de un solo sitio activo en la superficie del catalizador (*), correspondiente a Au⁰, y la adsorción de CO y O₂ es asociativa.

Tabla 3.2 Mecanismo de reacción considerado por el modelo LHHW para la oxidación catalítica de CO en un catalizador Au/NT

Paso	Paso de reacción elemental	σ_1	σ_2
A	$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO} *$	1	1
B	$\text{O}_2 + * \rightleftharpoons \text{O}_2 *$	1	1
1	$\text{CO} * + \text{O}_2 * \rightarrow \text{CO}_2 * + \text{O} *$	0	1
2	$\text{CO} * + \text{O} * \rightarrow \text{CO}_2 * + *$	0	1
C	$\text{CO}_2 * \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$	1	1

La Tabla 3.2 describe los pasos propuestos para la construcción del modelo cinético. Los pasos A y B corresponden a la adsorción de los reactivos en Au⁰. El paso 1 representa la reacción superficial entre CO y oxígeno molecular, en donde uno de los productos de la reacción es oxígeno atómico. El paso 2 describe la reacción entre CO adsorbido y el oxígeno

atómico precedente de la reacción anterior. El paso C corresponde a la desorción de CO₂. En los mecanismos de reacción, σ_n , corresponde al número de Horiuti, que se define como el número de veces que ocurre cada paso de adsorción, desorción, y reacción para completar un ciclo catalítico de reacción.

Las velocidades de reacción propuestas se expresan mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2. La velocidad de reacción involucra el cálculo de la constante cinética k_i .

$$r_1 = k_1 \theta_{CO} \theta_{O_2} \quad (3.1)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{CO} \theta_O \quad (3.2)$$

La velocidad de reacción es dependiente de la fracción de sitios del componente n, θ_n , que se define como el número de sitios ocupados por una especie en relación con el número de sitios vacantes, θ_* . La fracción de sitios para el componente n está dada por las ecuaciones 3.3-3.6, donde K_n es la constante de adsorción para el componente n. La fracción de sitios vacantes θ_* se obtiene a partir de la combinación de las ecuaciones 3.3-3.7, obteniendo la ecuación 3.8.

$$\theta_{CO} = K_{CO} P_{CO} \theta_* \quad (3.3)$$

$$\theta_{O_2} = K_{O_2} P_{O_2} \theta_* \quad (3.4)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_* \quad (3.5)$$

$$\theta_O = \frac{k_1}{k_2} K_{O_2} P_{O_2} \theta_* \quad (3.6)$$

$$\theta_{CO} + \theta_{O_2} + \theta_{CO_2} + \theta_O + \theta_* = 1 \quad (3.7)$$

$$\theta_* = \frac{1}{K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{O_2} P_{O_2} \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right)} \quad (3.8)$$

Finalmente, la velocidad de reacción global de cada componente está dada por las ecuaciones 3.9-3.11

$$r_{CO} = -r_1 - r_2 \quad (3.9)$$

$$r_{CO_2} = r_1 + r_2 \quad (3.10)$$

$$r_{O_2} = -r_1 \quad (3.11)$$

3.3.1.1.1 Resultados modelo LHHW-1S

En la Tabla 3.3 se presentan los parámetros cinéticos y de adsorción para el catalizador Au/NT con el modelo LHHW-1S. El ajuste obtenido por el modelo muestra un F-value de 15400, por lo que la regresión es muy significativa, además t-values 2 órdenes de magnitud mayor al valor tabulado de 2.015, por lo que los parámetros obtenidos son confiables y con significancia estadística.

Tabla 3.3 Parámetros cinéticos y de adsorción, intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW-1S utilizado para describir la oxidación catalítica de CO en un catalizador Au/NT.

Parámetro	Valor	t-value
A_1 (mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	24.8±0.06902	7.262E+02
A_2 (mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	18.8272±0.0622	1.889E+02
E_{A1} (kJ mol ⁻¹)	65.7795±0.5792	2.289E+02
E_{A2} (kJ mol ⁻¹)	26.8836±0.3895	1.391E+02
ΔS_{CO} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-127.986±0.4577	5.636E+02
ΔS_{O_2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-55.3857±0.3323	3.359E+02
ΔS_{CO_2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-51.0754±0.5473	1.881E+02
ΔH_{CO} (kJ mol ⁻¹)	-32.9827±0.1307	5.085E+02
ΔH_{O_2} (kJ mol ⁻¹)	-57.9141±0.4367	2.672E+02
ΔH_{CO_2} (kJ mol ⁻¹)	-17.3884±0.0149	2.354E+02

Nota: F-value= 15400, t_{tab} =2.015, F_{tab} =1.92

Respecto a los parámetros cinéticos calculados, la energía de activación para la oxidación con oxígeno atómico (26.8836 kJ/mol) (Ver Tabla 3.2, paso 2) es significativamente menor a la energía necesaria para la oxidación con oxígeno molecular (65.779 kJ/mol) lo que indica que la oxidación con oxígeno atómico requiere una menor cantidad de energía. Estos valores calculados coinciden con diversos valores reportados para catalizadores a base de NpAu. El factor preexponencial de la oxidación con oxígeno atómico tiene un valor menor al de oxígeno molecular, indicando que los sitios activos favorecen la oxidación de CO con oxígeno molecular. Sin embargo, la considerable diferencia en las energías de activación muestra una mayor sensibilidad del paso 2 con la temperatura, lo que indica que este paso de reacción se ve favorecido a altas temperaturas. Respecto a los parámetros de adsorción, las entropías y entalpías de adsorción cumplen con los criterios fisicoquímicos de Boudart (referencia). En este sentido, el CO es el que tiene una entropía de adsorción menor (-127 J/mol K) lo que indica que es el componente que se adhiere con menor fuerza a la superficie

del catalizador. Respecto a las entalpías de adsorción, el oxígeno presenta la entalpía de adsorción menor (-57 kJ/mol), esto significa que es el componente más afín a la superficie del catalizador. De acuerdo con la Figura 3.2a, el modelo cinético LHHW reproduce adecuadamente los datos experimentales, teniendo la mayoría de los datos una desviación menor al 10%. Esto se comprueba con la Figura 3.4b en donde reproduce adecuadamente los datos de conversión en función de la temperatura, lo que indica que los parámetros calculados capturan adecuadamente el efecto de la temperatura en el comportamiento de la reacción.

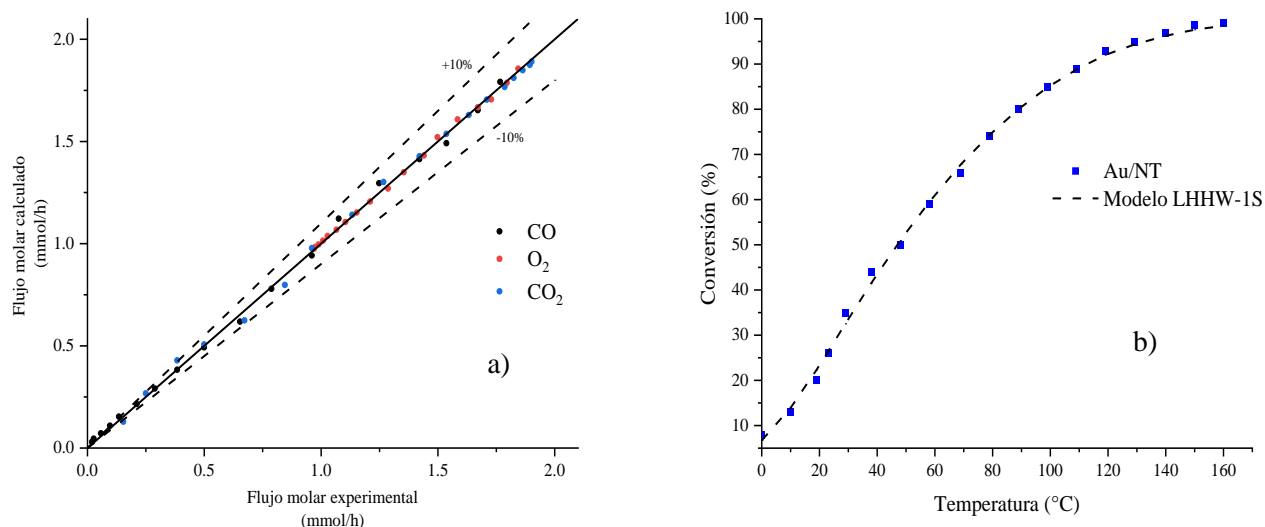


Figura 3.2 a) Diagrama de paridad b) reproducción de datos experimentales para el catalizador Au/NT con el modelo LHHW-1S

La Figura 3.3 muestra la fracción de sitios del catalizador a diferentes temperaturas. La fracción de sitios es la porción de los sitios ocupados por las especies, en donde las especies de oxígeno (O_2 y O) predominan en la superficie del catalizador, ocupando casi el 100% de esta debido a que su entalpía de adsorción presente el valor más pequeño (-57.914 kJ/mol). Con el aumento de la temperatura, la especie que predomina en la superficie es el oxígeno atómico, esto muestra que la reacción 1 (Tabla 3.2) se ve favorecida a altas temperaturas, porque uno de los productos de esta reacción es el oxígeno atómico.

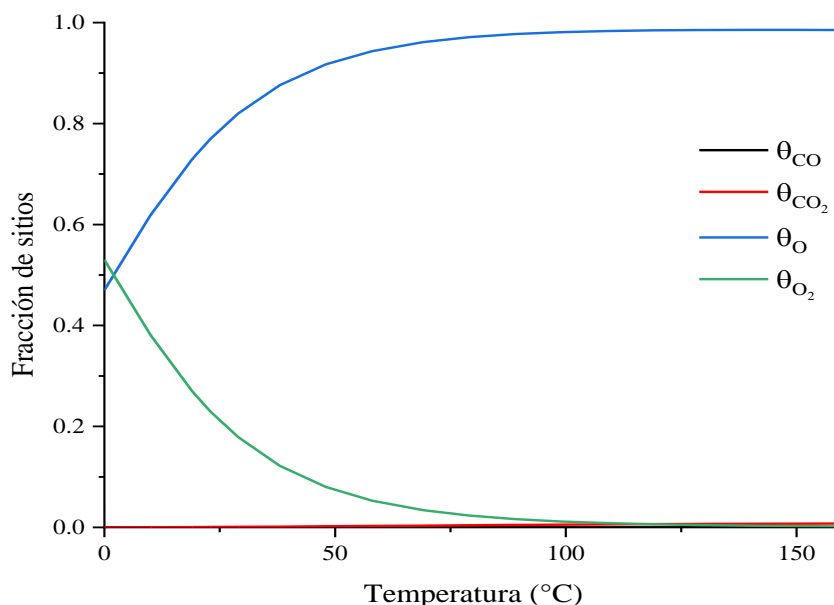


Figura 3.3 Fracción de sitios para el catalizador Au/NT con el modelo LHHW-1S

3.3.2 Catalizador Au-Rh/NT

3.3.2.1 Modelos LHHW-2S y LHHW-MvK

En estos modelos cinéticos se pretende incorporar la presencia de Rh^0 , además de considerar el efecto del soporte en la reacción. Diversos estudios sugieren que el Rh^0 propicia la disociación de las moléculas de oxígeno durante el proceso de adsorción, lo que favorece la actividad catalítica, por lo que, el modelo LHHW-2S se construye considerando 2 sitios activos (*) y (S), correspondientes a Au^0 y Rh^0 , respectivamente. De igual forma, los resultados de DRIFTS indican la adsorción del CO en los sitios ácidos del soporte (Ti^{4+}). Esto sugiere que, dada la reducibilidad del soporte, los nanotubos de titanio donan oxígeno de su red cristalina para que este participe en la oxidación del CO, lo que genera una vacancia de oxígeno en el soporte, y esta vacancia es regenerada con el oxígeno de la fase fluida. Para representar este fenómeno en el modelo cinético se utiliza el formalismo MvK. De acuerdo con el formalismo MvK, la reacción se lleva a cabo a partir de ciclos alternos de los sitios activos del catalizador, los cuales van de un estado oxidado a un estado reducido. Para la reacción de interés, con base en este formalismo, el CO se oxida con el oxígeno de la red del soporte del catalizador, y el oxígeno de la fase fluida restaura las especies de oxígeno del catalizador. El modelo LHHW-MvK busca incorporar el efecto del Rh junto con el soporte.

En este modelo cinético se asume la presencia de 3 sitios activos, (*), (π) y M_{ox} , correspondientes a Au^0 y Rh^0 , y un sitio oxidado (Ti^{4+}), respectivamente.

La Tabla 3.4 describe los pasos propuestos para la construcción de los modelos cinéticos. En el modelo LHHW-2S el paso A corresponde a la adsorción de CO en Au^0 y el paso B corresponde a la adsorción disociativa de O_2 en Rh^0 . El paso 1 representa la reacción superficial entre CO y oxígeno atómico, mientras que el paso C representa la desorción de CO_2 . El modelo LHHW-MvK considera estos pasos, y también los pasos 2 y 3. El paso 2 corresponde a la oxidación de CO con el oxígeno de la red cristalina del soporte, y el paso 3 representa la re-oxidación del soporte, donde m es el número de moles necesarios para este paso. Finalmente, el paso C es la desorción del CO_2 .

Tabla 3.4 Mecanismo de reacción para los modelos LHHW-2S y LHHW-MvK.

Paso	Paso de reacción elemental	σ_1	σ_2	σ_3
A	$CO + * \rightleftharpoons CO *$	1	1	0
B	$O_2 + \pi \rightleftharpoons 2O\pi$	1	0	0
1	$CO * + O\pi \rightarrow CO_2 * + \pi$	1	0	0
2	$CO + M_{ox} \rightarrow CO_2 + M_{red}$	0	1	0
3	$M_{red} + mO_2 \rightarrow M_{ox}$	0	0	1
C	$CO_2 * \rightleftharpoons CO_2 + *$	1	1	0

Las expresiones de velocidad para el paso 1, 2, y 3 están dados por las Ec 3.12-3.14

$$r_1 = k_1 \theta_{CO} \theta_{O_2} \quad (3.12)$$

$$r_2 = k_2 P_{CO} \theta_{ox} \quad (3.13)$$

$$r_3 = k_3 P_{O_2}^m \theta_{red} \quad (3.14)$$

Las fracciones de sitios de cada componente se representan por las ecuaciones 3.15-3.17.

$$\theta_{CO} = K_{CO} P_{CO} \theta_* \quad (3.15)$$

$$\theta_{O_2} = \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \theta_\pi \quad (3.16)$$

$$\theta_{CO_2} = K_{CO_2} P_{CO_2} \theta_* \quad (3.17)$$

Donde las fracciones de sitios vacantes (θ_* y θ_π) están dadas por las Ec 3.18 y 3.19.

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{CO}P_{CO} + K_{CO_2}P_{CO_2}} \quad (3.18)$$

$$\theta_\pi = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{O_2}P_{O_2}}} \quad (3.19)$$

El balance de sitios en torno a los sitios oxidados y reducidos se expresa mediante la ec. 3.20

$$\theta_{ox} + \theta_{red} = 1 \quad (3.20)$$

En el estado estacionario, la velocidad de oxidación y reducción es igual, por lo que es posible determinar la fracción de sitios oxidados θ_{ox} a partir de las 3.13, 3.14 y 3.20, obteniendo la Ec 3.21.

$$\theta_{ox} = \frac{k_3 P_{O_2}^m}{k_3 P_{O_2}^m + k_2 P_{CO}} \quad (3.21)$$

Finalmente, las ec. 3.22-3.24 representan la velocidad de reacción para cada componente.

$$r_{CO} = -r_1 - r_2 \quad (3.22)$$

$$r_{CO_2} = r_1 + r_2 \quad (3.23)$$

$$r_{O_2} = -\frac{1}{2}r_1 - r_3 \quad (3.24)$$

3.3.2.1.1 Resultados del modelo LHHW-2S

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados obtenidos por el modelo. El F-value de la regresión (594) indica una regresión con menor significancia estadística en comparación con el modelo LHHW-1S, sin embargo, los t-values de los parámetros presentan una alta significancia estadística, debido a que son mayores al valor tabulado (1.973) por 4 órdenes de magnitud. El valor obtenido de los parámetros cinéticos (A_1) y (E_{A1}) es similar al modelo LHHW-1S para el catalizador Au/NT, con valores similares de la energía de activación (60.4981 kJ/mol). En el caso de los parámetros de adsorción, los resultados son diferentes a los obtenidos por el modelo LHHW-1S, en donde los valores de las entalpías adsorción para todos los componentes son significativamente menores que a los obtenidos para el catalizador monometálico. Para el catalizador Au-Rh/NT, se obtienen valores de -81, -64 y -60 kJ/mol, para el CO, O₂ y CO₂, respectivamente, mientras que para Au/NT se tienen valores de -32, -17 y -57 kJ/mol. La disminución de las entalpías de adsorción indica un proceso con mayor espontaneidad, esto se debe a que en la propuesta del modelo se tienen 2 sitios, y en el modelo

LHHW-1S solo considera uno. Dado que el modelo LHHW-2S considera que el oxígeno solo se adsorbe en el sitio π , el CO y CO₂ tienen más “facilidad” de adsorberse en el sitio *, así como el oxígeno en el sitio π , porque existe menor competencia por los sitios activos, y esto es lo que provoca la disminución en las entalpías de adsorción. Sin embargo, esto no significa que eso suceda en el catalizador, pues en la Figura 3.5 se observa una capacidad deficiente del modelo de reproducir los datos experimentales, presentando una desviación mucho mayor al 10%.

Tabla 3.5 Parámetros cinéticos y de adsorción para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S

Parámetro	Valor	t-value
A ₁ (mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	15.89971±0.0008	2.007E+04
E _{A1} (kJ mol ⁻¹)	60.4981±0.0003	2.033E+04
ΔS _{CO} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-110.938±0.0051	2.158E+04
ΔS _{O2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-50.906±0.00241	2.111E+04
ΔS _{CO2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-41.9945±0.0022	1.877E+04
ΔH _{CO} (kJ mol ⁻¹)	-80.9969±0.0041	1.952E+04
ΔH _{O2} (kJ mol ⁻¹)	-64.002±0.00328	1.953E+04
ΔH _{CO2} (kJ mol ⁻¹)	-60.0037±0.0034	1.740E+04

Nota F-value= 594, F_{tab}=2.79, t_{tab}=1.973

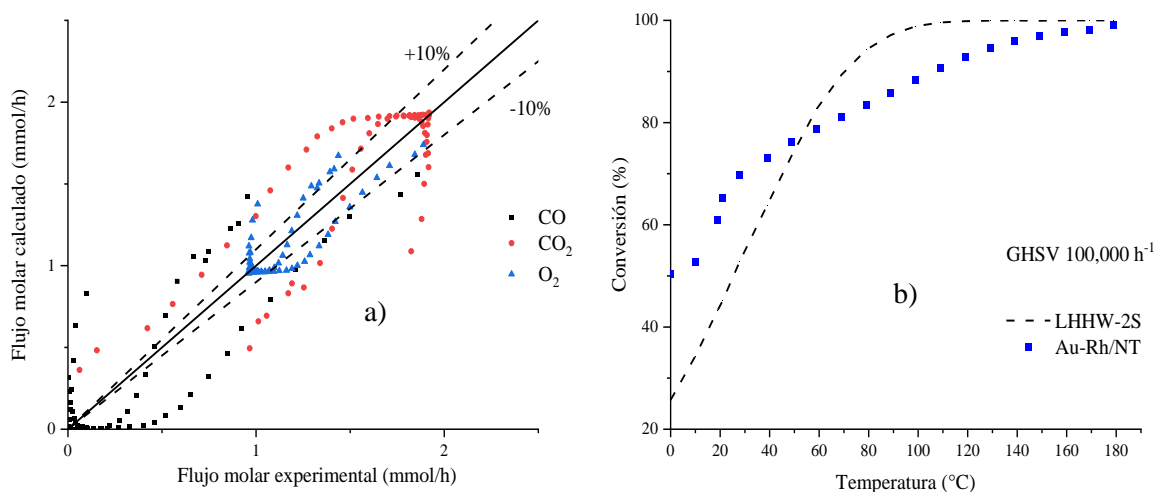


Figura 3.4 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S

En la Figura 3.6 se muestran las fracciones de sitios obtenidas por el modelo, para el Au⁰ (sitio *) el CO₂ es el componente más afín a la superficie, predominando incluso a bajas temperaturas en donde su concentración es baja. Para el sitio S (Rh⁰) (línea verde punteada), el oxígeno es la única especie adsorbida, con el aumento de la temperatura, la velocidad de reacción aumenta y el oxígeno adsorbido en la superficie reacciona, además de que se favorece la desorción, por lo que disminuye su concentración en la superficie. Esto no sucede para el CO₂, pues a altas temperaturas, el modelo indica que sigue adsorbido en la superficie.

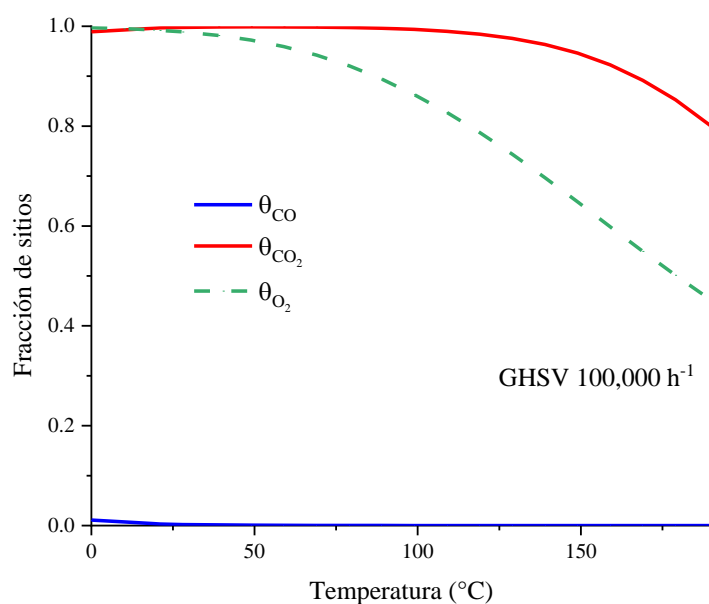


Figura 3.5 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2S.

3.3.2.1.2 Resultados del modelo LHHW-MvK

Al igual que en el modelo anterior, en la Tabla 3.6 se observa un valor F relativamente pequeño (226) lo que indica que el modelo planteado, en donde se asume la participación de oxígeno del soporte, tiene una limitada capacidad en la reproducción de los datos experimentales. Sin embargo, los valores de los factores pre-exponencial y las energías de activación coinciden con los resultados previos, esto es, la reacción de oxidación con oxígeno atómico es la que requiere una menor cantidad de energía (52 kJ/mol) en comparación con la oxidación con oxígeno del soporte (168.92 kJ/mol). Los parámetros obtenidos para

reoxidación de las vacancias de oxígeno (r_3) muestran que este paso requiere una baja cantidad de energía (13 kJ/mol) y pocos moles de oxígeno (0.6589).

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos y de adsorción para el catalizador Au-Rh con el modelo LHHW-MvK

Parámetro	Valor	t-value
A_1 (mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	11.38568±0.0557	2.04E+02
A_2 (mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	9.3320±0.00854	1.02E+02
A_3 (mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$)	8.6290±0.09448	1.09E+02
E_{A1} (kJ mol^{-1})	52.5148±0.5134	1.18E+02
E_{A2} (kJ mol^{-1})	168.924±1.431	9.13E+01
E_{A3} (kJ mol^{-1})	13.6728±0.3056	3.72E+01
ΔS_{CO} (J $mol^{-1} K^{-1}$)	-95.0302±0.5266	1.80E+02
ΔS_{O_2} (J $mol^{-1} K^{-1}$)	-48.6381±0.6775	7.18E+01
ΔS_{CO_2} (J $mol^{-1} K^{-1}$)	-50.5934±0.2257	2.24E+02
ΔH_{CO} (kJ mol^{-1})	-80.4558±0.8208	9.80E+02
ΔH_{O_2} (kJ mol^{-1})	-59.9205±0.4051	1.46E+02
ΔH_{CO_2} (kJ mol^{-1})	-57.20965±0.358	1.60E+02
m	0.6589±0.011	6.07E+01

Nota: F-value= 226, $F_{tab}=2.79$, $t_{tab}=1.973$

Los valores relacionados con el proceso de adsorción son similares a los valores mostrados en la Tabla 3.5, lo que indica que la participación del soporte no modifica considerablemente la interacción superficial entre las fases activas y los reactivos. La figura 3.6 muestra los diagramas de paridad y la reproducción de datos experimentales con el modelo estudiado, aparentemente, el modelo tiene un ajuste favorable a los datos, sin embargo, en la estimación de los parámetros se utilizó una menor cantidad de datos a un solo valor de GHSV, de 120,000 h^{-1} , porque al considerar los otros valores el modelo presentaba un error numérico. Por lo que es “engañoso” el resultado de la Figura 3.6, y para evitar caer en esto, es necesario realizar un análisis estadístico riguroso, y como se mencionó anteriormente, el F-Value para este modelo (226), muestra una limitada y poco confiable capacidad de la reproducción de datos experimentales.

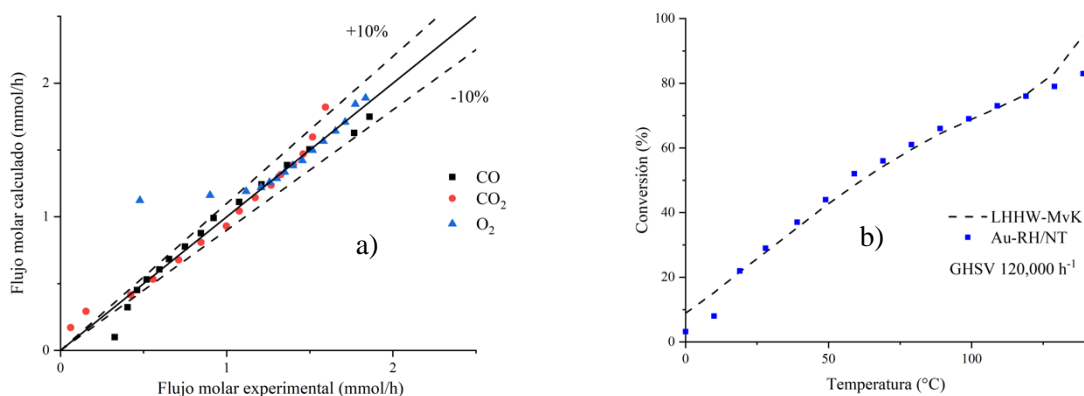


Figura 3.6 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-MvK

La Figura 3.7 muestra la fracción de sitios obtenida con este modelo. El modelo indica que, a bajas temperaturas, el CO predomina en el sitio de Au⁰ (línea negra continua), y conforme progresa la reacción, la concentración de CO₂ aumenta, dando como resultado una mayor concentración de CO₂ en los sitios activos. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, se favorece la desorción de CO₂, por lo que la superficie del Au⁰ se “libera”. Esta regeneración de los sitios activos se relaciona con la alta actividad catalítica del catalizador Au-Rh/NT. Un comportamiento similar se observa para el sitio π (Rh⁰) (línea roja), en donde la única especie que se adsorbe es el oxígeno, a bajas temperaturas el oxígeno se adsorbe fuertemente en Rh⁰, y con el aumento de la temperatura se ve favorecida la desorción, lo que evita una saturación de los sitios activos y con eso una limitada actividad catalítica.

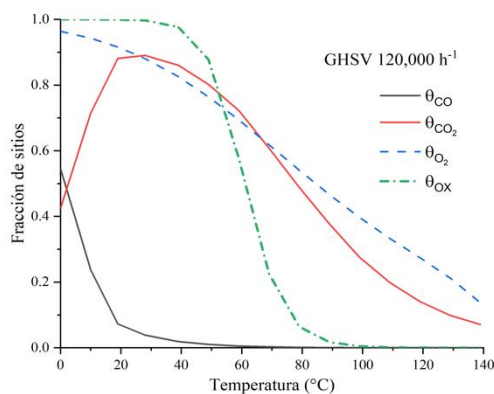


Figura 3.7 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh con el modelo LHHW-MvK

3.3.2.2 Modelo LHHW-2SA

Los resultados obtenidos por los mecanismos anteriores (LHHW-2S y LHHW-MvK) muestran un F-value de 594 y 226, respectivamente, que, junto con los diagramas de paridad muestran una pobre capacidad de reproducción de los datos experimentales. El aspecto que tienen en común estos modelos es la propuesta de la adsorción disociativa de oxígeno en Rh^0 . Los resultados obtenidos indican que esta suposición no corresponde al comportamiento observado, por lo que, el modelo propuestos en este apartado considera la adsorción asociativa de oxígeno en un nuevo sitio bimetalico Au-Rh. Los resultados correspondientes a la caracterización del catalizador sugieren la interacción de Au^0 y Rh^0 , formando un sitio bimetalico Au-Rh.

En la presente sección, se propone un modelo cinético basado en el formalismo LHHW, en donde se proponen 2 sitios activos, Au^0 (*), y un sitio bimetalico Au-Rh (S).

El mecanismo de reacción propuesto está representado por la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Mecanismo de reacción considerado para el modelo LHHW-2SA.

Paso	Paso de reacción elemental	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4
A	$CO + * \rightleftharpoons CO *$	1	0	1	0
B	$CO + S \rightleftharpoons COS$	0	1	0	1
C	$O_2 + S \rightleftharpoons O_2S$	1	1	1	1
1	$CO * + O_2S \rightarrow CO_2 * + OS$	1	0	1	0
2	$COS + O_2S \rightarrow CO_2 * + OS$	0	1	0	1
3	$CO * + OS \rightarrow CO_2 * + S$	0	0	1	0
4	$COS + OS \rightarrow CO_2S + S$	0	0	0	1
D	$CO_2 * \rightleftharpoons CO_2 + *$	1	0	1	0
E	$CO_2S \rightleftharpoons CO_2 + S$	0	1	0	1

El modelo LHHW-2SA está compuesto por el paso A, que es la adsorción de CO en Au^0 , el paso B, que considera que el CO también puede adsorberse en el sitio bimetalico, el paso C corresponde a la adsorción asociativa de O_2 en el sitio bimetalico Au-Rh. Las reacciones propuestas en este mecanismo son los pasos 1,2,3, y 4 correspondientes a la reacción superficial de CO adsorbido en Au^0 con oxígeno molecular (reacción 1) y oxígeno atómico (reacción 3). Los pasos 2 y 4 consideran que la reacción del CO adsorbido en el sitio bimetalico con oxígeno molecular y atómico, respectivamente. Finalmente. el paso D y E considera la desorción de CO de Au^0 y Au-Rh, respectivamente.

Las velocidades de reacción de los pasos 1, 2, 3 y 4 están dados por las ecs. 3.25-3.28. El superíndice * o S corresponde al sitio en donde se adsorben los óxidos de carbono (CO y CO₂).

$$r_1 = k_1 \theta_{CO}^* \theta_{O_2} \quad (3.25)$$

$$r_2 = k_2 \theta_{CO}^S \theta_{O_2} \quad (3.26)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{CO}^* \theta_O \quad (3.27)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO}^S \theta_O \quad (3.28)$$

Las fracciones de sitios están dadas por las ecs. 3.29-3.33. En los sitios * y S se adsorbe CO y CO₂, la diferencia en la interacción de los óxidos de carbono con cada sitio es capturada por las constantes de adsorción (K_{CO}^* , K_{CO}^S , $K_{CO_2}^*$ y $K_{CO_2}^S$). El superíndice * o S denota el sitio en el que se adsorben.

$$\theta_{CO}^* = K_{CO}^* P_{CO} \theta_* \quad (3.29)$$

$$\theta_{CO}^S = K_{CO}^S P_{CO} \theta_S \quad (3.30)$$

$$\theta_{O_2} = K_{O_2} P_{O_2} \theta_S \quad (3.31)$$

$$\theta_{CO_2}^* = K_{CO_2}^* P_{O_2} \theta_* \quad (3.32)$$

$$\theta_{CO_2}^S = K_{CO_2}^S P_{O_2} \theta_S \quad (3.33)$$

Para el modelo LHHW-2SA, θ_O está dada por la ecuación 3.37 y la fracción de sitios vacantes del sitio bimetálico tiene la forma de la ec 3.38, mientras que la fracción de sitios de Au⁰ está representada por la ec. 3.39

$$\theta_O = \Psi K_{O_2} P_{O_2} \theta_* \quad (3.37)$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_{CO}^S P_{CO} + K_{CO_2}^S P_{O_2} + K_{O_2} P_{O_2} (1 + \Psi)} \quad (3.38)$$

$$\theta_* = \frac{1}{1 + K_{CO}^* P_{CO} + K_{CO_2}^* P_{O_2}} \quad (3.39)$$

En donde Ψ

$$\Psi = \frac{k_1 K_{CO}^* + k_2 K_{CO}^S}{k_3 K_{CO}^* + k_4 K_{CO}^S} \quad (3.40)$$

Las velocidades de reacción global se describen mediante las ec 3.41-3.43.

$$r_{\text{CO}} = -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 \quad (3.41)$$

$$r_{\text{O}_2} = -r_1 - r_2 - \frac{1}{2}r_3 - \frac{1}{2}r_4 \quad (3.42)$$

$$r_{\text{CO}_2} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 \quad (3.43)$$

3.3.2.2.1 Resultados Modelo LHHW-2SA

En la tabla 3.7 se presentan los resultados para el modelo LHHW-2SA. En primer lugar, y a diferencia de los modelos anteriores, el valor F es significativamente mayor (6900) a los obtenidos anteriormente. Esto indica una capacidad adecuada del modelo para reproducir los datos experimentales. Los datos cinéticos muestran un comportamiento similar para la oxidación de CO con O₂ en ambos sitios (Au⁰ y Au-Rh), siendo muy similares los factores preexponenciales (9.11356 y 9.9657 mmol/g_{cat} h), donde la oxidación en el sitio bimetalico requiere ligeramente mayor energía (26.701 kJ/mol). Los resultados para la oxidación con oxígeno atómico son similares a los obtenidos en los modelos anteriores. Para todos los modelos, esta reacción sucede con mayor velocidad a la reacción con oxígeno molecular. En el caso del modelo planteado, la velocidad de reacción en el sitio bimetalico es mucho mayor a la del sitio metalico, debido a que el factor pre-exponencial es mayor (22.2151 mmol/g_{cat}h contra 19.1707), además de requerir una menor cantidad de energía (35.057 kJ/mol contra 50.454 kJ/mol). Esto explica la elevada actividad del catalizador bimetalico, donde la interacción entre Au y Rh genera un nuevo sitio afin a los reactivos, además de que la oxidación de CO se da en 4 reacciones diferentes, y todas presentan una apreciable velocidad de reacción. Los resultados del proceso de adsorción muestran una mayor afinidad del CO por el sitio bimetalico, debido a una menor entalpía de adsorción (-52.9114 J/mol K), mientras que las demás especies tienen poca afinidad por la superficie del catalizador. La Figura 3.8a presenta el diagrama de paridad, en donde la mayoría de los datos presentan una desviación menor al 10%, por lo que el modelo reproduce adecuadamente la mayoría de los datos experimentales.

Parámetro	Valor	valor-t
A ₁ (mmol g _{cat} ⁻¹ h)	9.1135±0.0063	6.651E+02
A ₂ (mmol g _{cat} ⁻¹ h)	9.9657±0.0021	5.327E+02
A ₃ (mmol g _{cat} ⁻¹ h)	19.170±0.0076	4.537E+02
A ₃ (mmol g _{cat} ⁻¹ h)	22.215±0.0072	5.380E+02
E _{A1} (kJ mol ⁻¹)	23.712±0.0124	3.214E+02
E _{A2} (kJ mol ⁻¹)	26.701±0.4511	3.256E+02
E _{A3} (kJ mol ⁻¹)	50.454±0.1291	6.542E+02
E _{A4} (kJ mol ⁻¹)	35.057±0.1275	4.021E+02
ΔS _{CO*} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-46.301±0.1651	1.121E+02
ΔS _{CO-S} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-32.712±0.1457	3.212E+01
ΔS _{O2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-120.211±0.349	1.123E+02
ΔS _{CO2*} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-42.123±0.7561	2.732E+02
ΔS _{CO2-S} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-53.678±0.5431	3.561E+02
ΔH _{CO*} (kJ mol ⁻¹)	-35.235±0.8729	4.454E+02
ΔH _{CO-S} (kJ mol ⁻¹)	-52.9114±0.3211	3.234E+02
ΔH _{O2} (kJ mol ⁻¹)	-56.4232±0.0458	4.321E+02
ΔH _{CO2*} (kJ mol ⁻¹)	-17.3312±0.2496	3.212E+02
ΔH _{CO2-S} (kJ mol ⁻¹)	-23.4324±0.0761	4.621E+02

Nota F-value 6903, F_{tab}=2.79 t_{tab}=1.973

En la Figura 3.8b se tiene el ajuste del modelo para los 3 valores de GHSV, en ella se observa que el modelo reproduce adecuadamente los datos experimentales, capturando el comportamiento de los datos, y reproduciendo parcialmente el aumento repentino en la conversión para un valor de GHSV de 55,000 h⁻¹. Para los demás valores de GHSV, el modelo reproduce adecuadamente los datos experimentales, lo que indica que los parámetros cinéticos y de adsorción capturan el efecto que tiene la temperatura en la reacción.

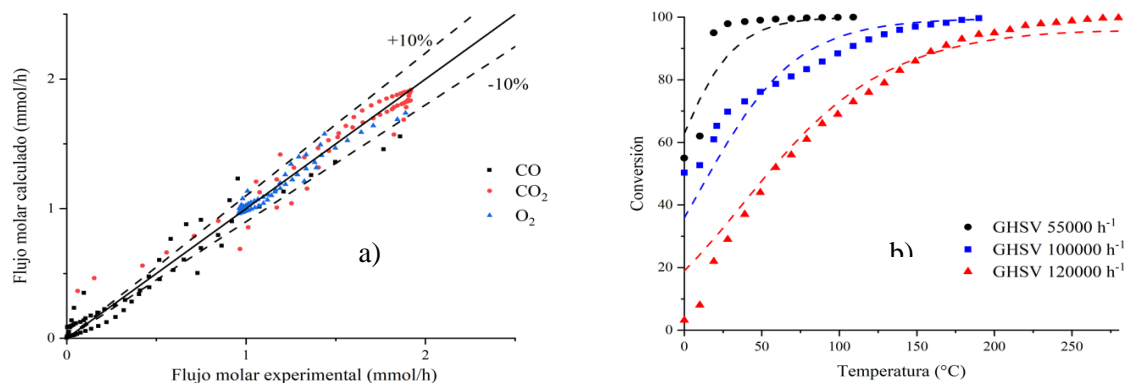


Figura 3.8 a) Diagrama de paridad b) Reproducción de datos experimentales para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2SA

La fracción de sitios está dada por la Figura 3.9, en ella se observa una alta afinidad del CO por ambos sitios, el sitio * corresponde a la línea negra mientras que el sitio S corresponde a las líneas punteadas y un comportamiento similar con el aumento de la temperatura. La fracción de sitios obtenida con este modelo coincide con la obtenida por el modelo LHHW-MvK, donde la desorción se ve altamente favorecida con la temperatura. Se tiene un comportamiento similar para los 3 valores de GHSV.

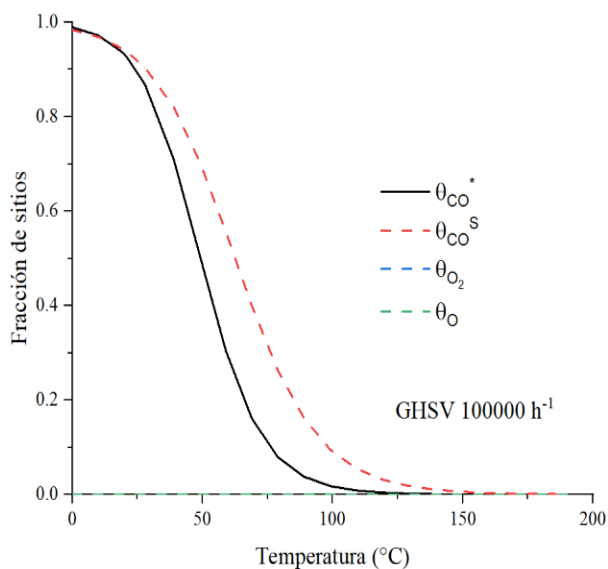


Figura 3.9 Fracción de sitios para el catalizador Au-Rh/NT con el modelo LHHW-2SA

Con base en el modelo planteado y en los resultados obtenidos, la alta actividad del catalizador bimetálico se da por la interacción entre las fases activas (Au y Rh), generando un nuevo sitio activo que es afín a las dos especies reactantes, lo que provoca 4 reacciones superficiales en el catalizador. Además, la fracción de sitios indica que, con el aumento de la temperatura, la desorción se favorece, y así la superficie del catalizador se regenera. En este sentido, la fracción de sitios juega un papel importante en discernir las diferencias entre el catalizador Au/NT y el Au-Rh/NT. Para Au/NT, el oxígeno atómico comienza a predominar en el catalizador a temperaturas por arriba de los 40°C, la desorción no se ve favorecida y esto provoca una saturación en la superficie del catalizador, contrario a Au-Rh/NT, en donde también se genera oxígeno atómico, pero es desorbido del catalizador, así, no existe una saturación de la superficie y eso contribuye a una mayor actividad. Esto puede deberse a que, en el catalizador Au/NT, existe una transferencia de electrones entre el oxígeno atómico y el

Au, generando una fuerte interacción. Para Au-Rh/NT, la transferencia de electrones se da entre Au y Rh, que como se menciona en el apartado 3.1, genera una reducción en el tamaño de las nanopartículas. Al existir esta interacción entre los metales, la interacción de Au-Rh con el oxígeno atómico es menor, por lo que la “fuerza” de la quimisorción disminuye y así, el oxígeno atómico es desorbido con mayor facilidad. Además, por la existencia del sitio bimetalico, el oxígeno adsorbido es susceptible a reaccionar con CO adsorbido en Au⁰ o en Au-Rh, lo que permite su disminución en la superficie y así una regeneración del catalizador.

Es posible que los resultados obtenidos por los modelos LHHW-2S y LWWH-MvK se deban a la baja concentración de Rh (1%) en el catalizador, si bien la presencia del rodio altera las propiedades del catalizador, las propiedades que “predominan” son las de Au, porque tiene el doble de concentración (2%) en el catalizador.

Es importante mencionar que todos los valores reportados de las energías de activación coincidan con datos reportados en la literatura, los valores de energías de activación se encuentran en un rango de 20 a 90 kJ/mol (Bamwenda et al., 1997; Camposeco et al., 2020; Che-Galicia et al., 2021; Haruta et al., 1993)

4 Conclusiones y perspectivas

4.1 Conclusiones

Con base en los resultados experimentales reportados por Camposeco et al (2022), para el catalizador a base de nanopartículas de oro y rodio soportado en nanotubos de TiO_x y, en conjunto con este trabajo de tesis donde se elucidan aspectos mecanísticos y fisicoquímicos de la reacción, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron cuatro modelos cinéticos para el catalizador Au-Rh/NT y un modelo cinético para Au/NT. Aunque los 4 modelos son estadísticamente significativos y presentan parámetros cinéticos y de adsorción consistentes, el modelo LHHW-2SA cuenta con la mejor capacidad para la predicción del comportamiento de Au-Rh/NT.
- El modelo LHHW-2SA, junto con los resultados obtenidos por DRIFTS, muestran que la interacción entre Au y Rh juega un papel importante en el comportamiento de la reacción, generando un sitio activo que es afín al CO y al O_2 , lo que permite la adsorción y reacción de los reactantes.
- Respecto a la participación de oxígeno, el ajuste de los modelos muestra que, para Au/NT y Au-Rh/NT, se da una adsorción asociativa del oxígeno, y que la principal diferencia entre los catalizadores es la afinidad de la superficie con el oxígeno. El catalizador Au/NT presenta una saturación de oxígeno atómico en la superficie con el aumento de la temperatura, mientras que para Au-Rh/NT y con el aumento de la temperatura, el oxígeno atómico es desorbido de la superficie.

4.2 Perspectivas

A continuación, se presentan algunas sugerencias para futuros trabajos de investigación

- Sintetizar el catalizador Au-Rh/NT a diferentes proporciones de Au y Rh para evaluar el efecto que tiene la cantidad del metal en el catalizador.
- Determinar el mecanismo de desactivación y los parámetros cinéticos referentes a ello.
- Desarrollar un modelo micro-cinético que incorpore la formación de RhO en la reacción.

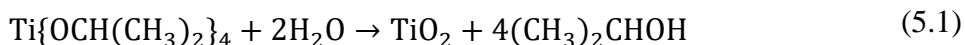
5 Anexos

5.1 Preparación del catalizador y caracterización

La preparación de los soportes y de los catalizadores, y su evaluación catalítica se realizaron en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) de la UNAM por el grupo de investigación del Dr. Rodolfo Zanella (Camposeco et al., 2020). A continuación, se describe brevemente cada una de estas etapas.

Preparación de TiO₂

El TiO₂ se obtiene a partir de la hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio [Ti{OCH(CH₃)₂}]₄] mediante la siguiente reacción:



Se utilizaron 9 ml de tetraisopropóxido de titanio (Sigma Aldrich 99.9%) disueltos en 185 ml de alcohol isopropílico (Baker, 99.5%). El pH de la solución se ajustó a 2 utilizando una solución de ácido nítrico. Posteriormente, la hidrólisis se lleva a cabo añadiendo 18 ml de agua bidestilada gota a gota. La solución resultante se somete a agitación constante y reflujo por 8 horas a 80°C. Se detiene el reflujo, y el gel obtenido se seca a 80°C por 12 h. Al polvo resultante se le da un pretratamiento en una atmósfera de aire a 400°C.

Preparación de Rh-TiO₂

Para la obtención de Rh-TiO₂, se sigue la misma metodología descrita en la preparación de TiO₂, con la única diferencia en que se añaden 0.1038 g tricloruro de rodio (RhCl₃) (Sigma Aldrich, 98%) durante la hidrólisis del tetraisopropóxido de titanio. El porcentaje en peso de Rh depositado en el soporte es de 1%.

Preparación de NT y Rh/NT

Los nanotubos de titanio (NT) se obtienen a partir del TiO₂. El TiO₂ se disuelve en una solución de NaOH, la mezcla resultante se somete a agitación constante a 400 rpm con una temperatura de 130°C por 24 h utilizando una parrilla de calentamiento. Posteriormente, la solución se lava con HCl para ajustar el pH a 3, y después con agua desionizada para llegar a un pH de 7. Finalmente, el material se seca al vacío por 12 h a 80°C. Para la obtención de Rh/NT, se sigue el mismo procedimiento utilizando como precursor el Rh-TiO₂.

Preparación de NpAu/NT

Las NpAu se obtuvieron mediante el método de deposición-precipitación con urea (DPU), que consiste en la adición de 1g de NT a 100 mL de una solución acuosa compuesta por una concentración 0.0042 M de ácido cloroaúrico (HAuCl_4) y una concentración de urea a 0.42M. La mezcla resultante se agitó vigorosamente por 4 h a una temperatura de 80°C; posteriormente se centrifuga y se calcina a 300°C por 2 h (Zanella et al., 2002).

Preparación de Rh-Au/NT

El catalizador bimetálico, Rh-Au/NT, se obtiene añadiendo 250 g de Rh-NT a la solución compuesta por HAuCl_4 y urea. La temperatura de la solución resultante se ajusta 80°C, con agitación constante por 16 h. Finalmente, la muestra obtenida se centrifuga y se lava con agua a 50°C, para después secarla al vacío por 2 horas a 80°C. Para terminar con la preparación, el Rh-Au/NT se activa utilizando un flujo de hidrógeno a 400°C como gas reductor.

5.1.1 Técnicas de caracterización

5.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker Advance D-8 utilizando una lámpara de cobre. El rango de 2Θ fue de 4 a 80° con un tamaño de paso de 0.01 ° y un tiempo de 2 segundos por punto. Para la identificación de las fases se utilizaron las fichas cristalográficas JCPDS.

5.1.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron las micrografías mediante un microscopio JEOL 2200FS equipado con un emisor Schottky y una pieza de alta resolución. El voltaje utilizado fue de 200 kV.

5.1.1.3 Fisisorción de nitrógeno

El área superficial específica se obtuvo utilizando la ecuación BET (Brunauer, Emmet, Teller) en conjunto con la técnica de fisisorción de N_2 a 77 K. La distribución del tamaño de poro se calculó utilizando la técnica BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

5.1.1.4 Reducción a temperatura programa (H_2 -TPR)

Los perfiles H_2 -TPR se llevaron a cabo en una unidad RIG-150 con un flujo de 50 mL min^{-1} de una mezcla de H_2/Ar (1:9). La rampa de calentamiento fue de 10°C min^{-1} partiendo desde la temperatura ambiente hasta 500°C.

5.1.1.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Este análisis se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro Thermo VG Scientific Escalab 250 equipado con un analizador hemisférico de electrones, con una lámpara de aluminio, y un voltaje y corriente de 20 kV y 30 mA, respectivamente.

5.1.1.6 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFT)

Se utilizó un espectroscopio FTIR Nicolet670FT-IR equipado con una praying mantis para la espectroscopia de reflectancia difusa. Se utilizaron 25 mg de la muestra, y un flujo de 30 mL min⁻¹ con una composición al 5% de CO y el resto N₂.

5.2 Resultados de la caracterización

5.2.1 Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los resultados de XPS muestran que, tanto en los catalizadores monometálicos, Au/NT y Rh/NT, como el bimetalico Au-Rh/NT, el principal estado de oxidación es Au⁰ y Rh⁰, respectivamente. Sin embargo, para el catalizador bimetalico, las especies Au¹⁺ y Rh¹⁺ se encuentran en una proporción mayor que los catalizadores monometálicos. Esto indica que existe una transferencia de electrones entre especies de Rh y de Au, relacionada con una fuerte interacción entre ellas.

Después de la reacción de oxidación de CO, Figura 3.2, se aprecian cambios en los estados de oxidación de las fases activas del catalizador Au-Rh/NT. En efecto, se observa que el rodio está presente principalmente como Rh¹⁺. Para el oro, una pequeña parte pasa de Au⁰ a Au¹⁺ y Au³⁺

En la tabla 5.1 se muestran las cantidades del estado metálico de la fase activa antes y después de la reacción.

Para profundizar la información, revisar la [Figura 5](#) de Camposeco et al.

Tabla 4.1 Estados de oxidación de Au y Rh antes y después de la reacción.

	Au ⁰	Au ¹⁺	Au ³⁺	Rh ⁰	Rh ¹⁺
Antes de la reacción	93	7	0	78	22
Después de la reacción	80	8	12	35	65

5.2.2 Espectroscopía de transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)

Se analizó la afinidad con la que se lleva a cabo la adsorción de CO utilizando la técnica DRIFT, Figura 4.4. Los resultados muestran que, para el catalizador Au/NT, a 0°C, la banda detectada a 2170 cm⁻¹ corresponde al CO adsorbido en los sitios ácidos del soporte, B-Ti⁴⁺, mientras que la banda a 2118 cm⁻¹ corresponde a la adsorción de CO en Au⁰. Conforme la temperatura aumenta, estas bandas disminuyen y aparecen 2 nuevas bandas en 2025 y 2091

cm^{-1} , que corresponden a nuevos sitios donde se adsorbe el CO. Para el catalizador Au-Rh/NT, la banda a 2116 cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO en los sitios ácidos del soporte, B-Ti⁴⁺. La banda a 2048 cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO en un sitio bimetalico Au-Rh. Conforme aumenta la temperatura, se observa la aparición de nuevas bandas a 2025 y 2091 cm^{-1} , que corresponden a la adsorción de CO en Au³⁺ (Figura 7, Camposeco et al, 2020).

5.2.3 Reducción a temperatura programada (H₂/TPR)

La Figura 5.4 muestra los resultados de H₂/TPR para los catalizadores. Para el catalizador Au-Rh/NT se observa un pico a $68 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la reducción de RhO_x a Rh⁰. La forma de los picos indica una alta dispersión de las nanopartículas de Rh sobre el soporte. Los picos a 171 y 206°C en los catalizadores Au/NT y Au-Rh/NT corresponden a la reducción de Au³⁺ a Au⁰. La diferencia en la temperatura de reducción en los catalizadores Au/NT y Au-Rh/NT indican una interacción entre los metales Au y Rh (Figura 3, Camposeco et al, 2020).

5.2.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas del catalizador Au-Rh/NT (Figura 5.5) indican la formación de ácido monoclinico trititanico (H₂Ti₃O₇), cuyos picos se ubican a valores de 2Theta de 9.0° (100), 24.5° (110), 28.2° (310) y 48.4° (020). Debido a la baja concentración de rodio (1% en peso), no se observan pico referentes a esta especie. En el caso del oro, se observan ligeramente 2 picos, correspondientes a oro metálico (111) y al plano cristalografico (200). Por otra parte, se observa un deterioro de la estructura cristalina del catalizador con tratamientos térmicos a temperaturas mayores de 400°C . En la figura 3.5 se observa una disminución del plano (100) y un desplazamiento de valores 2Theta de 8.8 a 12.7° , lo que indica una disminución en la distancia interlamina de 1 a 0.7 nm (Figura 1b, Camposeco et al, 2020).

5.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 5.6 se presentan las micrografías obtenidas para el catalizador Au-Rh/NT. Antes de la reacción, se tiene un tamaño de partícula promedio de 2.2 nm , lo que indica la buena actividad catalítica del catalizador. La figura 3.6b muestra un aumento en el tamaño de las nanopartículas, de 2.2 a 3.8 nm , además de un daño en la estructura del soporte. La

desactivación del catalizador se explica parcialmente por el aumento en el tamaño de las nanopartículas [Figuras 2 y 12](#) (Camposeco et al., 2020).

Referencias

- Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., & Haruta, M. (1997). The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catalysis Letters*, *44*, 83–87.
- Bulavchenko, O. A., Afonassenko, T. N., Tsyruł'Nikov, P. G., & Tsybulya, S. V. (2013). Effect of heat treatment conditions on the structure and catalytic properties of MnO_x/Al₂O₃ in the reaction of CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, *459*, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.004>
- Camposeco, R., Hinojosa-Reyes, M., Castillo, S., Nava, N., & Zanella, R. (2020). Synthesis and characterization of highly dispersed bimetallic Au-Rh nanoparticles supported on titanate nanotubes for CO oxidation reaction at low temperature. *Environmental Science and Pollution*, *28*, 10734–10728. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11341-7>/Published
- Che-Galicia, G., Ruíz-Santoyo, V., Zanella, R., Mendoza-González, N. Y., Ruiz-López, I. I., & Sampieri, A. (2021). Kinetic mechanism of CO oxidation on gold catalyst supported on TiSBA-15 previously treated in a hydrogen atmosphere. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126644. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.126644>
- Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2001). Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: Analysis of reaction schemes. *Advances in Catalysis*, *46*, 161–264. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)46023-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)46023-3)
- Fujita, T., Ishida, T., Shibamoto, K., Honma, T., Ohashi, H., Murayama, T., & Haruta, M. (2019). CO Oxidation over Au/ZnO: Unprecedented Change of the Reaction Mechanism at Low Temperature Caused by a Different O₂ Activation Process. *ACS Catalysis*, *9*(9), 8364–8372. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02128>
- Gasser, I., Rybicki, M., & Wollner, W. (2014). Optimal control of the temperature in a catalytic converter. *Computers & Mathematics with Applications*, *67*(8), 1521–1544. <https://doi.org/10.1016/J.CAMWA.2014.02.006>
- Gustafson, J., Balmes, O., Zhang, C., Shipilin, M., Schaefer, A., Hagman, B., Merte, L. R., Martin, N. M., Carlsson, P. A., Jankowski, M., Crumlin, E. J., & Lundgren, E. (2018). The Role of Oxides in Catalytic CO Oxidation over Rhodium and Palladium. *ACS Catalysis*, *8*(5), 4438–4445. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00498>
- Gustafson, J., Westerström, R., Resta, A., Mikkelsen, A., Andersen, J. N., Balmes, O., Torrelles, X., Schmid, M., Varga, P., Hammer, B., Kresse, G., Baddeley, C. J., & Lundgren, E. (2009). Structure and catalytic reactivity of Rh oxides. *Catalysis Today*, *145*(3–4), 227–235. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.11.011>
- Haruta, M., Cunningham, D. A. H., Bando, Y., & Tsubota, S. (1995). Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation

- of CO. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91(C), 227–235.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81759-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81759-3)
- Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., & Delmon, B. (1993). Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *Journal of Catalysis*, 144(1), 175–192. <https://doi.org/10.1006/JCAT.1993.1322>
- Ishida, T., Murayama, T., Taketoshi, A., & Haruta, M. (2020). Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. In *Chemical Reviews* (Vol. 120, Issue 2, pp. 464–525). American Chemical Society.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00551>
- Konova, P., Naydenov, A., Venkov, C., Mehandjiev, D., Andreeva, D., & Tabakova, T. (2004). Activity and deactivation of Au/TiO₂ catalyst in CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(2), 235–240. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2003.12.021>
- Luo, J., Jones, V. W., Maye, M. M., Han, L., Kariuki, N. N., & Zhong, C. J. (2002). Thermal activation of molecularly-wired gold nanoparticles on a substrate as catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 124(47), 13988–13989. <https://doi.org/10.1021/ja028285y>
- Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2), 431–441.
- Mears, D. E. (1971). Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *Journal of Catalysis*, 20(2), 127–131. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(71\)90073-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(71)90073-X)
- Mi, T. ge, Wu, Y. wen, Xu, M. xin, Zhou, X. yue, Hu, B., Zhao, L., & Lu, Q. (2021). Theoretical insights into the roles of active oxygen species in heterogeneous oxidation of CO over Mn/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 616, 118104.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2021.118104>
- Min, B. K., Alemozafar, A. R., Pinnaduwa, D., Deng, X., & Friend, C. M. (2006). Efficient CO oxidation at low temperature on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 110(40), 19833–19838. <https://doi.org/10.1021/jp0616213>
- Min, B. K., Wallace, W. T., & Goodman, D. W. (2006). Support effects on the nucleation, growth, and morphology of gold nano-clusters. *Surface Science*, 600(2), L7–L11.
<https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2005.10.024>
- Moroz, B. L., Pyrjaev, P. A., Zaikovskii, V. I., & Bukhtiyarov, V. I. (2009). Nanodispersed Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis. *Catalysis Today*, 144(3–4), 292–305.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.10.038>
- Negreiros, F. R., Sementa, L., Barcaro, G., Vajda, S., Aprá, E., & Fortunelli, A. (2012). CO oxidation by subnanometer Ag xAu 3- x supported clusters via density functional theory simulations. *ACS Catalysis*, 2(9), 1860–1864. <https://doi.org/10.1021/cs300275v>
- Óvári, L., Berko, A., Balázs, N., Majzik, Z., & Kiss, J. (2010). Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(HO) surface studied by STM and LEIS. *Langmuir*, 26(3), 2167–2175.
<https://doi.org/10.1021/la902674u>

- Paradowska, E., Arkusz, K., & Pijanowska, D. G. (2020). Comparison of gold nanoparticles deposition methods and their influence on electrochemical and adsorption properties of titanium dioxide nanotubes. *Materials*, *13*(19). <https://doi.org/10.3390/MA13194269>
- Penkala, B., Aubert, D., Kaper, H., Tardivat, C., Conder, K., & Paulus, W. (2015). The role of lattice oxygen in CO oxidation over Ce₁₈O₂-based catalysts revealed under operando conditions. *Catalysis Science and Technology*, *5*(10), 4839–4848. <https://doi.org/10.1039/c5cy00842e>
- Rosenbrock, H. (1960). An automatic method for finding the greatest or least value of a function. *The Computer Journal*, *3*(3), 175–184.
- Ross, J. R. H. (2019). Catalysis in the Production of Energy Carriers From Oil. *Contemporary Catalysis*, 233–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63474-0.00010-2>
- Saoud, K. M., & El-Shall, M. S. (2020). Physical and chemical synthesis of au/ceo₂ nanoparticle catalysts for room temperature co oxidation: A comparative study. *Catalysts*, *10*(11), 1–21. <https://doi.org/10.3390/catal10111351>
- Schlexer, P., Widmann, D., Jürgen Behm, R., & Pacchioni, G. (2018). CO Oxidation on a Au/TiO₂ Nanoparticle Catalyst via the Au-Assisted Mars–van Krevelen Mechanism. *ACS Catalysis*, *8*(7), 6513–6525. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01751>
- Schwarz, G. (1978). Estimating the dimension of a model. *The Annals of Statistics*, *6*(2), 461–464.
- Secretaria de salud. (2021). *NOM-021-SSA1-2021*. DOF. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5634084&fecha=29/10/2021#gsc.tab=0
- Tang, H., Su, Y., Zhang, B., Lee, A. F., Isaacs, M. A., Wilson, K., Li, L., Ren, Y., Huang, J., Haruta, M., Qiao, B., Liu, X., Jin, C., Su, D., Wang, J., & Zhang, T. (2017). Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Science Advances*, *3*(10). <https://www.science.org>
- Wahlström, E., Lopez, N., Schaub, R., Thostrup, P., Rønnau, A., Africh, C., Lægsgaard, E., Nørskov, J. K., & Besenbacher, F. (2003). Bonding of Gold Nanoclusters to Oxygen Vacancies on Rutile [Formula presented]. *Physical Review Letters*, *90*(2), 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.026101>
- Wang, C., & Lu, J. (2016). Sub-nanometer-thick Al₂O₃ Overcoat Remarkably Enhancing Thermal Stability of Supported Gold Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Physics*, *29*(5), 571–577. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/29/cjcp1604065>
- Zanella, R., Giorgio, S., R. Henry, C., & Louis, C. (2002). Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(31), 7634–7642. <https://doi.org/10.1021/jp0144810>
- Zhang, X., Shi, H., & Xu, B. Q. (2007). Comparative study of Au/ZrO₂ catalysts in CO oxidation and 1,3-butadiene hydrogenation. *Catalysis Today*, *122*(3–4), 330–337. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2007.02.016>