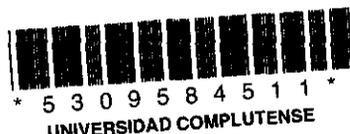


**MARIA ANTONIA FOLGADO MARTINEZ**



**Evaluación de los métodos convencionales de quimisorción  
para la determinación de superficie de metales soportados  
altamente dispersos**

**M E M O R I A**

**para aspirar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**DIRECTORA:**

**Dra. Sagrario Mendioroz Echeverría  
Investigador Científico**

**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C.S.I.C.**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA**

**MADRID - 1991**

## INDICE

	<u>Página</u>
I. <u>INTRODUCCION</u> .....	2
II. <u>APARATOS Y METODOLOGIA</u> .....	23
II.1 DIFRACCION DE RAYOS X .....	23
II.2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO .....	24
II.3 ANALISIS QUIMICO .....	24
II.4 MICROELECTROFORESIS .....	25
II.5 ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION DE NITROGENO .....	29
II.6 QUIMISORCION .....	31
II.6.1 Determinación de una isoterma .....	35
II.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET) .....	40
II.7.1 Distribución de tamaños. Histogramas .....	41
II.8 SISTEMA DE REACCION .....	42
III. <u>MATERIALES Y REACTIVOS</u> .....	47
III.1 SOPORTES .....	47
III.2 REACTIVOS Y GASES .....	48
IV. <u>PRECURSORES</u> .....	54
IV.1 INTRODUCCION .....	54
IV.2 ADSORCION EN DISOLUCION .....	61

	<u>Página</u>
IV.3 PREPARACION DE PRECURSORES .....	67
IV.3.1 Sílice Aerosil 200 .....	68
IV.3.2 Alúmina C .....	70
IV.3.3 Oxido de titanio P 25 .....	72
V. <u>CATALIZADORES</u> .....	75
V.1 PREPARACION DE CATALIZADORES .....	75
V.1.1 Importancia de la temperatura de reducción en la dispersión .....	75
V.1.2 Reducción .....	78
VI. <u>QUIMISORCION</u> .....	85
VI.1 QUIMISORCION DE HIDROGENO .....	87
VI.2 QUIMISORCION DE OXIGENO .....	92
VI.3 QUIMISORCION DE MONOXIDO DE CARBONO .....	97
VII. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u> .....	103
VII.1 SISTEMA PT/SiO <sub>2</sub> .....	103
VII.1.1 Caracterización .....	108
VII.1.1.1 Quimisorción de hidrógeno ...	108
VII.1.1.2 Quimisorción de oxígeno .....	114
VII.1.2 Reacción Test .....	117
VII.1.3 Conclusiones .....	123
VII.2 SISTEMA Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	125
VII.2.1 Influencia del método de preparación	127

	<u>Página</u>
VII.2.2 Caracterización .....	130
VII.2.2.1 Quimisorción de hidrógeno ...	130
VII.2.2.2 Quimisorción de oxígeno .....	137
VII.2.2.3 Quimisorción de monóxido de carbono .....	139
VII.2.3 Reacción test .....	141
VII.2.3.1 Hidrogenación de benceno ....	141
VII.2.3.2 Desproporciónación de ciclo- hexeno .....	146
VII.2.4 Conclusiones .....	154
VII.3 SISTEMA Pt/TiO <sub>2</sub> .....	158
VI.3.1 Influencia del medio de preparación .	163
VII.3.2 Caracterización .....	177
VII.3.2.1 Adsorción de hidrógeno .....	179
VII.3.2.2 Adsorción de oxígeno .....	182
VII.3.2.3 Adsorción de monóxido de carbono .....	188
VII.3.3 Reacción test .....	204
VII.3.3.1 Hidrogenación de benceno ....	205
VII.3.3.2 Desproporciónación de ciclo- hexeno .....	210
VII.3.4 Conclusiones .....	217
VIII. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u> .....	221
IX. <u>BIBLIOGRAFIA</u> .....	233

# **I. Introducción**

## **I.- INTRODUCCION**

En catálisis heterogénea son muchos y muy variados los catalizadores metálicos soportados que se utilizan en procesos industriales y principalmente en refino, petroquímica y química fina (1,2). Procesos tales como hidrogenación selectiva de olefinas, pirólisis de gasolinas, reformado catalítico, hidrocraqueo, isomerización de parafinas y/o xilenos, química orgánica fina, etc. utilizan catalizadores mono y bimetálicos de Pd, Pt, Rh, Ir, Cu, Ni etc. soportados sobre diferentes materiales: alúminas, sílices, zeolitas, carbones etc.

En la mayoría de las reacciones catalíticas, uno o más reactivos se adsorben en la superficie del catalizador, donde posteriormente tiene lugar la reacción (2). Seguidamente se desorben los productos, para ser reemplazados por otras moléculas de reactivo. Los reactivos se adsorben en la superficie del catalizador formando complejos activados quimisorbidos en equilibrio con moléculas de reactivo no adsorbidas. Lo mismo ocurre con los productos, y las fuerzas relativas de adsorción de reactivos y productos determinan la rapidez con la que tiene lugar la reacción. Si reactivos o productos se adsorben muy fuertemente sobre la superficie entonces el equilibrio se desplazaría hacia el estado adsorbido y la reacción ocurriría muy

lentamente. Si los reactivos se adsorben demasiado débilmente entonces el equilibrio se desplazaría hacia el estado no adsorbido, y nuevamente la reacción sería demasiado lenta. Sólo cuando los reactivos se adsorben con una fuerza intermedia y los productos se adsorben menos fuertemente la reacción transcurrirá a una velocidad interesante desde el punto de vista industrial.

Por tanto como la catálisis ocurre en la superficie metálica expuesta, cuando se trabaja con metales preciosos, debido a su alto coste, se hace necesaria la preparación de catalizadores que posean partículas metálicas muy pequeñas. Sin embargo esto conlleva dos problemas fundamentales (3): 1) las partículas muy pequeñas pueden perder su carácter metálico, y 2) la preparación y caracterización de partículas muy pequeñas y su actividad catalítica.

Las propiedades químicas de los átomos superficiales de partículas muy pequeñas, pueden diferir de los de partículas grandes.

Consideremos una partícula metálica grande cuyos niveles electrónicos sean tan próximos entre sí como para formar bandas. El espaciado entre niveles adyacentes se puede expresar según la relación:

$$\delta \approx \frac{\epsilon_F}{N}$$

donde  $\epsilon_F$  es la energía del nivel de Fermi y  $N$  es el número de átomos de la partícula. Cuando el espaciado entre los niveles se hace mayor que la energía térmica  $kT$ , los niveles comienzan a comportarse individualmente y las partículas pierden sus propiedades metálicas.

Ello conlleva al segundo problema, el de la caracterización, por el cual es difícil aplicar a partículas de dudoso carácter metálico técnicas normalmente utilizadas para detectar propiedades netamente metálicas, y conocer los términos de aplicabilidad.

El tipo de estructura superficial de un cristal varía mucho con el tamaño de partícula (4): así, vértices y aristas constituyen una fracción muy importante del total en las partículas muy pequeñas, mientras que cuando son mayores que  $30 \text{ \AA}$  predominan los planos (111), aunque también existen los (100) y (110). En las partículas pequeñas no deberían existir planos escalonados, aunque a veces se presenten, porque primero, no hay una ordenación posible a corto alcance y segundo porque agrupaciones de pocos átomos tienen tendencia a formar facetas (5). Lo que está claro es que conforme aumenta el tamaño de partícula, esas facetas son reemplazadas por caras planas (111) y otros planos de bajo índice.

La dispersión de un metal soportado se define como la fracción de átomos metálicos que constituyen su superficie, se

puede relacionar con el número de centros metálicos asequibles a unos ciertos reactantes y por tanto es indicativa, en principio, de la actividad catalítica del sólido en estudio. Su conocimiento es absolutamente necesario para el discernimiento de los posibles mecanismos de reacción en un entorno dado, y suele emplearse, bajo ciertos supuestos, para la determinación del tamaño de partícula del metal disperso.

Varias técnicas se han venido empleando hasta el momento para la determinación del tamaño de partícula: microscopía electrónica de transmisión (MET), ensanchamiento de los picos de DRX, escatering de RX, etc., pero la más ampliamente usada, por el bajo coste implicado y por el tipo de información, es la quimisorción selectiva de moléculas sonda.

La forma más habitual de medir el tamaño de las partículas metálicas, y su dispersión, ha sido el de quimisorción de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono. La quimisorción permite estimar un tamaño medio de partícula.

No obstante, su empleo indiscriminado puede conducir a errores de interpretación muy abultados, y especialmente a diferencias cuando se compara con los resultados obtenidos por métodos físicos, por lo que es preciso conocer las circunstancias bajo las que las medidas realizadas resulten totalmente fiables.

La aplicación de la microscopía electrónica tiene la gran ventaja de dar una visión directa de las partículas a analizar. Del examen puede obtenerse distribución de tamaños, tamaño de partícula medio, y determinar si las partículas están uniformemente repartidas en la superficie o bien si se encuentran empaquetadas en grandes agregados. Si las partículas son lo suficientemente grandes, puede distinguirse su forma e incluso determinar su estructura cristalina.

Sin embargo la mayor dificultad que entraña el uso de la microscopía es el de la selección de campos representativos de la muestra. Esto sólo puede conseguirse haciendo un número elevado de micrografías, de tal forma que el número de partículas contadas sea superior a 1000.

Otra dificultad a añadir al empleo de la MET es que la observación de partículas metálicas pequeñas puede verse afectada por la microcristalinidad del soporte (6,7), la orientación de las partículas y las condiciones de la imagen (8). Actualmente, además de la técnica habitual de campo claro se suele utilizar la de campo oscuro (9) que facilita el estudio de las partículas metálicas y su diferenciación del soporte. En los casos en que el contraste es demasiado pobre también se utiliza el procedimiento de réplica extractiva, utilizado por Dalmai-Imelik et al. (10). En nuestro laboratorio se han obtenido muy buenos resultados por este método, recubriendo la muestra con una película de

carbón y disolviendo el soporte con una solución acuosa de HF al 20% con un 8% de acetona (11). No obstante, con esta última técnica se pierde algo de información como la distribución espacial del metal y las interacciones metal/soporte, e incluso algunas partículas metálicas pueden perderse durante el proceso de disolución.

Respecto a la aplicabilidad de RX para la determinación del tamaño de los cristalitos metálicos, está basada en que los difractogramas de rayos X pueden presentar bandas en lugar de líneas, cuando el tamaño de los cristales es suficientemente pequeño. El fenómeno fué estudiado cuantitativamente por Scherrer demostrando que el diámetro medio de los cristales está relacionado con el ensanchamiento de los picos de difracción mediante la relación:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta}$$

donde  $d_{hkl}$  es la dimensión media de los cristalitos en la dirección normal a los planos (hkl) que difractan la radiación; K es una constante cuyo valor depende de la forma de los cristalitos, de los índices (hkl) y de la magnitud adoptada para la definición de la anchura total observada en el pico de difracción; ( $\lambda$ ) es la longitud de onda de los rayos X que se han usado;  $\beta$  es el ensanchamiento puro, debido únicamente al tamaño de los cristalitos de la muestra; y  $\theta$  es el ángulo de difracción correspondiente a la línea considerada (12).

Esta técnica experimental tiene el inconveniente de que no puede aplicarse a muestras con bajo contenido en metal, menos del 1% en peso, debido a que las bandas del metal no se distinguen sobre la señal de fondo del soporte; su rango de detección está comprendido entre 5 y 50 nm sóloamente; además, cambios en la cristalinidad, dentro de una partícula, se detectan como si fueran cristalitas independientes, más pequeños.

Anderson (4) en una revisión hasta el año 1974, de los métodos utilizados, para determinar la dispersión metálica en catalizadores soportados, concluye que en general la quimisorción de hidrógeno es el mejor método, aunque las condiciones óptimas para cada sistema deben ser establecidas experimentalmente. El caso del grupo VIII de metales es especialmente complicado debido a que existen dos tipos de quimisorción una fuerte, seguida de otra débil, siendo imposibles de diferenciar en las condiciones de trabajo, y que naturalmente inducen a error en la asignación de la dispersión. La interacción débil es asignable a interacción de fisisorción (van der Waals) con energías de enlace del orden de 10 a 20 kJ/mol. Sin embargo, cuando se produce un aumento de energía debido al solapamiento del orbital 1s del hidrógeno y los sp o d de los átomos metálicos y se supera la energía de enlace de la molécula de hidrógeno, ésta sufre una disociación espontánea dando lugar a dos enlaces estables hidrógeno-metal (13).

En general, la mayoría de los autores coinciden en señalar

que la quimisorción selectiva de gases es el método más efectivo para la determinación de la superficie activa de un catalizador soportado (14), a pesar de sus inconvenientes y aunque aconsejen contrastar los resultados con otros métodos experimentales.

El cálculo de la superficie metálica a partir de los resultados experimentales de adsorción se lleva a cabo en pasos sucesivos, cada uno de los cuales puede presentar un cierto grado de incertidumbre, o determinados efectos paralelos, que impiden recorrer el camino sin complicaciones. La determinación del valor de la monocapa puede presentar dificultades debidas, principalmente, a la adsorción simultánea en el soporte y a la posible presencia de un proceso paralelo en las propias partículas del catalizador: spillover, oxidación etc. El primer efecto puede determinarse por experimentación previa en el soporte solo. En los casos en que existe el segundo la solución es más complicada.

El siguiente paso es relacionar la especie adsorbida con los centros de adsorción, lo cual puede resultar bastante difícil según los casos; pudiendo variar desde la sencilla relación 1:1, hasta estequiometrías más complicadas e incluso no constantes. Finalmente, si se quiere calcular la superficie metálica, hay que conocer el área que ocupa cada centro de adsorción. Esto está ligado, especialmente en metales, a los planos cristalográficos que aparecen expuestos, lo cual puede variar incluso en la misma muestra en función de la historia previa. De la misma manera, si

se quieren referir los datos a tamaño de partícula, hay que hacer suposiciones sobre la forma y la relación entre las dimensiones de la misma.

Dentro de los métodos de quimisorción se incluye el de la valoración de un adsorbato preadsorbido con otro gas. Este método ha sido muy utilizado, desde que fuera propuesto por Benson y Boudart (15), a lo largo del tiempo (16-18). El planteamiento inicial de estos experimentos respondía a un intento de mejorar la precisión de las medidas, que por ejemplo, en el caso de la valoración del oxígeno preadsorbido con hidrógeno suponía multiplicar por tres la cantidad de este gas que intervenía en el proceso. Con la precisión de los métodos actuales de medida no se hace necesario. Sin embargo, tiene el interés de poder usarse con una superficie contaminada por oxígeno, sin necesidad de desgasificarla. No obstante, presenta tres inconvenientes fundamentales, uno de los cuales ya apuntó el propio Boudart (19): la estequiometría de cada paso implicado puede no responder a la propuesta (17), la reacción de valoración puede no completarse en las condiciones experimentales usadas (16), y el aumento de operaciones experimentales acarrea mayor dispersión de resultados que en la medida única y directa de la adsorción (20). No obstante, hay que añadir que es un método que puede dar información adicional sobre el sistema, y por tanto se sigue teniendo en cuenta.

La utilización de la adsorción de CO para la determinación de superficies metálicas de metales de transición, está bastante estudiada, debido a la especificidad de la reacción en la que está involucrado un proceso de transferencia de electrones (21).

Al parecer el enlace entre el metal de transición y el CO está formado por transferencia electrónica desde el OM lleno más alto del CO ( $5\sigma$  esencialmente antienlazante con respecto al enlace C-O) hasta los orbitales no ocupados del metal, acompañada por una retrodonación desde los orbitales  $d$  ocupados de éste al OM no lleno más bajo del CO, el  $2\pi$  fuertemente antienlazante (22). Todos los datos de que se dispone, tanto experimentales como teóricos, apoyan la idea de que las moléculas de CO se adsorben en las superficies metálicas densamente empaquetadas con el eje CO normal a la superficie y unidas por el átomo de C.

Aunque se ha encontrado adsorción disociativa del CO sobre la superficie de algunos metales de transición (W, Mo a temperatura ambiente, Ni, Co, Ru a elevadas temperaturas) no se ha publicado nada sobre disociación sobre Pt, si bien podría verse favorecida sobre superficies imperfectas con escalones y defectos (22).

En general, el CO se adsorbe sobre partículas muy pequeñas más fuertemente que sobre las grandes, lo que se atribuye (23) a la existencia de centros de baja coordinación.

A temperatura ambiente la adsorción de CO suele conducir a un estado de energía intermedia al que corresponde un máximo de desorción en DTP a 300-350 K. Además existe otro pico de desorción por debajo de temperatura ambiente correspondiente a fisisorción, y un tercero que desorbe a 900 K que suele proceder de la disociación/recombinación de C y O (22).

En un trabajo previo de este laboratorio (11) se destacaban dos puntos principales en relación con la problemática de la aplicación de la adsorción de CO para determinar la dispersión metálica: la elevada adsorción sobre el soporte (24) a temperatura ambiente y 100 mmHg, y la posibilidad de quimisorción de CO en forma puenteada (25), en una proporción con respecto a la lineal, dependiente del tamaño de partícula. Aunque la existencia de esta forma ha sido puesta en duda (26), hoy está generalmente admitida y siguiendo a Moss (27) se le da un peso específico del 15% en la medida, con lo que la estequiometría real sería  $CO:Pt_s = 1,15$ . En otros trabajos de este laboratorio (28) referente a la adsorción de CO sobre Pd soportado en distintos materiales se encuentra que la relación entre CO lineal y puenteado depende del tipo de soporte y su interacción con el metal, y del tamaño de partícula, siendo menor con interacciones más grandes ( $PO_4Al$  y  $Al_2O_3$ ) y tamaños de partícula inferiores a 30 Å.

Recientemente Ladas (32) calculó, como un ejemplo de cualquier combinación gas/metal, un límite geométrico para la

estequiometría (moléculas adsorbidas por átomo metálico superficial) de CO sobre cristalitas de Pd por debajo de 60 Å. En función de la forma y el tipo de cristalización de las mismas, dedujo estequiometrías de hasta 6 para tamaños de  $\approx 7$  Å con simetría de octaedro y tetraedro. Por encima de 20 Å, la estequiometría se va aproximando asintóticamente a la unidad. Los datos podrían extrapolarse al Pt, sin más que tener en cuenta las dimensiones relativas (8,0 Å<sup>2</sup>) frente al Pd (7,87 Å<sup>2</sup>) (4,29).

Ello quiere decir que no es tan sencilla la asignación de una estequiometría de 1 (o a lo más de 1,15 para tener en cuenta el puenteado) como se venía haciendo cuando se trabajaba con dispersiones próximas a la unidad. No obstante ha sido buena práctica el empleo de quimisorción de CO para medir superficies metálicas y así se ha hecho después de los trabajos de Mills et al. (33), Hugues et al. (34) y Gruber (35). En literatura hay muchos trabajos que utilizan el método (4,27,36) siendo de destacar el de Farrauto (37) como aplicación a la caracterización en trabajos de origen industrial.

Matyi et al. (29) concluyen, tras efectuar un estudio comparativo con diferentes técnicas de caracterización, tales como difracción de rayos X de ángulo grande, microscopía electrónica de transmisión, scattering de rayos X de ángulo bajo y quimisorción, que para la determinación del tamaño de partícula en catalizadores metálicos soportados las medidas de quimisor-

ción, aún efectuándose en las condiciones adecuadas, pueden ser sin embargo totalmente irreales para la caracterización del tamaño de partícula. No obstante de la adsorción de  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$ , y de su comparación se ha hecho uso recientemente para obtener información adicional sobre la fase activa dispersa. Así, Corma et al. (30) de los datos de quimisorción de los tres gases sobre Pd, sacaron conclusiones acerca de la validez de los supuestos convencionales sobre estequiometría 1:1:1,15 y frecuencia de caras cristalinas 33% de cada una de las (111), (100) y (101), aplicadas a la determinación del tamaño de cristal y dedujeron la mayor frecuencia de unas caras frente a otras y en consecuencia de unas formas cristalinas frente a otras en función del soporte utilizado. También Beck et al. (31) estudian por espectroscopía IR la adsorción de  $CO$  sobre distintas caras cristalinas de Pd y llegan a la conclusión de que, el desarrollo de un tipo de cara frente a otro depende de la interacción metal/soporte, lo que confirmaría los resultados de M.A. Martín en su Tesis (28) y de Corma et al. (30). Ahora bien, los autores sostienen que los resultados obtenidos para la frecuencia de caras cristalinas, (75:25:5 para (111) (100) y (110)) son exclusivamente válidos para catalizadores con dispersiones metálicas bajas y tamaños por encima de  $50\text{\AA}$  y que partículas más pequeñas presentan proporcionalmente un tan gran número de aristas y vértices que cualquier especulación con relación a la quimisorción sobre determinados planos cristalinos deberá ser considerada incorrecta.

Hay una serie de factores que pueden falsear las medidas de quimisorción, como por ejemplo las impurezas de los catalizadores, la reconstrucción superficial o la sinterización durante la adsorción, las interacciones metal/soporte, el "spillover" de hidrógeno, o la contaminación de los gases utilizados en la quimisorción.

En 1978 Tauster y colaboradores (38,39) observaron que para partículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos de transición como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eran accesibles dos "estados" diferentes. Uno de ellos, el "estado normal", en el que las propiedades de las partículas metálicas eran comparables a las propiedades de las mismas partículas metálicas soportadas sobre óxidos inertes como  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo posible medir la superficie metálica mediante adsorción de gases. El otro estado fué el llamado SMSI (fuerte interacción metal soporte = strong metal-support interaction) y en él las propiedades de las partículas metálicas difieren grandemente de las del "estado normal", observándose en particular una fuerte disminución en la adsorción de gases convencionales. En ambos estados, sin embargo, la estructura básica de las partículas era la misma y el estado SMSI era reversible. Después de la reducción a bajas temperaturas las partículas se encontraban en "estado normal" y la posterior reducción a temperaturas más altas las inducía a un estado SMSI. Tras una oxidación a temperaturas suaves ( $\approx 200$  °C) y reducción a baja temperatura, se restablecía el "estado normal". Todos los

catalizadores en estado SMSI tienen una característica común y es que temperaturas mayores o iguales a 500 °C pueden reducir al soporte a subóxido y este subóxido puede reoxidarse al óxido original. Por tanto el estado SMSI y la presencia de subóxidos son dos fenómenos simultáneos. En general la reducción del soporte está catalizada por las partículas metálicas y está limitada a su entorno. Normalmente, los subóxidos reducidos tienen propiedades diferentes a las del óxido original. Pueden presentar propiedades semiconductoras e incluso metálicas (38,39), o pueden presentar una movilidad exacerbada (40-43). Estas propiedades especiales son las responsables del estado SMSI. En bibliografía no hay un acuerdo unánime pudiéndose encontrar varios modelos para explicar este efecto. En el primer modelo propuesto por Tauster y colaboradores (38), se considera el origen del SMSI en la interacción entre las partículas metálicas y el soporte debido a las propiedades electrónicas del subóxido formado; en uno de los primeros trabajos sobre SMSI, Horsley (44) sugería la formación de un enlace directo entre las partículas metálicas y los iones  $Ti^{n+}$  procedentes del soporte. La formación de aleaciones es el segundo modelo que podría explicar la incapacidad para adsorber gases en el estado SMSI (45). En este modelo se considera que durante la etapa de reducción se forma, por ejemplo en el caso del  $TiO_2$ , titanio metálico el cual difunde hacia el interior de las partículas metálicas produciéndose, en consecuencia, aleaciones, y disminuyendo así la capacidad de adsorción de gases. El tercer y último modelo propuesto es el de

recubrimiento o decoración (42,43,46). En él se considera que las especies reducidas del soporte poseen una movilidad muy elevada y son capaces de cubrir a las partículas metálicas, bloqueando de esta forma la superficie y disminuyendo por tanto su capacidad de adsorción. En el capítulo dedicado en esta memoria a los catalizadores preparados con  $\text{TiO}_2$  se discute más profundamente el efecto SMSI.

Aún siendo un fenómeno todavía poco conocido, sin embargo si se sabe que el "spillover", es decir la movilidad de especies adsorbidas desde una fase a otra donde no se adsorben directamente (47), puede influir sensiblemente en las medidas de quimisorción provocando, tanto en catalizadores soportados monometálicos como en los bimetálicos, una "adsorción" superior a la esperada.

La primera evidencia experimental de spillover' fué presentada por Khoobiar en 1964 (48,49) trabajando con bronce ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ); según él una difusión de  $\text{H}_2$  al soporte era posible a temperatura ambiente a partir de mezclas mecánicas de  $\text{WO}_3$  con  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sinfelt y Lucchesi trabajando con catalizadores  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  diluidos con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , postularon que los intermedios de reacción (presumiblemente H) migraban desde  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante la hidrogenación de etileno (50).

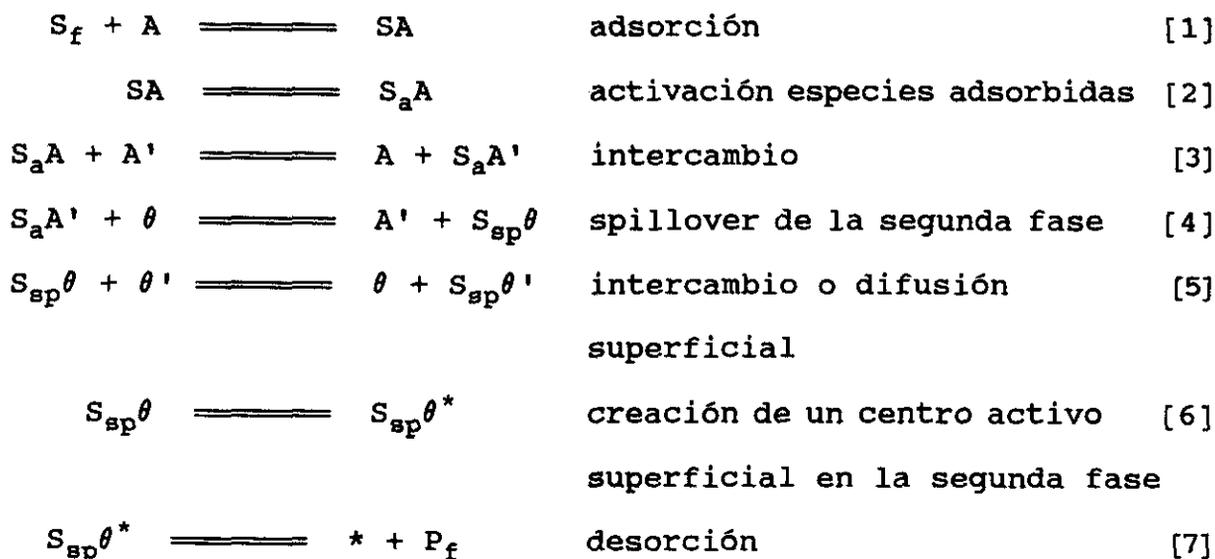
Una elevada adsorción de hidrógeno se ha registrado en

literatura a presión atmosférica (o presiones más bajas de hidrógeno) a temperaturas próximas a los 200 °C. Sin embargo, en muchos casos se ha descrito a temperatura ambiente e incluso a temperaturas menores (47).

Durante un simposio internacional reciente (51) se ha propuesto y aceptado la siguiente definición para el spillover:

"El spillover involucra el transporte de especies activas adsorbidas o formadas en una primera fase a otra fase en la que no se adsorben o no forman especies bajo las mismas condiciones. El resultado puede ser la reacción de estas especies en la segunda fase con otros gases adsorbidos y/o reaccionar con ellos, y/o activar la segunda fase".

El mecanismo del spillover consta pues de varias etapas:



donde  $S_f$  son las especies adsorbidas desde el fluido (líquido o gas); A y A' son los centros capaces de adsorber S;  $S_a$  especies adsorbidas activadas;  $S_{sp}$  especies spillover (normalmente equivalentes a  $S_a$ );  $\theta$  y  $\theta'$  son las fases capaces de adsorber S directamente;  $S_{sp}\theta^*$  y  $*$  son posibles centros activos o fases nuevas resultantes desde  $\theta$ ; y  $P_f$  es el producto posible de la creación de la nueva fase o centro activo.

El ejemplo más común de spillover es el hidrógeno adsorbido desde la fase gas sobre un metal (Pt, Pd, Ni etc.) donde se disocia en hidrógeno atómico ( $S_a A = H_{Pt}$ , etc.). El spillover ocurre si el hidrógeno atómico es capaz posteriormente de transportarse hacia el soporte ( $PtH + \theta \longrightarrow Pt + H_{sp}\theta$ , equivalente a la etapa 4)

El "spillover" de hidrógeno puede ser por si mismo sensible a la estructura (47), siendo por ello muy difícil de precisar experimentalmente cuando la estequiometría de adsorción es superior a la unidad. No obstante, cuando el porcentaje calculado de metal expuesto es superior a 100 no debe atribuirse automáticamente a este fenómeno, ya que puede deberse a otras causas tales como por ejemplo que la cantidad adsorbida sea función de la temperatura (52), lo cual debe asegurarse antes de interpretar los datos obtenidos.

Desde un punto de vista general, no cabe duda que una de las

mayores dificultades cuando se quiere utilizar la quimisorción como técnica de caracterización, es conocer previamente la estequiometría de quimisorción del gas adsorbido. La estequiometría de quimisorción,  $X_m$ , se define formalmente como el número medio de átomos metálicos superficiales asociados con cada molécula de gas adsorbido (4). En el caso del platino la estequiometría de adsorción es 2:1 para el hidrógeno y oxígeno, y 1,15 en el caso del monóxido de carbono.

En este trabajo se ha pretendido utilizar la adsorción de CO simplemente para comparar los resultados con los obtenidos por quimisorción de  $H_2$  y  $O_2$  y constatar realmente la influencia del método de preparación y de la interacción con el soporte en la estequiometría de la adsorción.

El objetivo perseguido al iniciar el trabajo era el de evaluar las técnicas de quimisorción al tratar fundamentalmente con catalizadores altamente dispersos dados los parámetros que pueden influir en este tipo de sistemas falseando los resultados. Para ello se decidió preparar una serie de catalizadores modelo en los que los soportes utilizados no influyeran, o lo hicieran de la misma manera, en la caracterización de los catalizadores finales; así, se seleccionaron soportes exentos de impurezas para que no pudieran dirigir ni la incorporación de fase activa ni la quimisorción posterior, constituyendo superficies completamente homogéneas en las que la fase activa estuviera uniformemente

distribuida, y fuera exclusivamente dependiente del método de preparación. La posible influencia de la porosidad, se pretendió obviar empleando materiales micronizados y monodispersos en los que la elevada superficie presentada era una consecuencia exclusiva del pequeño tamaño de partícula. Con la misma finalidad se seleccionó el método de incorporación de fase activa al soporte, produciéndola en condiciones tales -adsorción de la solución- que garantizaran su homogeneidad. Nuestra finalidad, por tanto, era preparar unos catalizadores altamente dispersos eliminando cualquier posibilidad de interferencia bien debida al soporte, bien inherente al método de preparación y estudiar finalmente si las técnicas físico-químicas de caracterización habituales eran aplicables, tratando de esclarecer de este modo las discrepancias existentes en bibliografía.

Por último los catalizadores obtenidos se probaron en dos reacciones test, hidrogenación de benceno y desproporción de ciclohexeno, con doble finalidad: una para estudiar la actividad de los catalizadores preparados y la otra, y más importante, para evaluar los resultados obtenidos por quimisorción.

## **II. Aparatos y Metodología**

## II.- APARATOS Y METODOLOGIA

### II.1 DIFRACCION DE RAYOS X

Los difractogramas para el estudio de las muestras se realizaron sobre muestras en polvo, utilizando un difractómetro PHILIPS PW 1710 provisto de un generador RIGAKU que trabaja a una tensión de 40 kW y una intensidad de haz de 40 mA, y de un goniómetro de ánodo giratorio, con posibilidad de barrido entre 3 y 140°, que puede registrar automáticamente hasta 45° la intensidad del pico más alto. El difractómetro está acoplado a una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención de un buen diagrama. Además está adaptado a un registrador PHILIPS modelo PM 8203 A que permite obtener los difractogramas directamente sobre papel milimetrado. La plumilla tiene posibilidad de movimiento manual o automático.

En todo momento se utilizó la radiación  $k\alpha$  del Cu, con una longitud de onda de 1,5418 Å. El barrido, entre 3 y 76°, se hizo a una velocidad de 2 grados por minuto.

## II.2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Los análisis termogravimétricos se han realizado en un equipo PERKIN-ELMER formado por una microbalanza TGS II, un controlador de temperaturas System 7/4 y una estación de datos PE 3600. El rango de temperaturas de trabajo permitido es de 25-1000 °C, las velocidades de calentamiento pueden variar entre 0,1 y 320 °C por minuto, y la cantidad de muestra puede oscilar entre 5 y 500 mg. La microbalanza dispone de un sistema de entrada de gases N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, aire, CO, NH<sub>3</sub> etc. en orden a realizar los análisis en atmósfera controlada.

El conjunto viene completado por un registro X-Y de PERKIN ELMER que, en conexión directa con la estación de datos, 3600 DS, permite el almacenamiento completo de los datos en pantalla. La sensibilidad es de 0,2 µg. y la pérdida de peso se da directamente en porcentaje del peso de muestra.

## II.3 ANALISIS QUIMICO

El contenido de platino en los catalizadores se determinó por diferencia entre el platino de la solución de la sal precursora, y el platino de la solución residual tras la adsorción por el soporte.

El análisis se efectuó en un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER modelo 3030, equipado con CRT. La ganancia, la corriente de lámpara de cátodo hueco y el procesamiento de señales y datos, son controlados automáticamente.

El modelo 3030 admite hasta ocho patrones, calibra automáticamente el cero y las concentraciones de calibración, incluyendo la corrección automática de curvatura, y se puede ajustar por una ecuación lineal de dos o tres coeficientes. Dispone además de un método estandar, para trabajar por adición, junto con un método de calibración de patrones de adición.

Para la calibración el ajuste se hizo mediante una ecuación de dos coeficientes, tomando un promedio de 10 lecturas con un tiempo de integración de 2 segundos. La determinación del platino se hizo en el modo absorción utilizando una lámpara CATODEON específica para el platino, una longitud de onda de 265,9 nm y una anchura de rendija de 0,7.

#### **II.4 MICROELECTROFORESIS**

Para la determinación del punto isoeléctrico de los soportes se utilizó la técnica de microelectroforesis. El método está basado en la medida directa de la velocidad de las partículas individuales del sólido, cuando éstas son sometidas a un

gradiente de potencial conocido (53). El equipo consiste en dos partes esenciales: la celda electroforética y un microscopio para poder seguir el movimiento de las partículas.

La celda electroforética es del tipo Northrop-Kunitz, según se muestra en la figura 1, con una base transparente, cuya sección transversal rectangular tiene unas dimensiones:

longitud ..... 31 mm  
anchura ..... 12 mm  
espesor ..... 0,59 mm

Los dos electrodos de platino (a) están insertados en el vidrio y se utilizan para medir la caída de potencial (V) a través del campo donde se desplazan las partículas. El potencial de trabajo se establece mediante un par de electrodos reversibles de zinc-sulfato de zinc (b) conectados a una fuente de voltaje constante HP 6515A DC, finalmente posee un sistema de tubos (c y d) y llaves para el llenado y limpieza de la celda y de los compartimentos de los electrodos. La celda fué suministrada por ARTHUR THOMAS Co. Pa, USA.

El microscopio utilizado para seguir el movimiento de las partículas es de la marca SHIMADZU 2235, con una platina móvil y una lámpara para iluminar el campo. Las medidas se realizaron a 1000 aumentos.



Las medidas de la velocidad electrocinética se hicieron a la altura del nivel de Smoluchowski, es decir a una distancia del 21,2% del espesor total de la celda desde su base. Esto es porque en dicho nivel la velocidad electroosmótica es nula y por tanto la velocidad observada es exclusivamente la velocidad electroforética ( $v_e$ ). El tiempo ( $t$ ) que tardan las partículas en recorrer una distancia conocida ( $n$ ) se mide con un cronómetro. Con estos datos, y con las constantes del equipo, se puede calcular la movilidad electroforética (velocidad por unidad de campo), expresada en unidades de  $\text{cm.s}^{-1} (\text{V.cm}^{-1})^{-1}$ , mediante la relación:

$$v_e = \frac{13 n 10^{-4}}{t} \frac{3,10}{V} = \frac{40,3 n}{10^4 t V}$$

a partir de estos datos se puede calcular el potencial  $Z$  ( $\zeta$ ) mediante la ecuación:

$$\zeta = 36 \cdot 10^4 \pi \frac{\eta}{D} v_e$$

donde  $\zeta$  está expresado en voltios, la viscosidad específica del líquido, referido al agua ( $\eta$ ) en poises, y la constante dieléctrica del medio, referida al aire ( $D$ ) es adimensional.

Esta técnica es apropiada para suspensiones muy diluidas y tamaños de partícula limitados por las posibilidades ópticas del microscopio, así como por las fuerzas de sedimentación; además requiere un movimiento en régimen laminar de las partículas para mantener el nivel estacionario de las lecturas.

Las condiciones en que se efectuaron las medidas fueron:

- suspensiones diluidas del 0,04% en peso
- diferencia de potencial entre los dos electrodos de Zn: 150 V
- diferencia de potencial medido entre los electrodos de Pt: 26 V
- electrolito:  $\text{NO}_3\text{K}$  0,1M
- los pH de trabajo se ajustaron con  $\text{HCl}$  0,1M y  $\text{NaOH}$  0,1M

## II.5 ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION DE NITROGENO

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se efectuaron en un DIGISORB 2500 acoplado a un computador PDP-8 de la firma MICROMERITICS.

El DIGISORB permite realizar de forma automática la determinación de superficies específicas por adsorción de nitrógeno, kriptón y otros gases no corrosivos, así como la

obtención de isotermas completas y análisis de datos para estudio de porosidad en el intervalo 20-600 Å de diámetro de poro.

Tiene capacidad para analizar sucesivamente tres muestras por fisisorción y dos por quimisorción, en condiciones preestablecidas mediante diálogo con la computadora PDP-8 que dirigirá automáticamente toda la operación. Esta se dará por terminada, si antes no ha habido ningún error en la adquisición de datos, cuando la última gráfica haya salido de la impresora correspondiente. Si el fallo se ha producido en algún componente del sistema, la operación será detenida, y no será reemprendida mientras el fallo, denunciado también por la propia computadora, no haya sido subsanado.

Los tratamientos térmicos que se pueden dar a las muestras varían desde la temperatura ambiente hasta los 400 °C. El sistema de control de temperatura consta de tres componentes básicos: un sistema de mantas calefactoras, alimentado a través de potenciómetros de todo o nada graduados en porcentaje de corriente de entrada, un termistor para detectar la temperatura y un circuito electrónico de control que activa las mantas calefactoras cuando el termistor indica una caída de temperatura. El termistor es un resistor con un coeficiente de temperatura negativo de 4,5 %/°C y a 25 °C una resistencia de 10.000 ohm ± 20 %.

El sistema de vacío está formado por la combinación de una

bomba rotatoria Edwards, cuya velocidad de bombeo es 21 l/min a  $10^{-4}$  mmHg y una bomba difusora de aceite que bombea a una velocidad de 22 l/s, con límite de presión superior a 0,1 mmHg, ayudada por una trampa de condensación a la temperatura del aire líquido. El conjunto permite alcanzar una presión de  $10^{-6}$  mmHg.

Las medidas de presión del gas en las múltiples vías de comunicación, y en los portamuestras, se realizan automáticamente por el computador de control, en un rango de 0,00016-1.000 mmHg. Las presiones son medidas por dos sensores de presión tipo capacitancia diferencial. Estos sensores consisten en diafragmas metálicos extendidos entre dos electrodos de referencia estacionarios. Las presiones diferenciales desvían los diafragmas, y la desviación es percibida como un cambio en la capacitancia electrónica. Las presiones en el rango de 0-10 mmHg se miden con la precisión del 0,3% de la lectura  $\pm 2 \times 10^{-3}$  mmHg; en el rango de 0-1000 mmHg la precisión es del 0,15% de la lectura  $\pm 0,1$  mmHg.

## II.6 QUIMISORCION

En la figura 2 se muestra un esquema del aparato volumétrico de adsorción, utilizado para efectuar quimisorción de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono. Se trata de un aparato volumétrico convencional fabricado en vidrio pyrex, y consta de cuatro partes fundamentales:

### a. Sistema de alto vacio

Constituido por una bomba rotatoria EDWARDS E2M2 (R) capaz de alcanzar un vacío de  $10^{-2}$  mmHg y una bomba difusora de aceite de silicona (M), con una trampa de condensación sumergida en nitrógeno líquido (A), para evitar la difusión de vapores hacia el interior del aparato; el vacío final que se alcanza, en régimen dinámico, es de  $10^{-6}$  mmHg. El sistema dispone de dos aparatos para la medida de presiones: un manómetro en "U" de mercurio (E), con una escala metálica provista de nonius, que permite realizar medidas con una precisión de  $10^{-1}$  mmHg y un manómetro McLeod (D), para la medida de presiones en la zona de  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  mmHg.

### b. Sistema de almacenamiento de gases

Los gases se hacen pasar a través de una línea auxiliar de vacío (P), provista de un borboteador de mercurio (N), para evitar sobrepresiones, y de una trampa (G), sumergida en nitrógeno líquido, para eliminar impurezas condensables en el hidrógeno y el helio y para purificar los gases de punto de ebullición más elevado por destilación fraccionada repetida. Los gases se almacenan en balones de cuatro litros de capacidad (L), separados del aparato mediante llaves sin grasa (de la firma J. YOUNG, Acton, Londres).

### c. Célula de medida

El volumen de la célula de medida consta de tres partes, la



primera, de 9,427 cc ( $V_c$ ), calibrada previamente por pesada con mercurio, se utiliza para dosificar la cantidad de gas, es decir, para fijar las presiones de gas con las que se va a trabajar; la segunda ( $V_t$ ) conecta el transductor de presión (TR) al cuerpo de la célula y la tercera, el volumen del reactor ( $V_R$ ) propiamente dicho, consiste en un tubo cilíndrico de vidrio pyrex de 12 mm de diámetro interno y de 2 cm de longitud donde se deposita la muestra a analizar. Estos volúmenes van unidos mediante tubo capilar de 2 mm de diámetro interno y llaves sin grasa. Como transductor de presión se utilizó un manómetro de capacitancias MKS-BARATRON 170-M-6A, de tipo absoluto. La unidad de medida cubre nueve intervalos de lectura entre  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  mmHg en secuencia 1:3:10. La cabeza medidora trabaja a temperatura constante (50 °C) y va provista de un dispositivo de calentamiento a 70 °C para acelerar la desgasificación de sus paredes metálicas de los gases previamente adsorbidos, principalmente oxígeno y agua provenientes de isoterms y sinterizaciones anteriores, que pudieran introducir errores en el transcurso de las medidas a las presiones más bajas. Lleva acoplada una unidad (tipo "offset") de compensación con la que se puede compensar electrónicamente la totalidad de la señal de salida, mediante diales adecuados y que permite realizar las medidas con una precisión de  $10^{-2}$  mmHg.

#### d. Control y medida de temperaturas

Para la realización de los tratamientos térmicos a tempera-

turas superiores a la ambiente, se utilizó un horno consistente en un tubo de vidrio pyrex, en cuyo exterior se dispuso un arrollamiento de cinta de Khantal; como aislante se utilizó amianto. La alimentación se realizó mediante un estabilizador de tensión WBH-MODELO AT 1502, sistema que permite mantener temperaturas entre la ambiente y 550 °C durante largos períodos de tiempo, con una precisión de  $\pm 1$  °C. Para la medida de temperaturas se utilizó un termopar de chromel-alumel, cuya soldadura caliente se coloca a la altura de la muestra por la parte externa del reactor. Para la realización de las lecturas se utilizó un milivoltímetro digital ANALOGIC OA 7522 de cuatro dígitos, que se contrasta periódicamente con un potenciómetro.

### **II.6.1 Determinación de una isoterma**

Una cantidad pesada ( $\approx 500$  mg) del catalizador bajo estudio se introduce en el reactor y se suelda al aparato volumétrico. A continuación se somete la muestra a un tratamiento de desgaseificación a temperatura ambiente durante 16 horas seguido de una reducción, en condiciones suaves, a 150 °C y 100 mmHg de hidrógeno. En estas condiciones se elimina la oxidación que la fase metálica haya podido sufrir en contacto con el aire. Posteriormente se desgaseifica la muestra durante 16 horas en un vacío de  $10^{-6}$  mmHg y a la temperatura de reducción (200, 300 ó 400 °C) de cada catalizador. Este tratamiento ha sido tomado como estándar para todas las muestras estudiadas, catalizadores y soportes.

Dichas condiciones se seleccionaron con el fin de preservar la dispersión de la fase metálica lo mejor posible y evitar problemas de sinterización según se apunta en el capítulo V.

Las isotermas se realizaron a temperatura ambiente siguiendo un procedimiento convencional de volumetría gaseosa, con la introducción de cantidades medidas de gas, empleando un volumen de transductor  $V_t$  a una presión inicial  $P_{in}$ , que se expande después al volumen de transductor más el volumen de reactor  $V_t+V_R$  hasta alcanzar el equilibrio,  $P_{eqn}$ . Se continua efectuando admisiones sucesivas de gas hasta presiones de equilibrio próximas a 300 mmHg. La adsorción de los gases fué rápida, aunque como precaución, se mantuvieron tiempos de equilibrio de 60 minutos.

Las cantidades adsorbidas de gas se calcularon mediante un balance de materias expresado por

$$N_n = \frac{N_A}{R T M} [V_t (P_{in} - P_{eqn}) - V_R (P_{eqn} - P_{eqn-1})]$$

siendo

$N_n$  : moléculas adsorbidas en la admisión de gas nº n.

$N_A$  : número de Avogadro =  $6,023 \times 10^{23}$  moléculas/mol.

$V_t$  : volumen de transductor.

$V_R$  : volumen aparente de reactor a la temperatura de trabajo.

- $P_{in}$  : presión inicial del gas en la admisión nº n.  
 $P_{eqn}$  : presión de equilibrio del gas en la admisión nº n.  
 $P_{eqn-1}$ : presión de equilibrio del gas en la admisión nº n-1.  
 $R$  : constante de los gases =  $0,082 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .  
 $T$  : temperatura de trabajo (K).  
 $M$  : peso de catalizador.

El cálculo de los volúmenes muertos del aparato, así como el volumen de reactor se hizo mediante isotermas y expansiones de helio.

Tanto los cálculos de las cantidades adsorbidas como los de dispersión, superficie metálica y tamaño de cristal se hicieron utilizando un programa de ordenador (54) que permite corregir las cantidades adsorbidas con la diferencia de temperatura existente entre el reactor y el transductor, así como los diferentes incrementos de volumen al abrir y/o cerrar las llaves de teflón.

El valor de la monocapa se define como el número de moléculas de gas adsorbidas sobre el metal formando una única capa y se determina por extrapolación a presión cero de la parte recta de la isoterma (4). El número de átomos metálicos superficiales se determina a partir del valor de la monocapa, suponiendo que se cumpla un mecanismo de adsorción gas-metal con una estequiometría definida. La estequiometría se ha definido como el número de moléculas adsorbidas por átomo metálico, y en

principio y siguiendo criterios universalmente aceptados se ha tomado para el hidrógeno y oxígeno 0,5, y para el monóxido de carbono 1,15.

El número de átomos metálicos superficiales,  $N_{Mes}$ , se calcula como la relación entre el valor de la monocapa,  $V_M$ , y la estequiometría de la adsorción,  $E$ . La superficie metálica,  $S_{Me}$ , se calcula multiplicando el número de átomos metálicos superficiales por la superficie equivalente de un átomo metálico,  $\sigma$ , que para el platino es  $8,9 \text{ \AA}^2$ , mediante la expresión:

$$S_{Me} = \frac{V_M \sigma}{E} = N_{Mes} \sigma$$

El número total de átomos metálicos por gramo de catalizador es igual a:

$$N_{Met} = \frac{N_A \%Me}{PA 100}$$

siendo  $PA$  el peso atómico del platino,  $195,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , y  $\%Me$  el contenido porcentual de metal en la muestra.

La dispersión metálica de catalizadores,  $D$ , se define como:

$$D = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos metálicos superficiales}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos metálicos totales}} = \frac{N_{\text{Mes}}}{N_{\text{Met}}}$$

En catalizadores con tamaño de cristal elevado el número de átomos superficiales frente al de la masa total es pequeño y la dispersión es baja. Por el contrario, si el tamaño de cristal es pequeño el número de átomos superficiales frente al total es mayor, y la dispersión tiende a la unidad.

Una vez conocida la superficie metálica, es posible calcular el tamaño de las partículas metálicas, aceptando que éstas poseen una forma geométrica determinada. En el presente trabajo se ha considerado que los cristalitos son cubos de arista  $d$ , en el cual siguiendo los criterios de Anderson y Boudart (4,55), existen sólo cinco caras disponibles para la adsorción, perdiéndose la sexta por estar en contacto con el soporte. Conforme a este modelo el tamaño de cristal se calcula a partir de la relación volumen/superficie según la expresión:

$$\frac{V}{S} = \frac{d^3}{5 d^2} = \frac{d}{5}$$

despejando  $d$  y sustituyendo  $V$  y  $S$  por sus valores correspondientes, se obtiene la siguiente ecuación:

$$d = \frac{5 \text{ PA}}{D N_A \sigma \rho}$$

donde todas las variables se han definido anteriormente, excepto  $\rho$ , que es la densidad del metal, siendo para el platino 21,45 g/cm<sup>3</sup>.

## II.7 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (MET)

Para el estudio de la dispersión y tamaño de los cristalitas de platino se utilizó un microscopio electrónico PHILIPS 300, con un poder de resolución de 3,4 Å, lo que supone la posibilidad de fotografiar partículas por encima de unas tres veces este valor. Sistemáticamente se utilizó una cámara de anticontaminación de la muestra por hidrocarburos residuales de la columna, que el haz de electrones fija sobre la misma en las observaciones prolongadas. El instrumento trabajó bajo una tensión aceleradora de 100 kV y una intensidad de haz de 10-20 μA. Se utilizaron desde 100.000 a 300.000 aumentos. En general las observaciones se realizaron en campo claro, es decir, utilizando la imagen directa que el microscopio electrónico forma con el haz principal que atraviesa la muestra. En los catalizadores soportados sobre sílice y alúmina también se utilizó la técnica de campo oscuro, en la cual la imagen se forma utilizando un haz (o haces) difractado de la especie cristalina, haciéndolo pasar a través de la

apertura del objetivo al girar la muestra con respecto al eje del microscopio. La identidad del haz difractado que se utiliza para formar la imagen en campo oscuro es, en principio, identificable con la banda de difracción del haz seleccionado (56).

Para la preparación de las muestras se siguió el método directo, usando como portamuestras una rejilla de cobre recubierta de una fina película de carbón que sirve de soporte a la muestra. El método consiste en moler el material cuidadosamente en un mórtero de ágata para evitar calentamientos locales y desplazamiento de partículas soportadas. Se forma luego una suspensión en un líquido inerte adecuado (en este caso agua), se dispersa con ultrasonidos (1-3 MHz durante cinco minutos) y se deja decantar, depositándose una gota del líquido sobrenadante sobre la rejilla, dejándose secar posteriormente.

### **II.7.1 Distribución de tamaños. Histogramas**

Para contar las partículas metálicas de las fotografías de microscopía electrónica de transmisión, se empleó una lupa 3404 POLARON, que permite apreciar décimas de milímetro, mediante una escala graduada. La representación gráfica de distribución de tamaños de partícula del metal soportado se suele hacer en la forma de histograma: en abscisas se pone el tamaño de partícula dividido en intervalos, y en ordenadas el número de partículas

contadas en cada intervalo. Normalmente se toman intervalos iguales de 5 a 10 Å . Una vez terminada la operación de conteo es conveniente transformar el histograma obtenido en un histograma porcentual (57), con lo que con una simple mirada basta para dar una idea cuantitativa del peso relativo de las diferentes fracciones, además del diámetro más frecuente (moda).

## II.8 SISTEMA DE REACCION

Como reacciones test para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores, se eligieron la hidrogenación de benceno y la desproporción de ciclohexeno.

En la figura 3 se muestra un esquema del sistema de reacción. El reactor utilizado fué un reactor de lecho fijo, y se operó a presión atmosférica en régimen diferencial. El reactivo líquido, benceno o ciclohexeno, se alimentó mediante una jeringa impulsada por una bomba dosificadora al precalentador donde se vaporiza y se mezcla con el hidrógeno, en el caso de la hidrogenación de benceno, o con helio en el caso de la desproporción de ciclohexeno. A continuación, la mezcla reactante pasa a través del lecho catalítico. Los productos de reacción se inyectaban automáticamente a un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, para ser analizados.

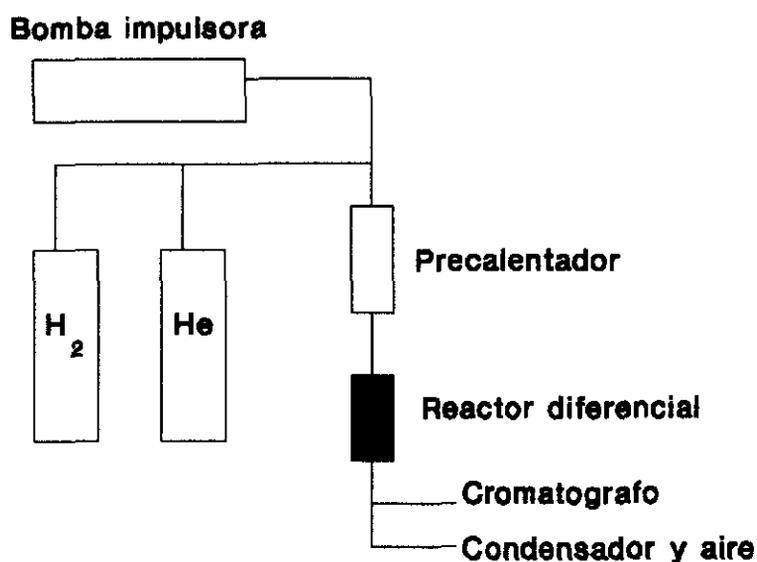


Figura 3. Sistema de reacción

La cantidad de catalizador utilizada en los experimentos varió entre 30 y 500 mg, dependiendo de la carga metálica total y de la actividad observada. El catalizador se mezclaba con aproximadamente 1 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  para que la altura del lecho fuera constante en todos los ensayos. El catalizador se situaba en un reactor tubular de vidrio de 2 cm de diámetro. El lecho catalítico se soportaba sobre bolitas de vidrio pyrex, situando el termopar en el centro del lecho. El reactor estaba acoplado a un precalentador, cuya temperatura oscilaba entre 140-150 °C, para vaporizar el reactivo antes de llegar al lecho catalítico, donde se mezclaba con el gas correspondiente, hidrógeno o helio según la reacción a estudiar. Los productos formados en la reacción se

inyectaban automáticamente en un cromatógrafo de gases, con detector de ionización de llama, modelo HP 5890A GC, unido a un ordenador Analog Devices, Macsym 150/200 Workstation. La temperatura del bloque de inyección en el cromatógrafo era de 120 °C, y la del horno 90 °C. Como gas portador se utilizó helio y el tiempo de análisis fué de 360 s.

El benceno y el ciclohexeno se purificaron antes de ser utilizados en reacción. Para ello se puso en un borboteador con bolitas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  haciéndose pasar posteriormente una corriente de nitrógeno a fin de que el agua y los peróxidos quedaran retenidos en la alúmina.

Las condiciones utilizadas en la reacción de hidrogenación de benceno fueron:

flujo de benceno:	6 cc/min STP
flujo de hidrógeno:	140 cc/min
relación $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ :	23
temperatura inicial:	60 °C
temperatura final:	140 °C
velocidad de calentamiento:	2 °C/min

Las condiciones utilizadas en la desproporcionación de ciclohexeno fueron:

flujo de ciclohexeno:	13 cc/min STP
flujo de helio:	280 cc/min
relación He/C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> :	21
temperatura inicial:	60 °C
temperatura final:	140 °C
velocidad de calentamiento:	2 °C/min

### Experimental

Después de reducir el catalizador en el propio reactor, éste se enfriaba hasta 60 °C en atmósfera de hidrógeno en el caso de la hidrogenación de benceno. En la desproporcionación de ciclohexeno se enfriaba hasta 100 °C y en ese momento se cambiaba el H<sub>2</sub> por He y se seguía enfriando hasta alcanzar los 60 °C. En ambas reacciones, una vez estabilizada la temperatura inicial se empezaba a alimentar benceno, o el ciclohexeno, mezclado con la corriente de hidrógeno, o de helio. Después de estabilizar el lecho catalítico durante cinco minutos, se inyectaba muestra en el cromatógrafo, y se aumentaba la temperatura aproximadamente 10 °C, dejando estabilizar nuevamente. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar la temperatura máxima de reacción, 140 °C. A continuación se fué enfriando el reactor, a la misma velocidad utilizada en el calentamiento, repitiendo el proceso a la inversa. De este modo se puede hacer una estimación tanto de la conversión alcanzada, como de la desactivación del catalizador, aunque en ambos casos es muy pequeña.

### **III. Materiales y Reactivos**

### **III.- MATERIALES Y REACTIVOS**

#### **III.1 SOPORTES**

Los soportes empleados en la preparación de los catalizadores fueron: sílice Aerosil 200, Alúmina C y óxido de titanio P25 (anatasa), suministrados por Degussa. Todos ellos son materiales microesféricos preparados por hidrólisis a alta temperatura en llama de hidrógeno-aire, a partir de los precursores adecuados.

Los tres presentan una elevada pureza química y son sistemas no porosos compuestos por partículas esféricas, lo que hace de ellos unos materiales muy adecuados para su utilización como soportes en la preparación de catalizadores modelo.

Las propiedades de los soportes se recogen en la tabla 1. A partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, figuras 4 a 6, se pudo comprobar la no existencia de porosidad en los tres materiales.

Se hizo también difracción de rayos X de los soportes para comprobar su grado de cristalinidad. En la sílice no se observó ningún plano de reflexión definido, como cabía esperar de un sólido amorfo. En la alúmina se pudo apreciar un pequeño grado

de cristalinidad, y en el óxido de titanio el difractograma corresponde a un compuesto cristalino. Esto fué corroborado por microscopía electrónica de transmisión aplicando la técnica de campo oscuro.

Tabla 1.- Propiedades de los soportes

Propiedad	Aerosil 200	Alúmina C	Titanio P25
$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	200	100	50
Tamaño partícula, nm	12	20	30
Punto isoeléctrico	2	9	6

### III.2 REACTIVOS Y GASES

En la preparación de los catalizadores se utilizó como sal de partida ácido hexacloroplatínico con un contenido aproximado del 40,9% en peso de platino, suministrado por la casa Engelhard.

El amoníaco utilizado para preparar el complejo aminado de platino fué de la casa Riedel de Haen, reactivo para análisis.

Los gases utilizados en las diferentes etapas de la experimentación fueron suministrados por la Sociedad Española del Oxígeno. Se utilizó nitrógeno N49 para fisisorción; acetileno N25 para espectroscopía de absorción atómica; helio N48, hidrógeno

N48, oxígeno N48 y monóxido de carbono N37 para las medidas de quimisorción. Antes de almacenar los gases en los balones del equipo de quimisorción se purificaron mediante sucesivos ciclos de condensación-destilación a la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K. Para ello se utilizó un tubo condensador unido al aparato, con su propia llave de vacío. La idea es condensar el gas en él, reduciendo al mínimo posible la fase gas, que es donde se encuentran las posibles impurezas. Las colas de las sucesivas destilaciones se desprecian, cortándose la destilación cuando aún está muy fría la zona.

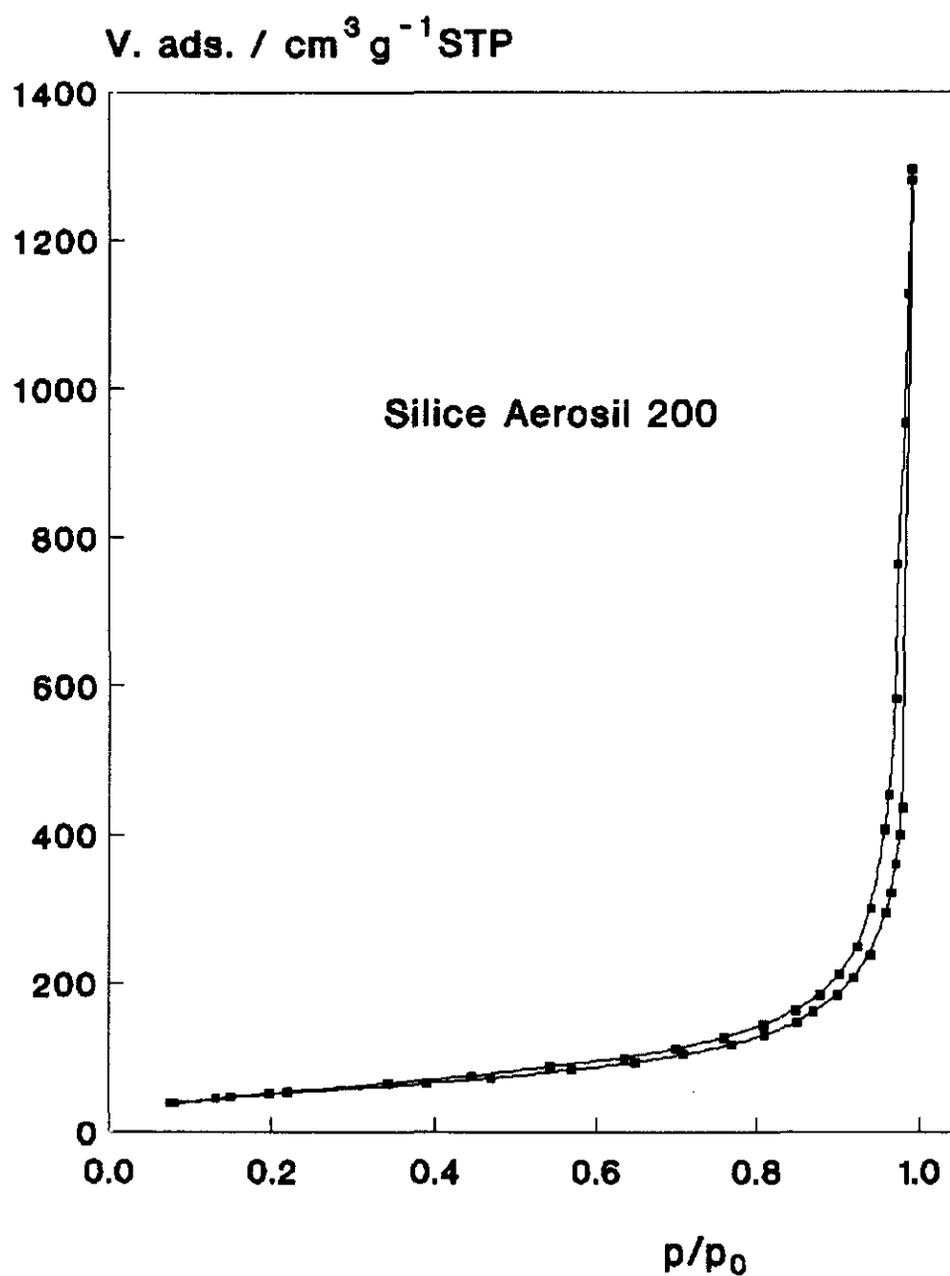


Figura 4. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno

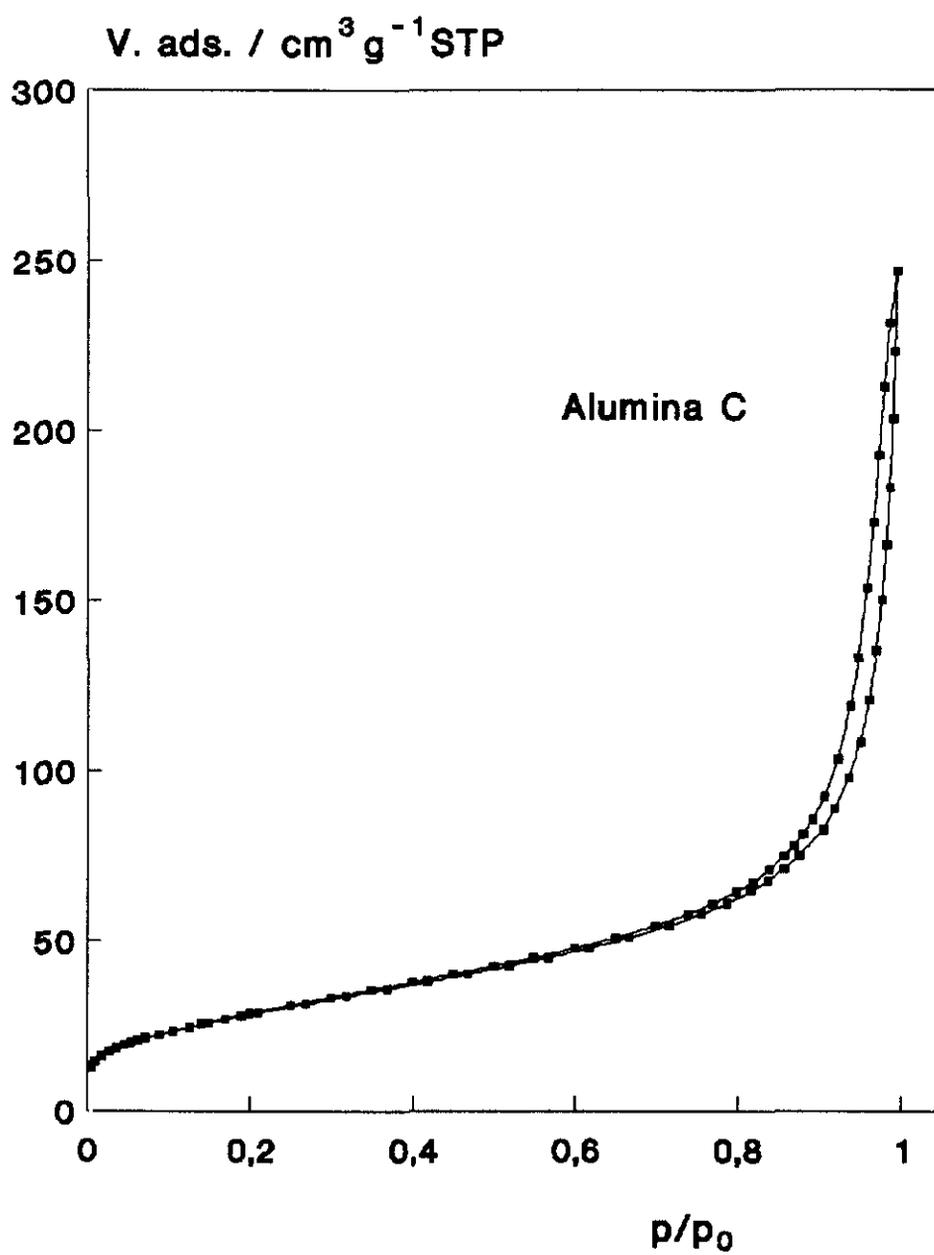


Figura 5. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno

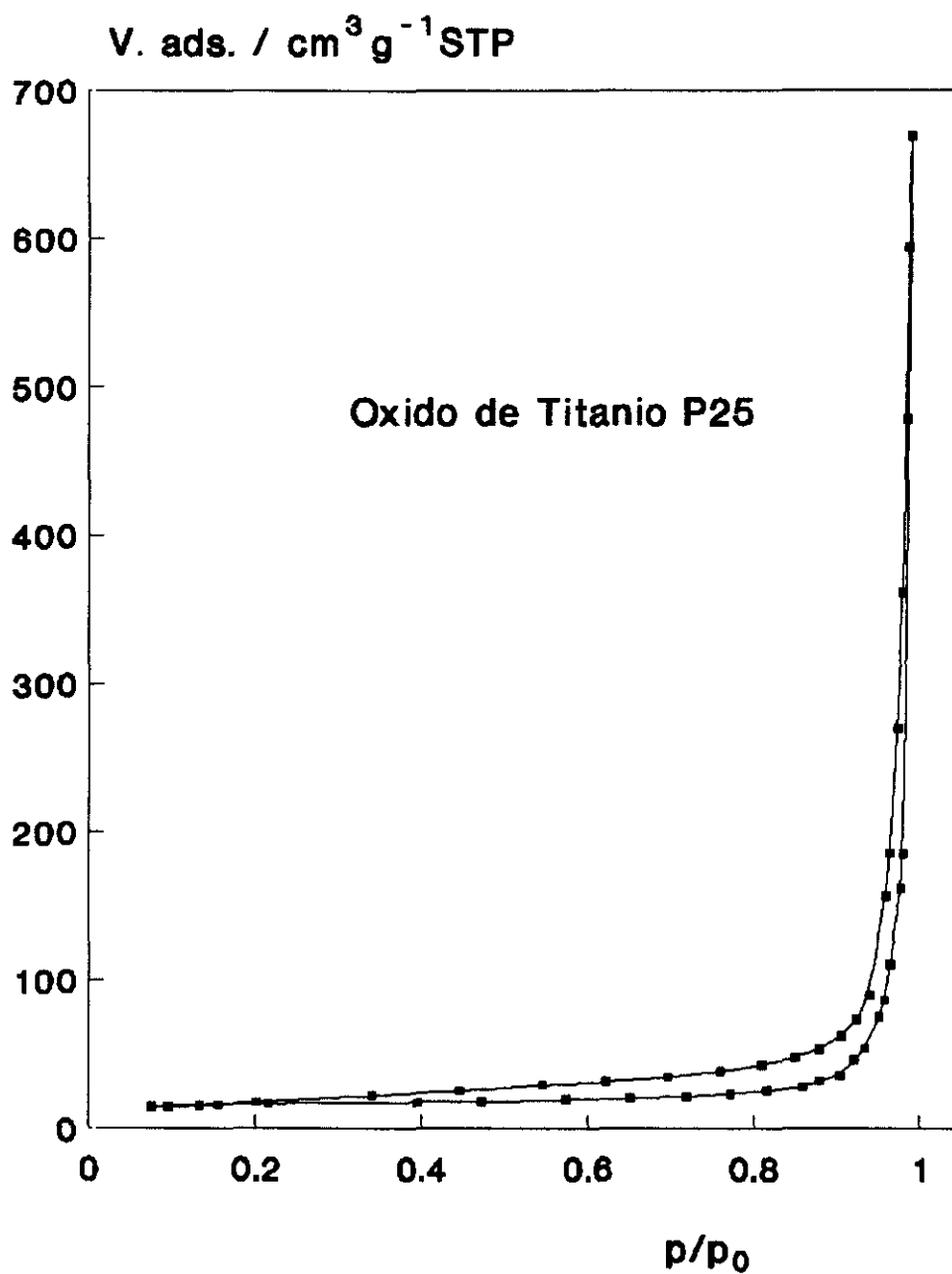


Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno

## **IV. Precursores**

## **IV.- PRECURSORES**

### **IV.1 INTRODUCCION**

La búsqueda de nuevos catalizadores incluyendo componentes metálicos y promotores ha creado la necesidad de desarrollar nuevos métodos de preparación que permitan controlar la dispersión de la fase activa sobre un soporte. Esto es importante puesto que en general las propiedades de un catalizador, y su actividad en particular según se verá más adelante, están en estrecha relación con la dispersión de los elementos activos.

Los catalizadores industriales se han venido preparando tradicionalmente siguiendo unas vías establecidas según unos conocimientos empíricos, ignorando cómo las condiciones de preparación afectan a las propiedades y comportamiento del catalizador resultante. Son muchos los conocimientos que se tienen del comportamiento del catalizador una vez preparado, pero sin embargo se ha prestado muy poca atención al estudio de cómo cada una de las fases del proceso de preparación afecta al comportamiento del catalizador final, aún cuando éste debiera ser el primer factor a tener en cuenta por ser el paso inicial. Afortunadamente en literatura reciente van apareciendo trabajos sobre la influencia que cada uno de los parámetros, componentes

del conjunto del método de preparación, tienen en el catalizador resultante. En este sentido es importante mencionar el estudio que Cardew y colaboradores (58) han hecho sobre catalizadores de níquel soportado sobre sílice, para obtener alto grado de dispersión y de reducción. El método empleado para la preparación fué el de precipitación, y los parámetros que variaron sistemáticamente para estudiar la influencia de cada uno de ellos, fueron: 1) concentración de  $\text{Ni}^{2+}$ , 2) pH del medio, 3) temperatura y 4) velocidad de agitación; además estudiaron cómo influía la temperatura de secado, utilizando 20 y 80 °C, y el efecto del lavado adicional con etanol como paso anterior a la etapa de secado.

Blackmond y Ko (59) prepararon catalizadores de  $\text{Ni/SiO}_2$  utilizando diferentes métodos, incluyendo impregnación y precipitación, llegando a la conclusión de que el método de preparación afecta a las propiedades del catalizador a través de cuatro vías diferentes: 1) el tipo de precursor metálico depositado en el soporte; 2) la descomposición/reducción que conduce al precursor metálico al estado de metal; 3) el grado de interacción metal/soporte resultante del método de preparación y pretratamiento; y 4) las características del catalizador final incluyendo tamaño de cristal y distribución.

Richard y Gallezot (60) prepararon catalizadores de platino soportado sobre carbón y carbón grafitizado utilizando técnicas de preparación que involucraban al mismo tiempo la funcionaliza-

ción del soporte y el método de intercambio iónico. Concluyen que la preparación implica necesariamente las siguientes etapas: 1) una funcionalización de los soportes creando centros de intercambio para los cationes y centros de anclaje para el precursor y para la partícula metálica final mediante el uso de agentes fuertemente oxidantes como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NaOCl}$ ; 2) un intercambio iónico que introduzca al precursor metálico sólo en los centros de anclaje. De los tres agentes oxidantes el mejor, es decir el que produjo mayor número de grupos funcionales, fué el ácido nítrico, seguido del hipoclorito y por último el peróxido de hidrógeno.

Con respecto al intercambio iónico estudiaron tres parámetros que podrían afectar a la eficacia del intercambio: a) la cantidad de platino incorporada al carbón con lo que comprueban que la capacidad de adsorción de platino está dirigida por los centros activos disponibles en el soporte, b) el efecto de las concentraciones de la sal de platino y c) el medio en que se realiza el intercambio, donde un efecto competitivo entre iones produce una mayor dispersión de la fase activa. En estas condiciones obtienen catalizadores finales homogéneos y altamente dispersos con un rango de tamaños entre 0,8 y 1,8 nm. Según los autores, los catalizadores resultaron tener una buena selectividad en reacciones de hidrogenación, pero no aportan ningún dato a este respecto.

Liu (61) también se ha acercado al tema intentando hacer un estudio con objeto de establecer las bases científicas para la preparación de catalizadores metálicos soportados, estudiando al mismo tiempo cómo las diferentes técnicas de preparación afectan al comportamiento de los catalizadores. El sistema seleccionado fué  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando diferentes métodos de preparación tales como impregnación con una solución acuosa de nitrato de cobalto, precipitación a pH controlado, evaporación deposición y descomposición del  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  sobre alúmina dehidroxilada en ciclohexano a reflujo. La selectividad de estas series de catalizadores fué probada en la síntesis de Fischer-Tropsch observando que dependiendo de la carga metálica y del método de preparación los resultados obtenidos eran diferentes. Así, para catalizadores preparados por el mismo método pero con diferente carga metálica, la longitud de las cadenas de hidrocarburo aumentaba linealmente con tamaños crecientes de cristal. Además, en contraste con los catalizadores preparados por el mismo método pero con diferentes cargas metálicas, los tamaños de partícula tienen un efecto opuesto en la selectividad de los catalizadores preparados con la misma carga pero por diferentes métodos, lo cual puede explicarse por las diferencias existentes en las distribuciones relativas de los diferentes estados de adsorción (62).

De los trabajos expuestos anteriormente, así como de la propia experiencia de nuestros laboratorios (11,28) se llega a la conclusión de que utilizando métodos de preparación adecuados

es posible conseguir catalizadores cuyas propiedades tales como estabilidad térmica, resistencia mecánica, actividad catalítica, selectividad etc. sean las requeridas para cada proceso específico.

La preparación de catalizadores metálicos soportados se realiza en varias etapas y, citando textualmente a Delmon (63) "los sólidos guardan memoria de como han sido preparados. O dicho de otra forma el modo en que sucede cada transformación afecta a las etapas posteriores".

Las etapas en que puede descomponerse el proceso de preparación son:

- incorporación de fase activa
- secado
- calcinación
- activación

La incorporación de fase activa en fase líquida (64) puede hacerse de varias formas:

- adsorción
- impregnación y secado
- precipitación
- evaporación/condensación
- descomposición fotosintética, etc.

La adsorción se realiza desde el seno de un líquido. Dado que requiere una interacción con la superficie del sólido, las cargas metálicas que pueden alcanzarse con este método están muy limitadas y generalmente no se llega a alcanzar multicapas. El método sería bueno para producir catalizadores en los que la fase activa tuviera una elevada actividad específica y fueran necesarias sólo bajas cargas (< 5%) de metal para conseguir el efecto catalítico deseado. La distribución del metal depende de la mayor o menor densidad de centros activos que posea el soporte, el cual puede modificarse con el pH de la solución de partida que contenga al precursor metálico. Si la carga metálica a incorporar es baja y los centros activos superficiales son muchos se puede producir una distribución no homogénea del precursor, que deberá ser subsanada por ejemplo añadiendo otros iones a la solución que no posean fase activa, pero que sin embargo sí compitan con ella por los centros de adsorción.

La impregnación y posterior secado se utiliza para obtener catalizadores con altas cargas metálicas o bien cuando los soportes empleados no adsorben fácilmente los precursores metálicos. El método, especialmente adecuado para soportes porosos, está basado en la ruptura de la solución del precursor en pequeños elementos dentro de los poros del soporte a medida que se va evaporando gradualmente el solvente (65) y subsiguiente cristalización del soluto y final deposición al alcanzar la sobresaturación. Esta deposición permite obtener partículas

metálicas pequeñas. Cuando se utilizan soportes previamente conformados, como por ejemplo pastillas, se utiliza el método de impregnación por humedad incipiente en el que el volumen de líquido utilizado es el mismo que el volumen de poro del soporte. Si el soporte está en polvo se puede utilizar un volumen mayor (64) para que se pueda ocupar asimismo el espacio intersticial entre partículas. Normalmente la impregnación y secado origina una amplia distribución de tamaños de cristal en la que el límite vendrá marcado por el radio de poro correspondiente. Si la impregnación se hace en condiciones tales que el precursor metálico no se fije en la superficie del soporte, el precursor se depositará como resultado de un proceso de cristalización, precipitación o descomposición durante la etapa de secado (1). El tamaño de los cristalitos dependerá de un gran número de parámetros tales como textura del soporte, solubilidad del precursor o velocidad de secado. En estas condiciones es casi imposible obtener cristalitos metálicos con tamaños inferiores a los 50 Å.

El tercer método utilizado para la incorporación de la fase activa es el de precipitación. Al añadir un agente precipitante a una suspensión del soporte en una solución del precursor, se puede producir una precipitación sobre la superficie cuya naturaleza y tamaño dependerá fundamentalmente del producto de solubilidad del precursor y consecuentemente de la distribución de reactantes en el seno de la disolución; suponiendo que empiece

a producirse en un punto, la disminución de concentraciones correspondiente puede producir otra especie, o cuando menos otro tamaño cristalino. Por tanto se requiere fundamentalmente homogeneización y temperatura adecuada. En este caso también juegan un papel importante la germinación y el crecimiento de cristales puesto que las cargas superficiales del sólido, o los fenómenos de la doble capa pueden afectar la solubilidad del precipitado producido. También en este caso es importante tener en cuenta los fenómenos de adsorción desde el aspecto de la insaturación superficial, puesto que puede influir en el desarrollo de la fase cristalina. Por tanto este método, utilizado de forma no controlada, puede también conducir a la obtención de resultados poco aceptables.

#### **IV.2 ADSORCION EN DISOLUCION**

Un sólido en contacto con una solución acuosa podría adquirir una cierta densidad de carga en su superficie (66) que produce una diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y la solución que le rodea. Como el sistema debe ser eléctricamente neutro, la carga superficial deberá ser compensada por otra igual y de signo contrario en la fase líquida. Debido a la atracción culómbica, los iones correspondientes tenderán a concentrarse alrededor de la superficie del sólido hasta formar una monocapa, si la concentración de iones así lo permite,

mientras que los contraiones con la misma carga que la de la superficie serán repelidos. Esta diferencia de potencial que se crea en la doble capa es la responsable de una serie de propiedades electroquímicas que determinan la estabilidad de dispersiones coloidales, flujo y presión osmótica, capacidad de adsorción de sólidos, capacidad de intercambio, etc.

La formación de la doble capa requiere que la superficie del sólido esté eléctricamente cargada. Sennett y Olivier (67) afirman que son tres los mecanismos por los que se puede desarrollar esta carga:

- Los defectos y/o sustituciones en los sólidos pueden originar una carga neta compensada por una carga iónica equivalente en la superficie. En contacto con agua, estos iones se disocian para formar los contraiones de la doble capa. Este efecto es especialmente importante en materiales intercambiadores de iones como zeolitas o montmorillonitas (68-71).
  
- Cuando un sólido iónico soluble se pone en contacto con una solución acuosa se establece un equilibrio entre los iones existentes en la superficie del sólido cristalino y los iones que han pasado a la solución. El potencial eléctrico desarrollado en la doble capa está determinado por el producto de solubilidad del sólido.

- El tercer mecanismo por el que se puede generar carga superficial, es la adsorción específica de iones de una solución. Dichos iones pueden adsorberse fuertemente formando complejos superficiales. La adsorción se puede facilitar por formación de puentes de hidrógeno o por fuerzas de van der Waals, especialmente importantes en el caso de adsorción de moléculas orgánicas. El mecanismo de adsorción es a menudo un factor implicado en otros mecanismos, lo cual puede causar importantes errores en la medida de la carga superficial de óxidos cuando no se han liberado adecuadamente los iones retenidos durante la preparación (72,73).

En general un parámetro importante que se utiliza para describir la doble capa es el punto cero de carga (PZC) o el punto isoeléctrico (PIE).

El punto cero de carga se define como el valor de pH en el que todos los iones, o especies cargadas, superficiales están neutralizados, siendo la carga neta cero. Si para compensar la carga se produce la adsorción específica de otros iones diferentes a  $H^+$  u  $OH^-$ , en ese caso se habla de punto isoeléctrico:  $\sum m_i c_i = 0$ .

Brunelle (1) relaciona por primera vez el anclaje de los precursores metálicos al soporte con los fenómenos que se

presentan en la interfase sólido/líquido como consecuencia de la polarización superficial de los sólidos soportes frente a pH cambiante. En este sentido, Brunelle afirma que los tres parámetros más importantes que regulan el fenómeno de la adsorción son: el punto isoeléctrico del soporte, el pH de la solución acuosa y la naturaleza del complejo metálico. Por ello, haciendo uso de principios tan elementales como son la polarización superficial de un sólido en función del pH y la adsorción de iones complejos por atracción electrostática, se pueden controlar los parámetros termodinámicos más importantes que regulan el fenómeno de la adsorción, y con ello establecer las bases para la preparación de catalizadores altamente dispersos.

Cuando una partícula sólida se pone en suspensión en una disolución acuosa tiende a polarizarse y a cargarse eléctricamente. Si el pH del medio es inferior al del punto isoeléctrico del sólido, las partículas se cargarán positivamente y para compensar dicha carga adsorberán iones de signo contrario, es decir aniones. Del mismo modo cuando el pH de la solución sea superior al del punto isoeléctrico de las partículas, éstas se cargarán negativamente actuando como macroaniones y compensando su carga con la adsorción de complejos catiónicos. En la figura 7 se representa esquemáticamente esta situación.

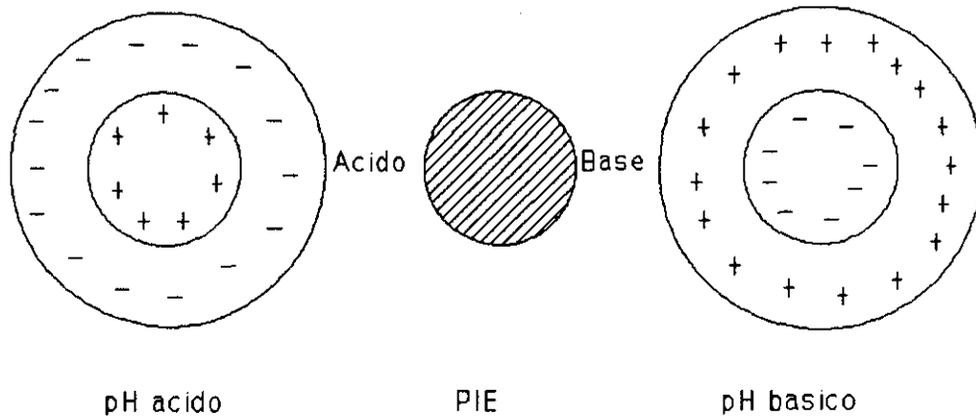


Figura 7

Entre estos dos casos límites existe un valor de pH para el cual la partícula es eléctricamente neutra; ese valor de pH se corresponde con el punto cero de carga o punto isoeléctrico.

Cuando el óxido actúa como macroión a pH por encima del PIE, adsorbe los cationes en solución formando pares superficie-ion y dejando libre el contraion correspondiente. Por otra parte, los metales en general, y los de transición en particular, en solución acuosa están acomplejados por agua y/u otras moléculas presentes en la solución formando su esfera de coordinación y dando distintas especies coordinadas en función de su naturaleza y del pH del medio.

En la adsorción toman parte importante ambos efectos según se ha señalado anteriormente. Así, utilizando el pH para controlar la carga superficial de las partículas del sólido (74)

la superficie del óxido puede cargarse negativa o positivamente en mayor o menor grado, y adsorber cationes o aniones respectivamente en función de dicha carga. Durante el proceso de adsorción se forman pares iónicos superficiales y la superficie del óxido actúa como contraión.

A diferencia de lo que ocurre con los metales depositados por impregnación que tienen una movilidad sobre la superficie similar a la que tienen en solución originando por migración bajas dispersiones a lo largo de los tratamientos térmicos, los metales incorporados por cambio catiónico (o aniónico) quedan inmovilizados por la formación del par iónico metal-soporte y estabilizados por el tratamiento térmico posterior dando lugar a especies aisladas y estables (3).

El sólido ejerce además sobre las moléculas de agua circundantes una acción muy importante que se transmite, debilitándose a lo largo de 8-10 capas (75) inmovilizándola parcialmente y dando origen a un cierto vidrio líquido en el que pueden quedar atrapados los cationes coordinados produciéndose una adsorción inespecífica. Este efecto se intensifica en el interior de poros por superposición de los campos de fuerza de paredes enfrentadas aumentando la posibilidad de este tipo de adsorción (76) y contribuyendo, como en el caso de impregnaciones, a la migración del metal en los tratamientos térmicos.

En orden a limitar el número de variables involucradas en el estudio de quimisorción que se va a emprender, se ha decidido utilizar como método de preparación de los catalizadores metálicos correspondientes, y por todas las razones enumeradas, la adsorción en disolución a través de la cual se dispondrá de especies aisladas y estables sobre la superficie del sólido, empleando como sólidos adsorbentes óxidos no porosos que minimicen la posibilidad de una adsorción inespecífica con la consiguiente migración del metal y la inestabilidad de la dispersión a lo largo de los diferentes tratamientos térmicos.

#### **IV.3 PREPARACION DE PRECURSORES**

Según se ha señalado anteriormente, el pH a emplear y la especie bajo la que ha de incorporarse la fase activa a un soporte por el método de adsorción en solución seleccionado, viene marcado por el punto isoeléctrico del sólido. Este valor está determinado por la naturaleza del óxido metálico pero también por la historia del sólido en su preparación por lo que deberá ser un paso previo en la experimentación. En nuestro caso ha sido determinado por microelectroforesis utilizando una celda tipo Northrop-Kunitz con ánodo de zinc y cátodo de platino, y un microscopio Shimadzu 2235 para la medida. El punto isoeléctrico viene determinado por las variaciones en la movilidad de las partículas en pH cambiantes, bajo un determinado voltaje aplicado

a los electrodos, e identificado con el valor correspondiente a la movilidad cero. Los valores obtenidos han sido 2,0, 9,0 y 6,0 respectivamente para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

#### IV.3.1 Sílice Aerosil 200

El punto isoeléctrico de la sílice está a pH 2 lo que significa que la incorporación de la fase activa debe hacerse en medio básico (para trabajar desde medio ácido se requerirían pH por debajo de 1 con la consiguiente disolución de la sílice para formar ácidos polisilícicos), y en forma aniónica lo que exige una preparación previa como complejo tetraaminado,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  a partir del ácido hexacloroplatínico que se ha utilizado como material de partida.

Esta preparación se ha hecho a partir de la cantidad adecuada de  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  para tener una solución final de 500 ppm de Pt en 100 ml de solución. Se disolvió en agua, se calentó durante una hora a reflujo entre 80 y 90 °C y se añadió amoníaco en exceso calentándose la solución resultante durante otra hora en las mismas condiciones. Una vez fría la disolución se enrasó a 100 ml y su pH fué 9,87. A partir de ella se prepararon las soluciones correspondientes para incorporar 2, 0,5 y 0,1% de Pt a la muestra trabajando con una relación sólido/líquido de 1 g/40 ml y suponiendo una incorporación total de la fase activa.

Paso previo a la preparación del precursor fué el estudio de la incorporación de la fase activa y la influencia de las variables del proceso, temperatura, tiempo y agitación de la solución. En la figura 8 se presenta la cinética de adsorción a dos temperaturas diferentes 25 y 70 °C.

De esos datos se seleccionaron las siguientes condiciones para la preparación de precursores:

- Temperatura: 25 °C.
- Relación sólido/líquido: 1 g/40 ml.
- tiempo de contacto: 2 h.
- agitación continua.

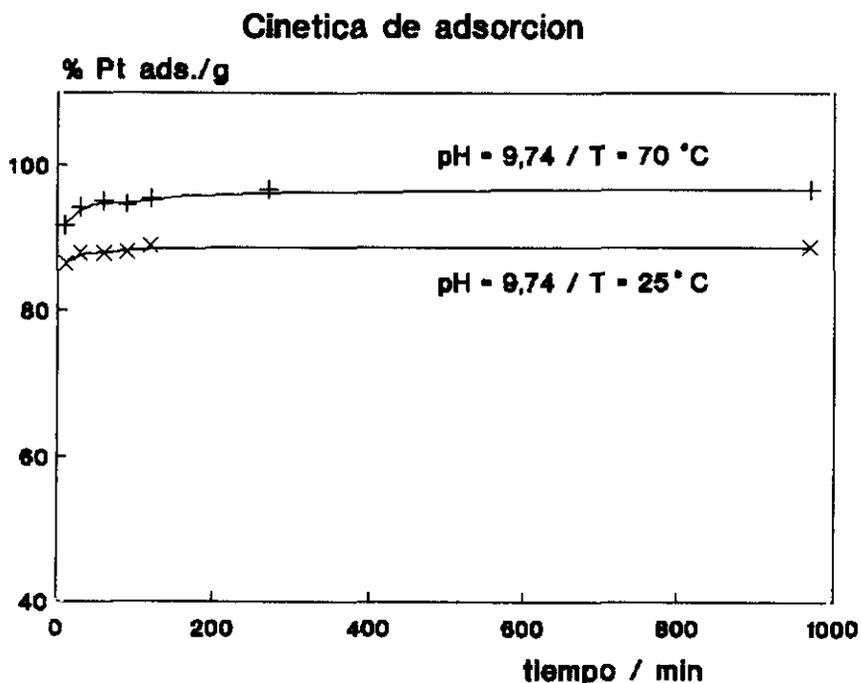


Figura 8

El análisis por absorción atómica de los materiales obtenidos dió para el contenido de platino los siguientes resultados

Tabla 2

Complejo	%Pt teórico	%Pt real	pH solución
catiónico	0,10	0,06	7,82
catiónico	0,50	0,46	9,67
catiónico	2,00	1,73	9,74

Los precursores así obtenidos se centrifugaron y se secaron en estufa durante 16 h a 105 °C.

#### IV.3.2 Alúmina C

El punto isoeléctrico de la  $Al_2O_3$  es 9,0; por lo que el acceso a la superficie puede hacerse desde ambos lados del rango de pH. Para el preparado en medio básico se siguió un procedimiento idéntico al seguido en el caso anterior, previo estudio de la cinética de la reacción a 25 y 70 °C. En medio ácido se emplearon soluciones directas de  $H_2[PtCl_6]$  en agua destilada hasta concentraciones de 500 ppm en Pt. Al igual que en el caso anterior se siguieron las cinéticas de adsorción. En la figura 9 se muestran los resultados obtenidos para ambas series.

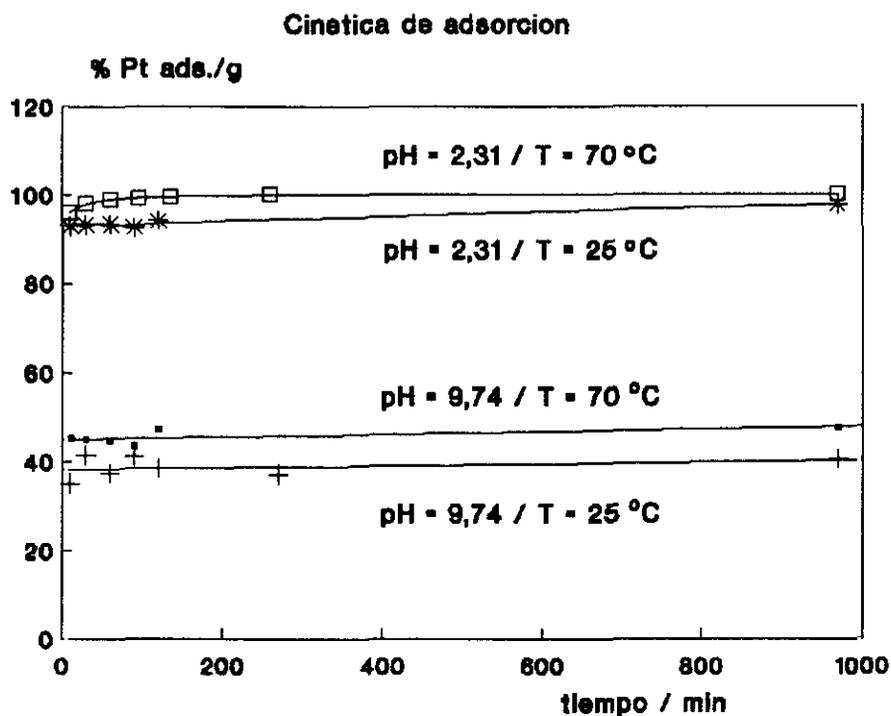


Figura 9

Finalmente se prepararon los precursores correspondientes utilizando las diluciones adecuadas a cada caso. Los resultados para ambas series así como el pH de las soluciones de partida se recogen en la tabla siguiente

Tabla 3

Complejo	% Pt teórico	% Pt real	pH solución
aniónico	0,10	0,08	6,42
aniónico	0,50	0,38	2,75
aniónico	2,00	1,93	2,31
catiónico	0,10	0,036	8,73
catiónico	0,50	0,39	9,00
catiónico	2,00	0,88	9,74

Los precursores obtenidos fueron secados en estufa a 105 °C durante 16 horas.

#### IV.3.3 Óxido de titanio P 25

El punto isoeléctrico del óxido de titanio es 6,0, lo que permite trabajar a un valor de pH tanto ácido como básico. Así, al igual que con la alúmina se siguieron las cinéticas de adsorción en ambos medios, y a dos temperaturas, 25 y 70 °C según se muestra en la figura 10

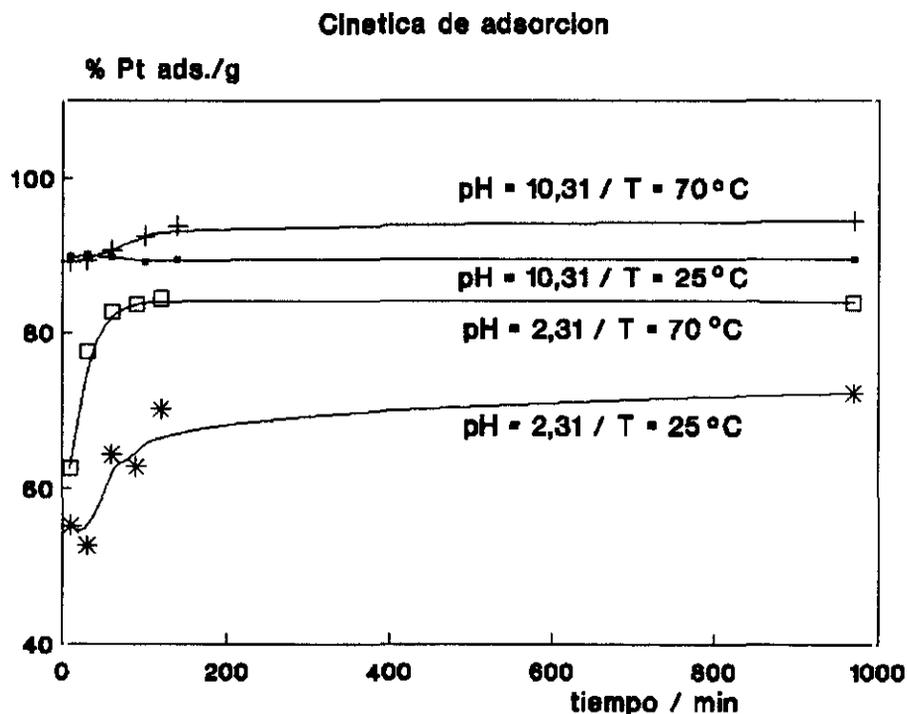


Figura 10

En este caso y a la vista de los resultados se decidió trabajar a 70 °C, y puesto que la adsorción resultó ser buena en ambos medios se prepararon dos series de catalizadores. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

Tabla 4

Complejo	% Pt teórico	% Pt real	pH solución
aniónico	0,10	0,07	5,20
aniónico	0,50	0,36	2,77
aniónico	2,00	0,98	2,31
catiónico	0,10	0,09	10,41
catiónico	0,50	0,44	11,11
catiónico	2,00	1,49	11,71

Una vez obtenidos los precursores, se secaron durante 16 horas en estufa a 105 °C.

## **V. Catalizadores**

## **V.- CATALIZADORES**

### **V.1 PREPARACION DE CATALIZADORES**

#### **V.1.1 Importancia de la temperatura de reducción en la dispersión.**

Como es sabido, la actividad de un catalizador es exclusivamente una característica superficial, y por tanto el número de átomos metálicos superficiales, o lo que es lo mismo la superficie activa en un catalizador metálico soportado debe ser en principio máxima. Según eso, si la fase activa ha sido incorporada en forma iónica, su reducción en la superficie del soporte, supuesta una incorporación adecuada, debe efectuarse de tal manera que conduzca a un depósito atómico del metal. Sin embargo, dado que el proceso de reducción necesita temperaturas elevadas para ser producido, surge el problema de como preservar esa dispersión lo más próxima posible al estado inicial, evitando el crecimiento de los cristales metálicos durante el período de activación. La aglomeración de partículas metálicas, denominada sinterización, es un proceso propio de sistemas dispersos, favorecido termodinámicamente por la temperatura, y que por tanto es susceptible de producirse durante el período de reducción.

Se han propuesto dos mecanismos diferentes, que no son mutuamente excluyentes, para explicar el crecimiento con la temperatura de las partículas metálicas. El primero, postulado por Ruckenstein y Pulvermacher (77,78) contempla, cuando se ha superado la energía de enlace con el sustrato, una migración superficial al azar de los cristalitas, seguida de colisión con otros cristalitas, móviles o estacionarios, induciendo a una coalescencia entre partículas. Ello origina un descenso gradual de la superficie activa del catalizador debido al crecimiento de cristales. Este mecanismo se denomina de "migración de cristalitas". El segundo mecanismo, de "migración atómica", fué propuesto por Chakraverty (79) y discutido por Wynblatt y Gjostein (80), y está basado en la migración, también por efectos térmicos, de átomos metálicos que se separan de los cristalitas; dichos átomos se desplazan vía superficie del sustrato o en fase vapor siendo finalmente capturados por cristalitas mayores.

Chen y Ruckenstein (81) hicieron una investigación detallada sobre sinterización utilizando para ello un catalizador modelo de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El estudio versó sobre el efecto de tiempo y temperatura sobre el catalizador cuando se trabaja en atmósfera de hidrógeno. Detectan una serie de hechos experimentales que demuestran los diferentes mecanismos por los cuales puede producirse la sinterización. Los fenómenos observados fueron desaparición de partículas pequeñas, migración de cristalitas, migración seguida de coalescencia, aparición de nuevos crista-

litos, cambio en la forma de los cristales etc. También se observa que cuanto mayor es la temperatura de reducción, la sinterización de las partículas se produce en menos tiempo. Fiedorow et al. (82) con catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  observan un descenso en la dispersión del platino cuando aumenta la temperatura o cuando se somete la muestra a largos periodos de calentamiento. Recientemente Sushumna y Ruckenstein (83) trabajando con catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , calentando entre 500 y 700 °C en atmósfera de hidrógeno, han podido comprobar por microscopía electrónica de transmisión, la importancia que la migración de los cristalitos y la coalescencia, entre otras causas, juega en la sinterización de los catalizadores metálicos soportados.

Estos resultados y otros muchos dados en literatura (11,28, 84) indican que la sinterización es rápida y severa a altas temperaturas, siendo especialmente elevada en las primeras etapas (aproximadamente 1 hora) de calentamiento y posteriormente lenta aunque siga siendo significativa.

La presencia de hidrógeno, bien en el pretratamiento del catalizador o en atmósferas de reacción (85,86) favorece la sinterización de los catalizadores metálicos soportados produciendo su desactivación, y afectando tanto a su actividad como a su selectividad. Esta sinterización puede ocurrir en todas las etapas de la vida de un catalizador, no sólo durante los procesos de activación (calcinación y/o reducción) previos a su

utilización como tal catalizador, sino también durante la regeneración después de su uso.

Las interacciones metal/soporte y la humedad, característica del sistema, explican, al menos cualitativamente, la estabilidad térmica o la sinterización de los catalizadores (86).

Por tanto la elección de las condiciones de reducción, si se quiere conseguir la estabilidad de los catalizadores metálicos soportados, es un tema que requiere un estudio detallado a fin de poder obtener el mayor rendimiento de la operación.

### **V.1.2 Reducción**

Es necesario por tanto la elección de una temperatura adecuada de reducción después de utilizar un cuidadoso método de preparación. Dicha temperatura debe ser lo suficientemente elevada para conseguir la total reducción del precursor en un tiempo prudencial, pero también lo más baja posible para evitar la sinterización. Para su elección, se realizaron ensayos de termoreducción en una Termobalanza TGS II de la firma PERKIN-ELMER, según se ha señalado en el capítulo correspondiente. La muestra era calentada desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una velocidad de 10 °C/min., en atmósfera de hidrógeno utilizando un flujo de 100 cc/min. Previamente las muestras se

secaban, en la misma termobalanza, calentando hasta 150 °C y manteniendo esa temperatura durante 2 horas, en atmósfera de helio con un flujo de 100 cc/min. De esta forma, y por comparación con el soporte sometido al mismo proceso de termoreducción, se acotó la temperatura de reducción de cada serie de precursores. En las figuras 11 a 13 se dan las termoreducciones correspondientes a los precursores con mayor contenido metálico de cada serie.

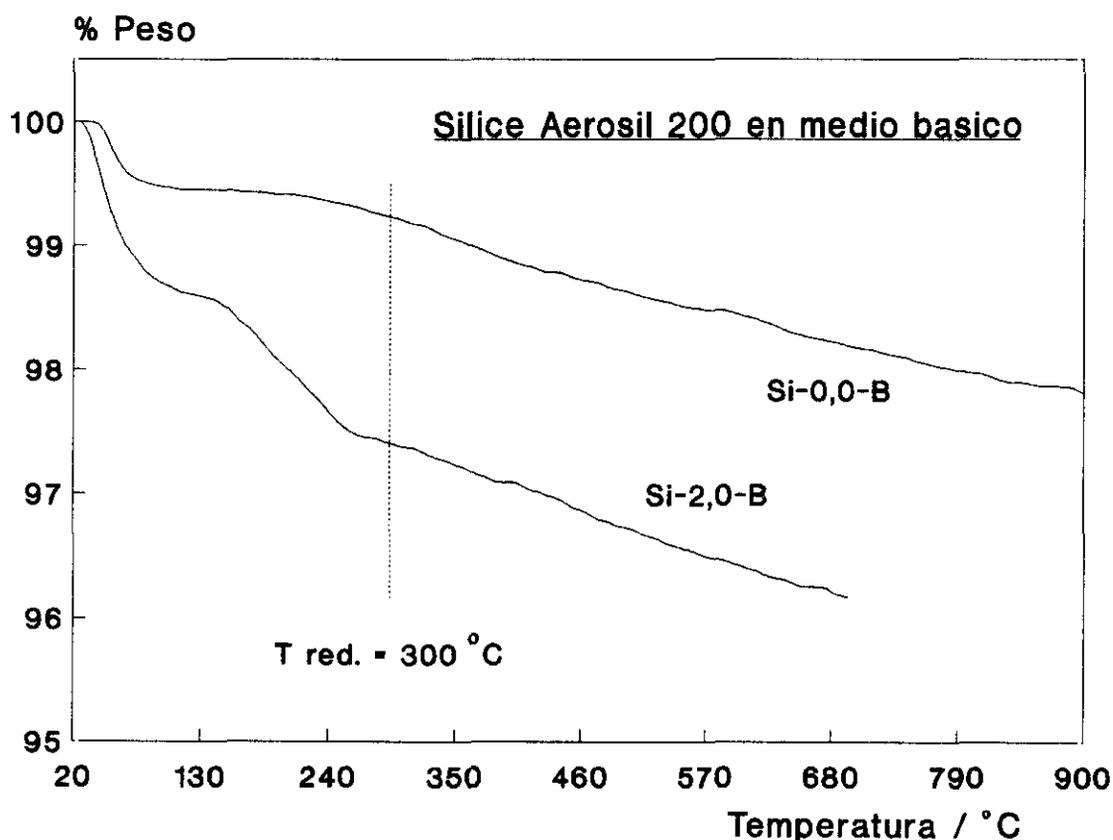


Figura 11. Termoreducción de precursores

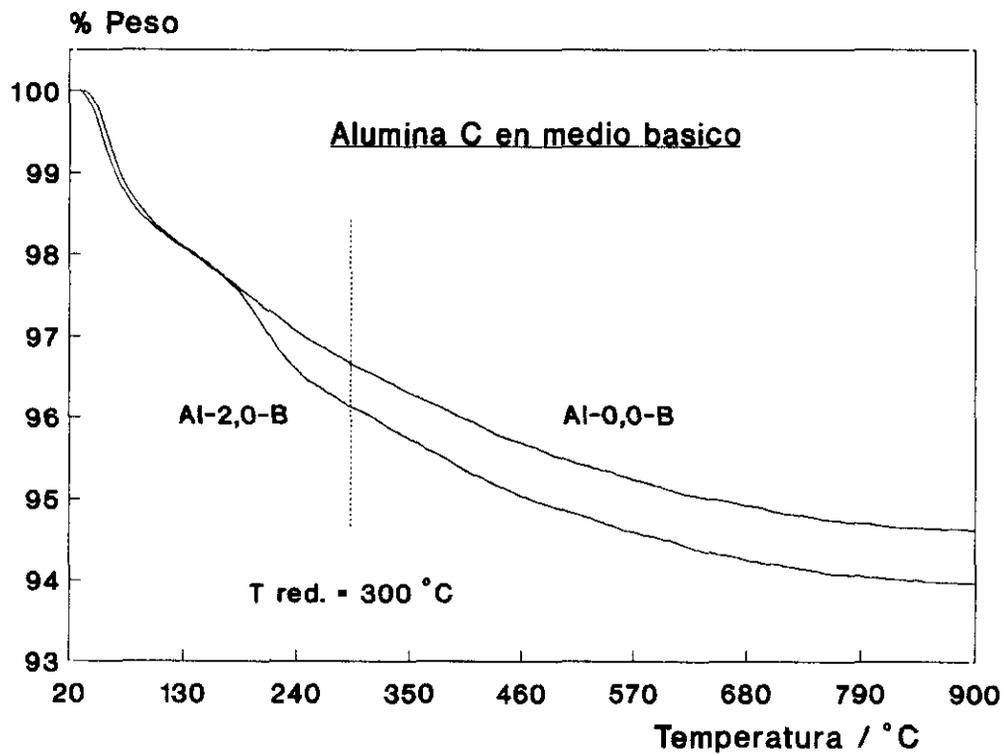
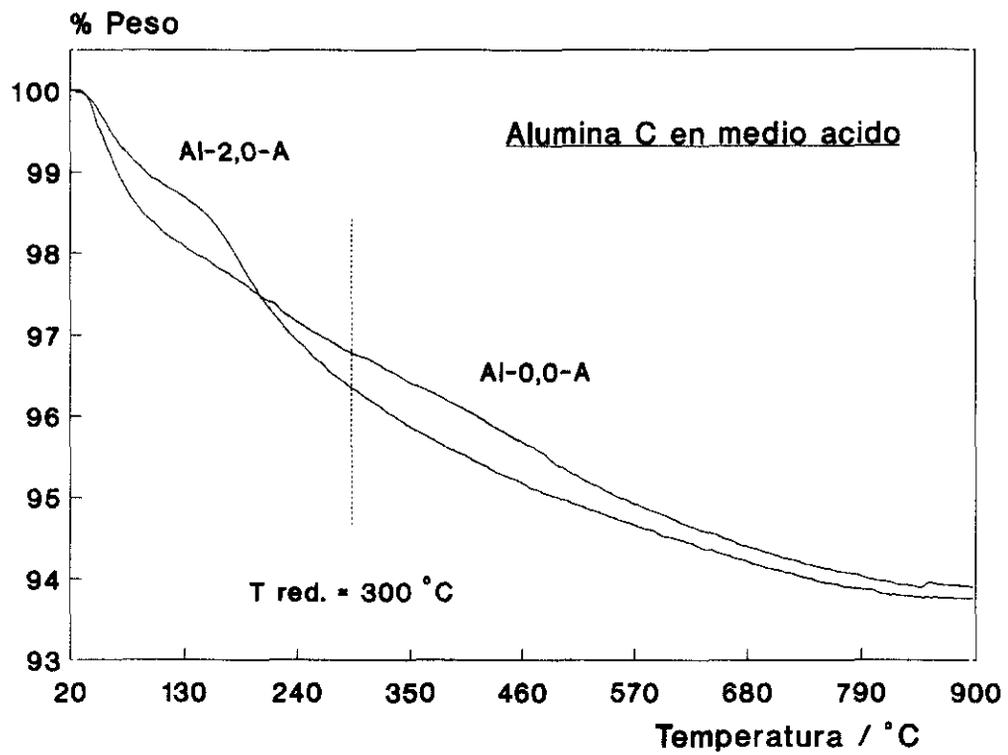


Figura 12. Termoreducción de precursores

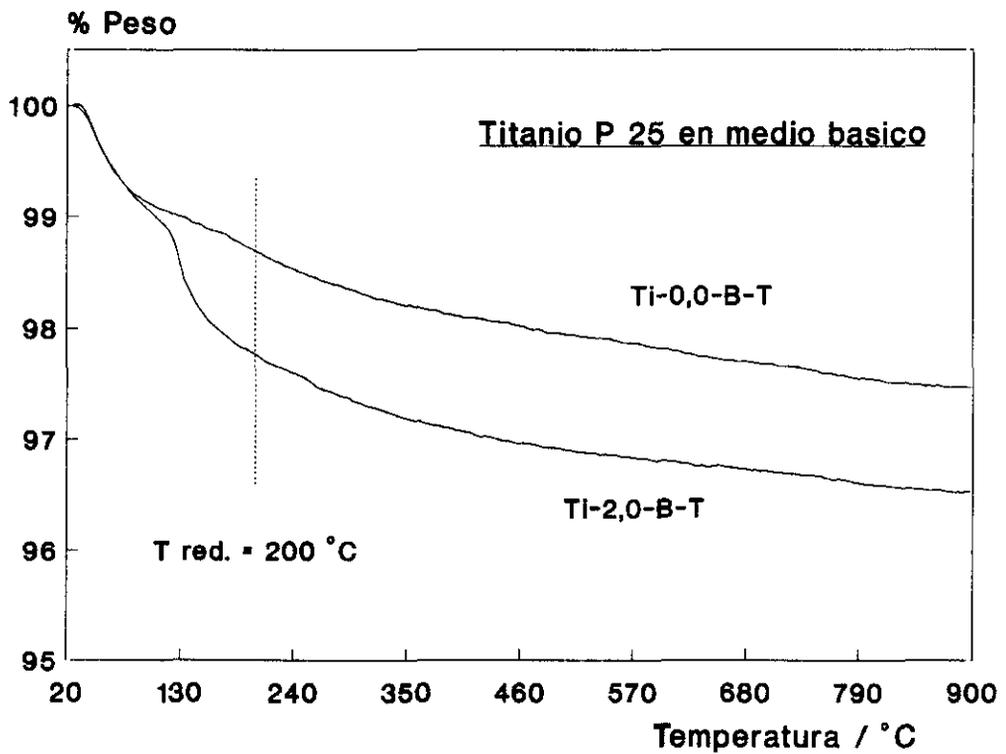
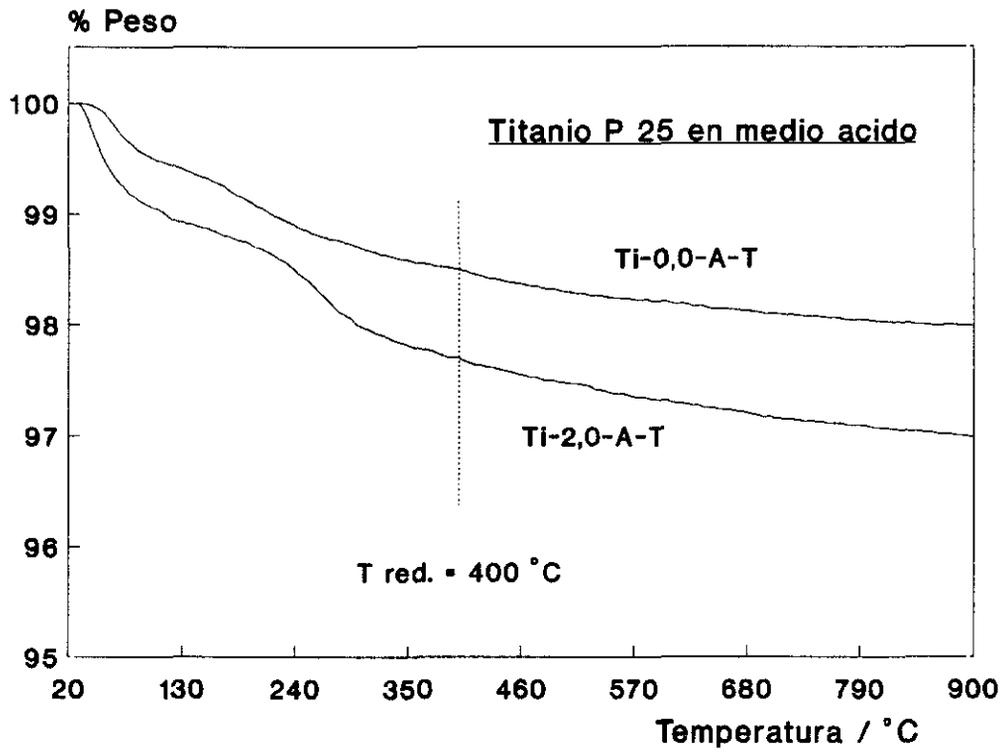


Figura 13. Termoreducción de precursores

En la tabla 5 se muestran las temperaturas de reducción empleadas en cada caso:

Tabla 5.- Temperaturas de reducción

Precursor	Intercambio	T red./°C
Pt/SiO <sub>2</sub>	catiónico	300
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aniónico	300
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	catiónico	300
Pt/TiO <sub>2</sub>	aniónico	400
Pt/TiO <sub>2</sub>	catiónico	200

A partir de este momento la nomenclatura que se utilizará para designar a los catalizadores será la siguiente:

Las dos primeras letras identificarán al soporte: Si (sílice), Al (alúmina) y Ti (óxido de titanio), seguidas de un número (2,0; 0,5 ó 0,1) que corresponderá al porcentaje teórico de platino en las muestras. A continuación se pondrá una B (básico) o una A (ácido) para asignar el medio de preparación del precursor. Seguidamente, la letra R indicará que el precursor ha sido sometido a la etapa de reducción, y en el caso del óxido de titanio se antepondrá una T para señalar que la adsorción del platino se ha hecho a 70 °C y no a temperatura ambiente como en el resto de los casos.

Previo a la reducción efectuada en un reactor flujo pistón,

se calentó el precursor en corriente de helio (100 cc/min) a 150 °C, durante 2 horas, con objeto de eliminar el agua retenida por el sólido. Una vez enfriado a temperatura ambiente se comenzó la reducción propiamente dicha en corriente de hidrógeno (100 cc/min), elevando gradualmente la temperatura a una velocidad de 10 °C/min. hasta alcanzar las temperaturas seleccionadas para la reducción, en ensayos previos manteniendo éstas durante tres horas. Una vez completada la reducción, se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente manteniendo constante el flujo de hidrógeno.

## **VI. Quimisorción**

## VI.- QUIMISORCION

Una vez preparados los catalizadores es precisa su caracterización pasando así al objetivo real de este trabajo que es la evaluación de los métodos convencionales de quimisorción para la determinación del tamaño de la fase dispersa. Esta evaluación va a ser realizada por la comparación de los resultados obtenidos en la quimisorción de  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$ , tal como se ha señalado, y el discernimiento de su validez en función de los parámetros que pueden alterar la capacidad de adsorción de los materiales involucrados.

Las isotermas de adsorción con cada uno de los gases:  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$  se realizaron en un aparato de vidrio convencional como ya se indicó en el capítulo correspondiente. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en un rango de presiones de 0-300 mmHg. El tiempo entre cada una de las medidas fué el necesario para alcanzar el equilibrio (considerando como tal variaciones en la lectura de presión de menos de 0,01 mmHg en 5 minutos), aproximadamente una hora. Las quimisorciones se realizaron sucesivamente sobre la misma muestra en el orden  $H_2$ ,  $O_2$  y  $CO$ , manteniendo la muestra entre cada una de las diferentes quimisorciones desgasificando a la temperatura de reducción durante 16 h.

El tratamiento al que fueron sometidas las muestras antes de la primera quimisorción, es decir de la de hidrógeno, fué:

- 1) Desgasificación a temperatura ambiente y  $10^{-5}$  mmHg durante 16 horas, para eliminación de gases residuales retenidos por las muestras.
- 2) Reducción a 150 °C y 100 mmHg de H<sub>2</sub> durante 2 horas, para prevenir la posible oxidación que la fase metálica haya podido sufrir en contacto con el aire durante su almacenamiento.
- 3) Desgasificación a 300 °C (o a la temperatura a la que se redujo el catalizador) y  $10^{-5}$  mmHg durante 16 horas, para eliminar el exceso de hidrógeno adsorbido durante la etapa anterior de reducción.
- 4) Quimisorción a temperatura ambiente entre 0-300 mmHg del gas correspondiente a la quimisorción en curso.

El número de átomos de gas adsorbidos para formar la monocapa, expresado como moléculas de gas adsorbidas/gramo de catalizador, se calculó en todos los casos por extrapolación a presión cero de la parte recta de la isoterma.

Las isotermas de adsorción con cada uno de los gases se

llevaron a cabo sobre los tres catalizadores preparados, hasta presiones de equilibrio de 300 mmHg a temperatura ambiente.

### VI.1 QUIMISORCION DE HIDROGENO

Como ya se indicó en el capítulo I, uno de los intentos más serios en la aplicación de la quimisorción de hidrógeno para el estudio de la dispersión de fase activa, data del año 1952 en el que Boreskov y Karnauchov (87) estudiaron la quimisorción de hidrógeno sobre catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub>.

La adsorción de hidrógeno sobre platino es un tema ampliamente estudiado en bibliografía y en base a ello se puede afirmar que es disociativa. Sin embargo, todavía no se ha dilucidado cómo se encuentra adsorbido el hidrógeno en la superficie del metal. Otro aspecto oscuro es la posibilidad de que se produzca una quimisorción suplementaria en la que estarían involucrados enlaces  $\delta$  metálicos de la fracción de superficie no cubierta, lo cual sería posible debido a la pequeña sección transversal del átomo de hidrógeno ( $\approx 6 \text{ \AA}^2$ ) con respecto a la del platino superficial ( $8,9 \text{ \AA}^2$ ). Esto implicaría una estequiometría H<sub>a</sub>:Pt<sub>s</sub> diferente a la 1:1.

En estudios recientes llevados a cabo por el grupo de Investigación de Catálisis del Consejo de Europa (88) intentando

obtener un catalizador de platino que pudiera servir de referencia para la caracterización de catalizadores, los autores concluyen de los experimentos de desorción térmica programada la presencia de cuatro estados diferentes para el hidrógeno adsorbido: 1) estado A correspondiente al hidrógeno adsorbido débilmente de forma no disociativa ( $T_{\text{máx}} \approx -73 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 2) estado B correspondiente a los átomos de hidrógeno adsorbidos en los átomos superficiales de platino ( $T_{\text{máx}} \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 3) estado C ( $T_{\text{máx}} \approx 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) atribuíble al proceso reversible asociado con la interacción del metal soportado según el esquema:



4) estado D ( $T_{\text{máx}} \approx 480 \text{ }^\circ\text{C}$ ) correspondiente al "spillover" de hidrógeno. De estas cuatro posibilidades, sólo el hidrógeno correspondiente al estado B sería el que daría la verdadera medida de la dispersión con estequiometría  $\text{H}_a:\text{Pt}_s = 1:1$ , y por ello cuando la aportación de los otros estados sea significativa, los resultados obtenidos por quimisorción serán falsos y superiores a los esperados. Es decir para altos recubrimientos la cantidad de hidrógeno adsorbida será superior a la estequiométrica.

No obstante, hoy en día la estequiometría de adsorción  $\text{H}:\text{Pt} = 1:1$  es prácticamente aceptada por todos los investigadores en

este campo, independientemente de si se está trabajando con catalizadores metálicos altamente dispersos o no.

La estequiometría de adsorción  $H_2:Pt_g = 1:2$  para la quimisorción directa, es ampliamente aceptada en bibliografía para catalizadores de platino soportado. Sin embargo, en catalizadores altamente dispersos, según se ha señalado anteriormente, debe tomarse con ciertas reservas, ya que son muchos los factores que pueden afectar a los resultados obtenidos. Utilizando esta estequiometría, y por aplicación de la ecuación correspondiente, según se ha indicado en el capítulo II, se han encontrado sobre cada uno de los catalizadores los resultados expuestos en la tabla 6, y figuras 14 a 16.

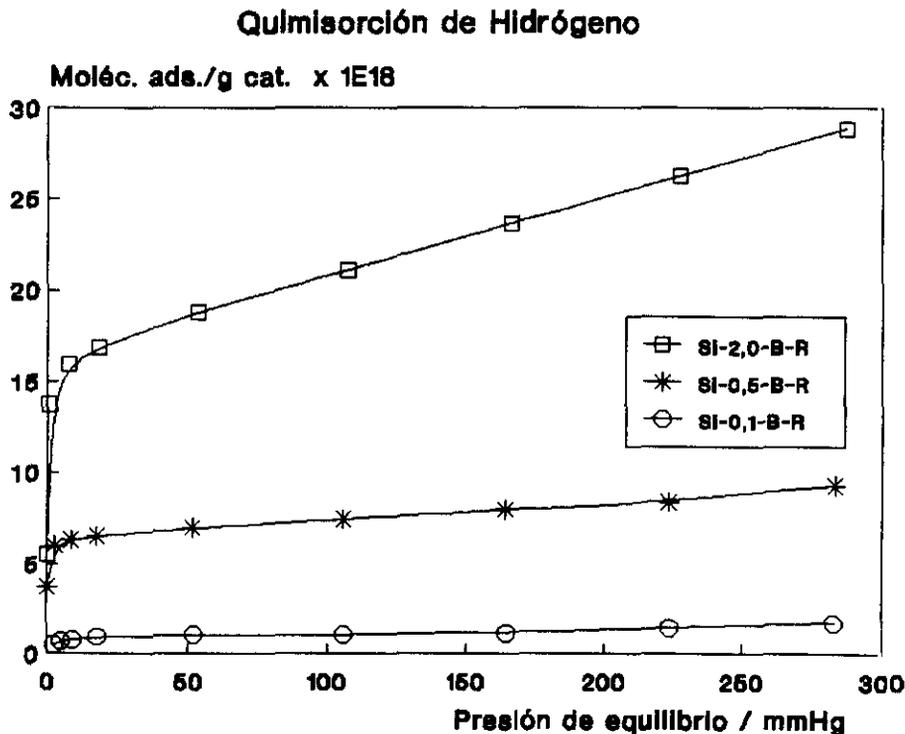


Figura 14

Tabla 6.- Resultados de quimisorción de hidrógeno

Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	Dispersión	d (nm)
Si-0,1-B-R	0,93	1,00	0,84
Si-0,5-B-R	9,60	0,92	0,90
Si-2,0-B-R	27,80	0,58	1,40
Al-0,1-A-R	1,04	0,68	1,30
Al-0,5-A-R	6,51	0,78	1,10
Al-2,0-A-R	18,93	0,66	1,30
Al-0,1-B-R	0,12	0,22	3,90
Al-0,5-B-R	9,09	1,37	(0,60)
Al-2,0-B-R	10,64	0,78	1,10
Ti-0,1-A-R-T	0,41	0,37	2,30
Ti-0,5-A-R-T	3,73	0,67	1,30
Ti-2,0-A-R-T	11,10	0,73	1,15
Ti-0,1-B-R-T	2,51	1,81	(0,50)
Ti-0,5-B-R-T	7,20	1,06	(0,80)
Ti-2,0-B-R-T	16,71	0,72	1,17

## VI.2 QUIMISORCION DE OXIGENO

El problema principal que plantea el oxígeno al utilizarlo como adsorbato es su extremada reactividad, dando lugar a la formación de óxidos no sólo a nivel superficial, sino por reacción con la masa. Así, por ejemplo, el titanio se oxida formando multicapas de óxido a temperaturas del orden de -196 °C. La oxidación de la masa del platino con la formación de óxidos comienza, según Paryjczak et al. (89) a 250 °C; Weller y Montagna (90) encuentran una oxidación clara a 475 °C con la formación de diversos óxidos, PtO, PtO<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En todo caso, la utilización de este gas debe quedar reservado a una zona de temperaturas relativamente bajas. La posibilidad de una estequiometría variable para la quimisorción de oxígeno, ha sido sugerida por Müller (91) y por Wilson y Hall (92), por la comparación con la cantidad de hidrógeno quimisorbido y confirmado posteriormente por Moss (27). Sin embargo estudios sobre negro de platino (55) indican una excelente concordancia entre las superficies obtenidas por quimisorción de oxígeno a 25°C, con la superficie BET determinada por la adsorción de kriptón a -78 °C. Chon et al. (93) han aplicado también la quimisorción de oxígeno en el intervalo -78 °C a 0 °C a estudios sobre negro de platino con relativo éxito. Por el contrario Gruber (35) obtiene resultados inconsistentes, utilizando la quimisorción de oxígeno a 350 °C y presiones de 150 mmHg de O<sub>2</sub> sobre catalizadores Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Las isotermas de adsorción de oxígeno a temperatura ambiente y presiones máximas de oxígeno de 300 mmHg, llevadas a cabo sobre cada uno de los catalizadores en estudio se muestran en las figuras 17 a 19. La cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa, utilizada en los cálculos de las dispersiones y tamaños de partícula de los cristallitos de platino se recogen en la tabla 7, y se determinaron por extrapolación a presión cero, considerando una estequiometría de adsorción O<sub>a</sub>:Pt<sub>s</sub> = 1:1.

Tabla 7.- Resultados de quimisorción de oxígeno

Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	Dispersión	d (nm)
Si-0,5-B-R	6,20	0,39	2,17
Si-2,0-B-R	18,30	0,33	2,60
Al-0,1-A-R	0,57	0,37	2,30
Al-0,5-A-R	3,65	0,44	1,90
Al-2,0-A-R	13,22	0,44	1,90
Al-0,1-B-R	0,32	0,58	1,50
Al-0,5-B-R	2,36	0,36	2,40
Al-2,0-B-R	9,97	0,73	1,20
Ti-0,0-A-R-T	0,50	--	--
Ti-0,1-A-R-T	2,65	2,44	--
Ti-0,5-A-R-T	4,70	0,85	1,00
Ti-2,0-A-R-T	3,40	0,22	3,80
Ti-0,1-B-R-T	0,51	--	--
Ti-0,1-B-R-T	1,04	0,75	1,10
Ti-0,5-B-R-T	3,99	0,59	1,40
Ti-2,0-B-R-T	10,26	0,44	1,90

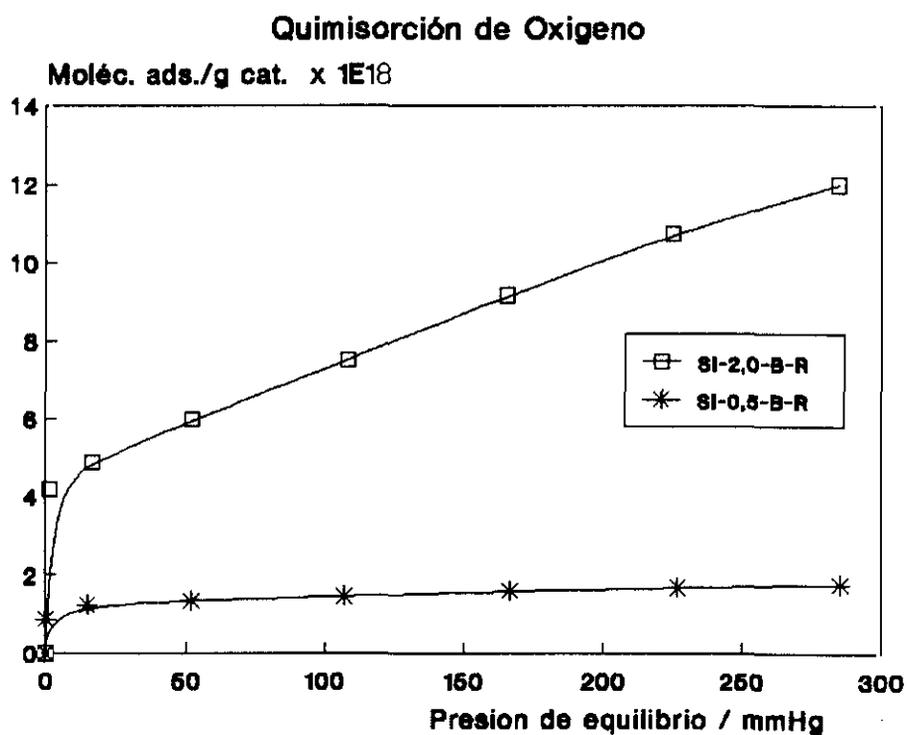


Figura 17

### VI.3 QUIMISORCION DE MONOXIDO DE CARBONO

La utilización de la quimisorción de CO para la determinación de superficies metálicas en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> y negro de platino está bastante extendida (4,27,36), después de los primeros trabajos de Mills et al. (33), Hughes et al. (34) y Gruber (35). Farrauto (37) destaca su principal campo de aplicación en trabajos de origen industrial.

La problemática de la aplicación de la quimisorción de CO a la determinación de dispersiones metálicas radica en dos puntos principales:

- 1) La posibilidad de quimisorción de CO en una forma lineal (Pt-CO) o puenteada (Pt-CO-Pt). Este problema surgió a la luz tras el ya clásico trabajo de Einschens (94) que a partir de diferentes bandas IR encontradas en espectros de CO sobre Pt soportado llega a la conclusión de que aproximadamente un 15% del gas adsorbido aparece en la forma puenteada. El problema es importante pues el dominio de una u otra especie puede originar un cambio de la estequiometría de adsorción de 1 a 2. Por comparación con medidas de quimisorción se ha encontrado que la proporción relativa de las formas lineal y puenteada cambia con el tamaño de partícula, dominando la forma lineal para dispersiones de platino altas y en aleaciones, y alcanzando la forma puenteada máximos relativos para tamaños de partícula por encima

de los 50 Å. Blayholder (26) no está de acuerdo con la existencia de esta especie química puenteada y Gruber (35) atribuye a impedimentos estéricos las distintas relaciones  $\text{CO}_{\text{ad}}:\text{H}_{\text{ad}}$  encontradas para catalizadores con distinta dispersión. Actualmente, la coexistencia de ambas especies es generalmente admitida y Moss (27) de estudios de espectros IR y de datos de quimisorción de hidrógeno y CO, considera un 15% del CO quimisorbido adscribible a la forma puenteada por lo que utiliza la estequiometría  $\text{CO}_{\text{ad}}:\text{Pt}_s = 1:1,15$ .

2) Posibilidad de formación de carbonilos. Aunque en literatura no se encuentra aún ningún trabajo referente a este tema en sistemas Pt/soporte, sin embargo sí pueden encontrarse numerosas alusiones al tema sobre todo con metales tales como Ni, Co, Ru, Mo, W etc.

Las isoterms de adsorción de CO sobre cada uno de los catalizadores se muestran en las figuras 20 y 21. En la tabla 8 se resumen los resultados derivados de dichas quimisorciones, expresados como monocapa, dispersión y tamaño de cristal.

Como puede observarse, la falta de coincidencia entre los resultados obtenidos de la quimisorción de los tres gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y CO ya detectada anteriormente por otros autores (capítulo I) se hace patente aquí, pero además, los valores aislados con alguno de ellos, especialmente sobre las muestras de menor

contenido en metal presentan alguna incoherencia que deberá explicarse por supuestos adicionales.

En principio la metodología del trabajo es sencilla, sin embargo la interpretación de los resultados obtenidos es una tarea ardua motivada por el comportamiento de los catalizadores como consecuencia de su alta dispersión. Por tanto para poder esclarecer los resultados obtenidos, así como su validez y aplicación general, será necesario recurrir a los resultados encontrados en reacción, y establecer una discusión conjunta de la cual derivaran las correspondientes conclusiones.

Tabla 8.- Resultados de quimisorción de CO

Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	Dispersión	d (nm)
Al-0,1-A-R	9,09	2,22	--
Al-0,5-A-R	7,42	0,39	2,20
Al-2,0-A-R	32,37	0,47	1,80
Al-0,1-B-R	2,39	1,87	--
Al-0,5-B-R	9,66	0,63	1,30
Al-2,0-B-R	8,17	0,26	3,20
Ti-0,0-A-R-T	41,25	--	--
Ti-0,1-A-R-T	34,50	13,91	--
Ti-0,5-A-R-T	19,28	1,75	--
Ti-2,0-A-R-T	20,65	0,66	1,30
Ti-0,0-B-R-T	5,50	--	--
Ti-0,1-B-R-T	24,14	4,10	--
Ti-0,5-B-R-T	29,31	1,42	0,66
Ti-2,0-B-R-T	37,13	0,70	1,20

## **VII. Discusión de Resultados**

## **VII.- DISCUSION DE RESULTADOS**

De los datos presentados como resumen en las tablas del capítulo anterior se deduce la falta de concordancia entre los valores de dispersión obtenidos por aplicación de los tres gases; tanto mayor cuanto más se avanza en la serie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , o se disminuye el contenido de fase activa. Es decir, a falta de otra explicación adicional, los métodos estándar de quimisorción no son de validez general y su aplicabilidad está relacionada con el contenido de fase activa, con la naturaleza del soporte y con la interacción fase activa/soporte.

### **VII.1 SISTEMA PT/ $\text{SiO}_2$**

El objetivo que se ha planteado en la realización de esta memoria es la evaluación del método estándar de quimisorción aplicado a catalizadores. Para ello se han preparado éstos con todas las precauciones diseñadas, y se han contrastado los resultados obtenidos entre sí y con los obtenidos a partir de MET y reacción catalítica.

En el caso de la sílice la falta de concordancia entre los resultados obtenidos con los dos gases probados señala la

inexactitud de algunos de los supuestos aplicados, es decir quimisorción exclusivamente sobre la superficie del metal, estequiometría 1:1, distribución de caras cristalinas en sistema cúbico del 33%, etc. En orden a conocer cuanto se aparta de la realidad de los valores de dispersión calculados, se ha hecho uso de otras técnicas, MET y actividad catalítica.

En general, para los cálculos del número de átomos superficiales que contribuyen a la adsorción a partir de las isotermas correspondientes, se ha empleado una estequiometría  $H_{ads}:Pt_s$  1:1 y  $O_{ads}:Pt_s$  1:1 según se ha indicado anteriormente, y para el tamaño de partícula, formas cúbicas con cinco caras expuestas y distribuciones del 33% para cada uno de los planos (100), (110) y (111) expuestos. Sin embargo, y aunque estos valores son universalmente aceptados, se pueden encontrar en literatura, y cada vez con más frecuencia, discrepancias importantes.

En el ya clásico (1962) trabajo de Adams y col. (95) un estudio comparativo de los valores obtenidos para el tamaño de partícula de 2,5% Pt en  $SiO_2$ , por tres métodos distintos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y quimisorción de hidrógeno, se obtenían resultados comparables debido, según los autores, al estrecho rango de distribución de tamaños de cristal, siendo el diámetro medio superior a 30 Å.

Pero ya en 1965 Benson y Boudart (15) abordando el problema

de los catalizadores altamente dispersos de platino sobre diferentes soportes, con bajas cargas metálicas, afirmaron que este tipo de catalizadores no puede caracterizarse mediante las técnicas físico-químicas habituales de quimisorber un solo gas, debido a que con ese método de medida no se puede discriminar realmente entre átomos individuales separados y pequeñas agrupaciones muy próximas que forman una monocapa en la superficie del soporte. Otros investigadores avalan este punto diciendo que el platino no está en realidad disperso atómicamente, lo que implica que si una porción considerable del platino existe como conjuntos ("clusters") formados por un pequeño número de átomos, comportándose como uno solo y siendo capaces de adsorber únicamente un átomo de hidrógeno, sería cuestionable el considerar una estequiometría 1:1 para el caso H:Pt (35,55).

Los mismos autores, en el trabajo citado anteriormente, también consideran, en principio, que la quimisorción selectiva de gases, y sobre todo de hidrógeno y monóxido de carbono, proporciona una buena medida de la fracción metálica expuesta, pero sin embargo apuntan el inconveniente de que someter al catalizador a ciclos de calentamiento y vacío induce a una disminución en las cantidades de gas adsorbidas, debido principalmente al crecimiento de los cristalitos a expensas de la fracción metálica más finamente dividida. De ello deducen que mejor que la quimisorción directa de  $H_2$  para la caracterización de catalizadores altamente dispersos, es la valoración con

hidrógeno del oxígeno adsorbido en el metal en una muestra preoxidada, ya que se consumen tres átomos de hidrógeno por cada átomo de platino accesible, frente a uno por el método anterior, aumentando considerablemente la sensibilidad de la adsorción. El problema de disparidad de resultados está planteado; pero la adscripción exclusivamente a falta de sensibilidad de los métodos de medida, ignora la posibilidad de anomalías en la actuación de los catalizadores finamente dispersos para la adsorción de gases sonda.

Más tarde, en 1970 Vannice y col. (96) corroboran el trabajo anterior mediante el uso combinado de técnicas gravimétricas y volumétricas, sobre negro de platino. Al igual que en dicho trabajo, valoran con hidrógeno el oxígeno adsorbido en una muestra de negro de platino previamente oxidada, encontrando que el agua formada en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno adsorbido en el negro de platino, que podría contribuir a la sinterización de los cristalitos y aducirse como inconveniente del método, abandona la superficie a temperatura ambiente y no interfiere con la adsorción de hidrógeno. Calculan las estequiometrías de adsorción tanto del hidrógeno como del oxígeno, siendo ambas próximas a la unidad (expresadas como relación átomo/átomo). No obstante, apuntan una incertidumbre en la estequiometría de la valoración, que atribuyen a diferencias en la asignación de la densidad superficial de los átomos de platino, es decir a distinta distribución de caras cristalinas en relación con la convencional.

Freel (97) hace estudios de quimisorción de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono, sobre catalizadores de platino, soportado sobre sílice y alúmina, con pequeños tamaños de cristal, examinando las estequiometrías de adsorción y comparándola con los datos existentes en literatura. Concluye que la quimisorción de hidrógeno es el mejor método para determinar la dispersión metálica de catalizadores soportados, pero afirma que cuando los cristalitos son extremadamente pequeños, la relación H/Pt puede exceder la unidad.

Berzins y colaboradores (98) en un amplio estudio de isotermas de quimisorción sobre platino soportado, afirman que la forma más adecuada de caracterizar el platino soportado es utilizando el mayor número de adsorbatos posible, especialmente en los casos en que las isotermas no se ajusten exactamente a las de tipo Langmuir, como ocurre con los catalizadores altamente dispersos, donde los métodos físico-químicos son poco seguros para proporcionar una confirmación estricta de las estequiometrías de adsorción, así como de la asignación de la monocapa. Además, pone en duda las condiciones de presión, temperatura y desgasificación utilizadas por otros autores para minimizar el gradiente de adsorción en la región del "plateau", y por tanto la obtención de una monocapa absoluta con ninguno de los catalizadores y adsorbatos utilizados por él.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que cada vez es

mayor el número de indicios que pone en duda la validez de los datos de quimisorción para la caracterización de catalizadores altamente dispersos, no obstante nadie se ha enfrentado con el problema, siendo la tónica general la tabulación de valores obtenidos por los métodos convencionales.

Nosotros hemos pretendido profundizar en el tema relacionando los resultados con el comportamiento de los catalizadores en reacción, tomando como modelo un proceso (hidrogenación de benceno) en el que el paso determinante fuera precisamente la adsorción de hidrógeno, con lo que las anomalías detectadas en la quimisorción podrían ser puestas de manifiesto en la actuación de los catalizadores. Vamos a distinguir en esta Discusión dos puntos: caracterización y reacción, tratando de sacar conclusiones de la comparación de ambas.

### **VII.1.1 Caracterización**

#### **VII.1.1.1 Quimisorción de hidrógeno**

Las quimisorciones de hidrógeno según se ha mostrado en el capítulo anterior, siguen un trazado comparable a las encontradas en literatura: en ningún caso se obtienen curvas tipo Langmuir totalmente planas en la región del "plateau", tal como debería esperarse de la quimisorción exclusiva sobre el metal. Los

ensayos realizados sobre el soporte solo en las mismas condiciones, no señalan ninguna adsorción a la que pudiera adscribirse la pendiente detectada.

Según se ha señalado anteriormente, se sabe por Desorción Térmica Programada (DTP) que el hidrógeno se puede adsorber de diferentes formas sobre el platino. Por ello no siempre es posible conocer qué fracción del hidrógeno total adsorbido se corresponde con la debida a la adsorción sobre el metal, y por tanto se utiliza la cantidad total adsorbida, con lo que el resultado será mayor del esperado. Berzins y col. (98) adjudican la pendiente a un tipo de quimisorción débil sobre el platino no computable para la caracterización. Frennet y col. (88), mediante Desorción Térmica Programada calculan que el estado B (es decir, el realmente quimisorbido) constituye el 55% del hidrógeno total desorbido, lo que en nuestro caso supondría que el valor asignado a la monocapa lo está en exceso en el 45%.

Otra de las cuatro formas por las que el  $H_2$  puede adsorberse en catalizadores finamente dispersos es por "spillover", según se ha señalado. El efecto va adquiriendo carta de naturaleza con más fuerza y en la actualidad hay un número de revisiones bibliográficas e incluso tomos monográficos que lo confirman, según se ha señalado ampliamente en el capítulo I de esta memoria. Así, Sermon y col. (99) afirman que para el Pt, el "spillover" comienza a ser significativo a partir de cargas metálicas del 0,03%.

En el caso del catalizador Si-0,1-B-R se obtiene un valor de dispersión unidad que no está reñido con los planteamientos efectuados en la preparación del catalizador pero que en principio resulta difícil aceptar, pero que desafortunadamente no se puede corroborar mediante otras técnicas tales como Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) o DRX, dada la sensibilidad de ambos métodos.

En el caso del catalizador Si-0,5-B-R el dato obtenido de 0,92 para la dispersión, lo que implica 9 Å de tamaño de cristal, sí puede ser correcto, puesto que este valor coincide con el obtenido por MET, que es de 12 Å.

El catalizador Si-2,0-B-R da un valor de dispersión sensiblemente más bajo con respecto al anterior, lo que indica que se ha producido una pequeña sinterización debido al aumento en la carga metálica. También en este caso son perfectamente concordantes los datos de quimisorción y los de microscopía, según puede verse en la tabla 9.

En las figuras 22 y 23 se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores con mayor contenido en platino, y en la figura 24 se representa el histograma de frecuencias para ambos catalizadores, 1,73% y 0,46% de Pt, obtenido, entre otras, a partir de las fotografías anteriores.

Tabla 9

Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	Dispersión	d <sub>H</sub> (nm)	d <sub>MET</sub> (nm)
Si-0,1-B-R	0,93	1,00	0,84	-
Si-0,5-B-R	9,60	0,92	0,90	1,2
Si-2,0-B-R	27,80	0,58	1,40	1,5

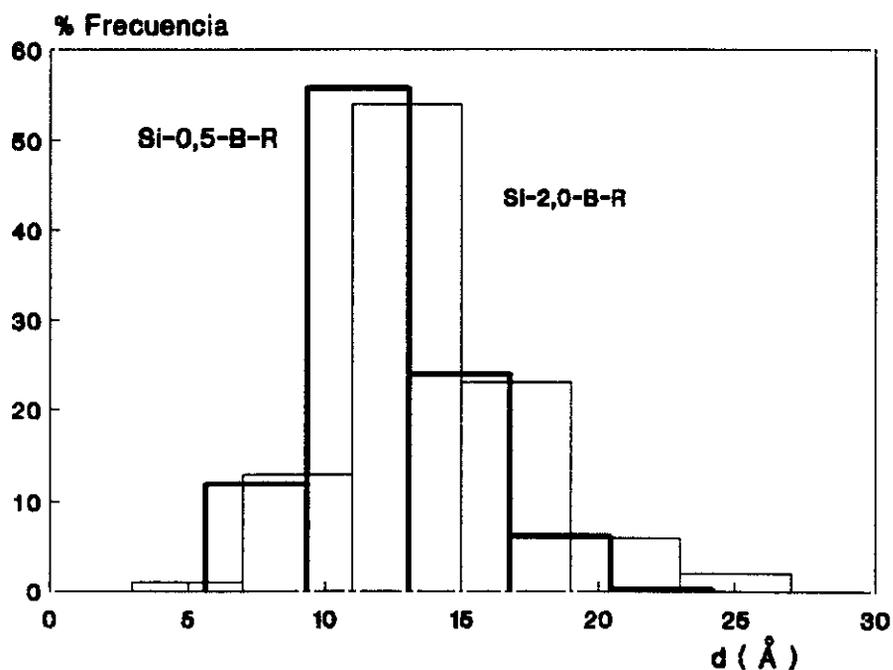


Figura 24. MET. Histograma de frecuencias

Como puede verse la distribución de tamaños de cristal es muy estrecha, con más del 50% de los cristalitas en el rango de  $15 \pm 2 \text{ \AA}$  y  $12 \pm 2 \text{ \AA}$  respectivamente.

### VII.1.1.2 Quimisorción de oxígeno

Los resultados obtenidos a partir de las quimisorciones de oxígeno se resumen en la tabla 10.

Tabla 10

Catalizador	Monocapa x 10 <sup>19</sup>		
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
Si-0,5-B-R	0,96	0,62	0,64
Si-2,0-B-R	2,78	1,83	0,66

La relación entre la cantidad total de oxígeno quimisorbido y de hidrógeno es de 0,65, en ambos casos. Esa aparente anomalía entre ambas series de datos ha sido registrada no obstante por otros autores (100,101).

Las bajas relaciones O/Pt<sub>s</sub> encontradas pueden explicarse: 1) por la baja afinidad electrónica de las partículas pequeñas (102) y 2) debido a que el oxígeno se quimisorbe como una molécula inmóvil, siendo el recubrimiento máximo posible en la cara (111) 0,5 (103) frente a 1 utilizado en los métodos convencionales de análisis.

Ello invalida al O<sub>2</sub> en estas circunstancias para la determinación del tamaño de cristal, ahora bien, de su comparación con

otros gases se ha pretendido obtener información adicional acerca de las caras expuestas de los cristallitos metálicos (30,104) y en definitiva del tamaño de cristal aplicable a la reacción catalítica. De acuerdo con Yacamán (105), la forma más frecuente de las partículas metálicas en catalizadores soportados es la de cubooctaedros. Estas partículas contienen caras (111) y (100), con diferente índice de coordinación entre los átomos constituyentes. En ellas el recubrimiento con diferentes gases depende del tipo de coordinación, por lo que utilizando la estequiometría adecuada en cada caso puede obtenerse información acerca de la frecuencia de las caras dominantes.

Así, Corma et al. (30,104) utilizando los datos de quimisorción de  $H_2$ , CO y  $O_2$  obtenidos para un catalizador de 0,45% Pd soportado sobre sílice concluyen que la frecuencia de cada uno de los planos es: 77% (110), 22% (111) y 1% (100), y con un catalizador de Pd/alúmina los resultados son: 27% (110), 2% (111) y 71% (100) bastante diferentes de la relación 33:33:33 propuesta por Anderson (4) para la determinación del tamaño de partícula, y por tanto repercutiendo de una forma importante en los resultados finales.

Los planos (100) y (111) no siempre prevalecen, si bien en estructura fcc dos de los planos dominan sobre el tercero. En general se admite que la naturaleza del soporte y el método de preparación ejercen una influencia muy importante en el creci-

miento preferencial de algunos planos cristalinos en función de la interacción generada entre fases. Pero es que además, recientemente se ha demostrado mediante el uso de diversas técnicas (106,107) que existe una relación directa entre la forma y el tamaño de la partícula, especialmente para partículas menores de 50 Å, como es el caso. Por tanto no puede asignarse una estequiometría considerando a priori una forma determinada para la partícula, y en consecuencia los datos mostrados por Corma, que juega exclusivamente con los tres tipos de planos señalados, deben ser considerados con cierto recelo. Más importante a la hora de evaluar los datos de quimisorción es que la relación de Anderson, y por tanto el recubrimiento y la estequiometría cuando se trabaja con gases distintos del H<sub>2</sub> no siempre es aplicable.

De los datos de la tabla 10 y utilizando una estequiometría para O:Pt igual a 1 para los planos (100) y 0,5 para los planos (111), se obtienen los porcentajes de planos cristalográficos mostrados en la tabla 11.

Tabla 11

Catalizador	(111)	(100)
Si-0,5-B-R	71	29
Si-2,0-B-R	65	35

Estos resultados están de acuerdo con las leyes de creci-

miento de cristales (108), con un dominio de superficies triangulares (111) en microcristales.

### VII.1.2 Reacción Test

La etapa final en la caracterización de un catalizador es su utilización en reacciones test, las cuales nos informarán acerca de la actividad y/o selectividad del catalizador. En nuestro caso, además pretendemos evaluar los resultados de quimisorción.

Para el test catalítico se ha utilizado la hidrogenación de benceno:  $C_6H_6 + 3 H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ . Esta reacción se eligió por estar bien estudiada en bibliografía. En un trabajo muy completo de Haaland (109) sobre la hidrogenación de benceno sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se demuestra por FTIR que el benceno se fisisorbe sobre la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con sus electrones  $\pi$  unidos por puente de hidrógeno a grupos OH del soporte, y se quimisorbe sobre el Pt a través de sus electrones  $\pi$  con su plano paralelo a la superficie metálica. La molécula se distorsiona para formar enlaces C-C cortos y largos alternadamente contribuyendo a una reducción de su energía de resonancia y consecuentemente a su facilidad de reducción con la molécula de H<sub>2</sub> ya disociada. Si el primer paso para la activación del H<sub>2</sub> es su disociación sobre los centros menos coordinados de la partícula de Pt, el efecto debería ser comparable con el de

quimisorción, independientemente de las limitaciones de ésta para la determinación del tamaño de partícula.

Boudart (19) clasificó las reacciones catalíticas en dos categorías. Cuando la velocidad de reacción no varía con el tamaño de la partícula metálica, el proceso se dice que es "insensible a la estructura" o "fácil". Cuando la velocidad cambia con el tamaño de partícula, está descrita como "sensible a la estructura" o "demandante". El efecto del tamaño de cristal a menudo se ha atribuido a diferencias en la relación del número de átomos metálicos en los bordes con respecto al centro del cristal, considerando que los átomos metálicos en los bordes tienen menor índice de coordinación, y mayor reactividad.

En general, la velocidad de reacción de procesos de hidrogenación/deshidrogenación se ha considerado insensible a la estructura (19).

En bibliografía pueden encontrarse numerosas referencias con respecto al comportamiento de las reacciones con el tamaño de cristal. Así, Aben y col. (110) encontraron que la velocidad para la hidrogenación de benceno permanece constante con tamaños de partícula de platino, soportado sobre sílice y alúmina, entre de 10 y 200 Å.

También Barbier y col. (111) trabajando con catalizadores

de Pt/alúmina, establecieron que la hidrogenación de benceno es insensible a la estructura para tamaños comprendidos entre 13 y 118 Å.

Pajares y col. (112) utilizando como catalizador Pt soportado sobre zeolitas-NaY estudiaron la deshidrogenación del metilciclohexano a tolueno, y comprobaron que la actividad permanecía constante cuando el tamaño de partícula aumentaba de 17 a 329 Å. Sin embargo, no es el caso con cristalitas muy pequeños en que parece existir una cierta sensibilidad a la estructura debido fundamentalmente a la interacción con el soporte y/o a la incapacidad de las partículas pequeñas para adsorber todos los reactivos y productos para la conversión completa (19).

Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 12 y en la figura 25, en ella hay dos tipos de gráficas: en una se representa el tanto por ciento de conversión frente a la temperatura, y en la otra la velocidad inicial frente a  $1/T$  (relación de Arrhenius) para obtener las energías de activación ( $E_a$ ) aparentes de la reacción sobre cada catalizador.

La energía de activación aparente,  $E_a$ , ha sido calculada a partir de la expresión cinética

$$\text{TOF} = A \times \exp[-E_a/RT]$$

Tabla 12. Hidrogenación de benceno

Catalizador	%Pt real	Ea(kcal/mol)	TOF(s <sup>-1</sup> )	TOFs(s <sup>-1</sup> )
Si-0,1-B-R	0,06	6,7	0,024	0,024
Si-0,5-B-R	0,46	11,8	0,34	0,37
Si-2,0-B-R	1,73	10,2	0,17	0,27
UOP 0,80% <sup>1</sup>	0,80	10,4	0,28	0,28
UOP 0,01% <sup>1</sup>	0,01	10,4	0,18	0,18

<sup>1</sup> Catalizadores industriales preparados por UOP

Los valores obtenidos para las energías de activación aparente de dos de los tres catalizadores son del mismo orden que las correspondientes a reacciones de hidrogenación sobre el grupo VIII de metales, entre 9 y 12 kcal/mol (19), corroborando los datos del TOF superficial la insensibilidad de la reacción a la estructura, y la bondad de los datos de quimisorción obtenidos. En el caso del catalizador con 0,06% de platino, el valor de la Ea y del TOF<sub>s</sub> es sensiblemente menor, lo que dado el bajo contenido de fase metálica y su dispersión unidad puede ser debido a que todos los átomos de platino entren igualmente en juego en la reacción a partir de una determinada temperatura o bien, al hecho de que la distancia entre las partículas de platino fuera demasiado alta necesitándose que los centros activos estuvieran más próximos para facilitar la reacción.

El catalizador con contenido metálico intermedio, 0,46%, es

el que presenta mayor actividad, aunque es prácticamente igual a la del catalizador del 1,73%.

Del análisis de este conjunto de datos puede concluirse que:

En general los catalizadores son activos para la hidrogenación, siendo los niveles de actividad consistentes con otros resultados (113), e incluso superiores a los de catalizadores industriales, avalando, aparte de otras consideraciones, el método de preparación seleccionado.

El catalizador con el 0,46% de Pt da muy buenos resultados en reacción siendo el más activo de los tres. Comparado con un catalizador industrial de similar contenido metálico, 0,8% Pt/alúmina, presenta una actividad superior, 0,37 frente a 0,28.

El catalizador con 0,06% de fase activa da una baja actividad en reacción, siendo la causa probablemente meramente mecánica por necesitar la molécula de benceno mayor proximidad entre los centros activos para adsorberse y en consecuencia favorecer la reacción de hidrogenación. Este hecho sería un dato a favor de la alta dispersión encontrada en la quimisorción de hidrógeno. El comportamiento es comparable con un catalizador industrial, UOP 0,001% Pt/alúmina, el cual tampoco es activo para la hidrogenación de benceno.

### VII.1.3 Conclusiones

De todo lo anterior y de la comparación con los resultados obtenidos en quimisorción, puede deducirse para los catalizadores de Pt/sílice:

- La validez del método de adsorción en disolución avalado por la buena adsorción del complejo aminado de platino en los tres casos.
- Las buenas dispersiones obtenidas en los catalizadores, disminuyendo con contenidos crecientes de fase activa, que justifican el proceso de reducción empleado.
- Y más importante: la aplicabilidad de la quimisorción de hidrógeno en este caso, corroborada por los datos de microscopía electrónica de transmisión y especialmente de reacción. En este sentido es de destacar que el catalizador con más bajo contenido en Pt muestra un descenso fuerte en actividad que podría ser explicado mecanísticamente precisamente por la dispersión unidad alcanzada en un soporte de tan elevada área superficial.
- Por el contrario, la adsorción de oxígeno no parece adecuada para la caracterización de los catalizadores,

al menos según los planteamientos convencionales, dados los bajos recubrimientos de dicha molécula en caras de alto índice de coordinación. Ahora bien, podría ser usada para información adicional sobre el tipo de caras cristalinas creadas.

- Adicionalmente se podría destacar la elevada capacidad de los catalizadores así preparados para su utilización en reacciones de hidrogenación, perfectamente comparable con la de los catalizadores industriales.

## VII.2 SISTEMA Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cada vez es más frecuente encontrar en bibliografía trabajos que hacen referencia a la anómala adsorción de hidrógeno sobre catalizadores de metales soportados, que puede presentarse tanto como una disminución como un aumento de la cantidad presumible en función de las condiciones de trabajo.

El primer efecto puede ser adscribible a la fuerte interacción metal/soporte (SMSI) que será ampliamente descrita en el apartado correspondiente al TiO<sub>2</sub>, o a decoración. Y el segundo adscrito al spillover o difusión de la especie adsorbida al soporte.

Kunimori y col. (114) trabajando con catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub> llegaron a la conclusión de que en ambos sistemas se producía un estado de SMSI que se traducía en una fuerte disminución en la capacidad de adsorción de hidrógeno cuando eran tratados a altas temperaturas en atmósfera de hidrógeno.

Stockwell y col. (115) a su vez concluyeron trabajando con diferentes catalizadores metálicos soportados que la disminución en el hidrógeno adsorbido cuando se trabajaba con sílice y alúmina como soportes, se debía más bien a un mecanismo de recubrimiento, o decoración, del metal por el soporte semejante

al que se produce con los catalizadores soportados sobre óxido de titanio, pero que en este caso era debido a la solubilidad parcial de ambos soportes cuando están en un medio ácido o básico en la fase de preparación (116), y subsiguiente depósito sobre el sólido residual compitiendo con el metal para la ocupación de los centros potenciales de enlace o recubriendo el metal previamente soportado. En el caso del  $\text{TiO}_2$  la decoración se produce en la fase de reducción por migración del subóxido sobre el metal y/o difusión del metal por debajo del óxido.

El segundo efecto ha sido ya discutido en capítulos anteriores y viene favorecido por la elevada dispersión de la fase metálica reducida.

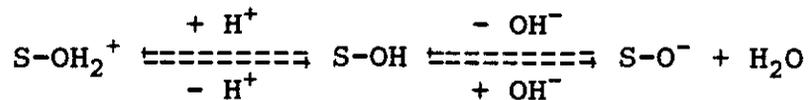
Comparando los valores de la monocapa de  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{CO}$  adsorbido sobre los catalizadores  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  (tablas 6-8) se encuentran aún mayores discrepancias que las encontradas sobre  $\text{Pt/SiO}_2$ , y más en la serie procedente de adsorción en medio básico que en la de medio ácido. En esta última la relación  $\text{O}_2/\text{H}_2$  es alrededor de  $0,6 \pm 10\%$  que es del mismo orden que sobre la sílice, si bien en ésta la incorporación se hace desde medio básico, mientras que en aquella sólo la muestra con el 2% de Pt muestra un resultado coherente con ambos adsorbentes. Ni siquiera dentro de cada serie se encuentran variaciones en la dispersión congruentes con el contenido en fase activa por lo que una discusión de los resultados obtenidos parece absolutamente necesaria.

En el presente capítulo abordaremos el estudio de las dos series de catalizadores.

Probablemente las diferencias empiezan en la fase de preparación y en la forma en la que el medio influye en la superficie de la alúmina, mucho más reactiva que la sílice a las variaciones de pH. Posteriormente estas variaciones serán transmitidas al proceso de reducción que afectará de distinta manera a la fase activa produciendo efectos adicionales en la interacción metal/soporte y consecuentemente en la quimisorción y reacción.

### VII.2.1 Influencia del método de preparación

Como ya se ha dicho anteriormente la alúmina es un óxido anfótero, y por tanto cuando se sumerge en solución acuosa presenta cargas superficiales según el siguiente esquema (3)



donde S-OH representa un centro de adsorción superficial. La adición de un ácido desplaza el equilibrio a la izquierda, aumentando el número de cargas positivas en la superficie, y actuando el óxido como un intercambiador aniónico. Por el

contrario, la adición de una base desplaza el equilibrio hacia la derecha, aumentando el número de cargas negativas superficiales, comportándose el óxido en definitiva como un intercambiador catiónico.

Los resultados obtenidos para la incorporación de platino al soporte, según el método expuesto en el capítulo de precursores, se muestran en la tabla 13

Tabla 13

% Pt teórico	Intercambio	% Pt real	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
0,1	aniónico	0,08	6,42	-
0,5	aniónico	0,38	2,75	4,33
2,0	aniónico	1,93	2,34	3,28
0,1	catiónico	0,036	8,73	4,93
0,5	catiónico	0,39	9,00	8,33
2,0	catiónico	0,88	9,30	9,02

Como puede verse, la adsorción por intercambio aniónico es mayor que en el caso del catiónico. Este hecho es debido a que en medio ácido, el pH seleccionado está muy alejado del punto isoeléctrico del soporte (9,0) y produce una polarización positiva muy intensa de su superficie facilitando la adsorción de especies aniónicas como es el  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Por el contrario,

cuando se trabaja en medio básico, intercambio catiónico, el pH de la solución de la sal precursora es prácticamente igual al punto isoeléctrico de la alúmina, lo cual quiere decir que la superficie del soporte es casi eléctricamente neutra, y por tanto la adsorción de especies catiónicas del tipo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  no está favorecida. Trabajando en medio básico sólo en el caso de la muestra con 2% de Pt existe una diferencia entre el pH de la solución (9,30) y el de la superficie del sólido, pero dada su pequeña cuantía debe producir una polarización de la misma muy escasa, y como consecuencia una baja adsorción de fase activa sobre los centros aniónicos equivalentes. Sobre la de 0,5% no debería haberse adsorbido nada por este mecanismo. No obstante, dadas las circunstancias se forzaron las condiciones de preparación, para favorecer la adsorción, partiendo de una solución cuyo contenido en platino era 1,4 veces el teórico. Por este motivo la carga metálica es comparativamente mayor con respecto a los otros dos catalizadores de su serie. El metal incorporado, por otra parte muy bajo, lo sería por otro tipo de fuerzas, que no atracción coulombica o intercambio, por lo que podrían justificarse algunas de las diferencias aparecidas en quimisorción podrían ser explicables.

En la 0,1 la situación es aún peor porque al ser el P.I.E. del soporte mayor que el pH de la solución la polarización debería haber sido positiva lo que impediría la adsorción de Pt en forma catiónica.

En términos generales cuanto mayor sea el  $\Delta\text{pH}$  entre el P.I.E. y la solución, mayor facilidad habrá para la incorporación de fase activa.

En el caso del medio ácido, la incorporación de platino se ha producido con aumento del pH, es decir desaparición de protones del medio lo que puede estar relacionado con los contraiones que son siempre de la misma naturaleza que la polarización superficial. En el medio básico la desaparición de  $\text{OH}^-$  del medio es muy clara, especialmente en el pH 8, lo que a pesar del P.I.E. no puede explicarse más que como incorporación masiva de  $\text{OH}^-$  para formar  $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x$ , u otra especie de características diferentes a la de partida. De hecho como se verá más adelante por MET se ha observado una gran diferencia estructural que pudiera relacionarse con este efecto.

## VII.2.2 Caracterización

### VII.2.2.1 Quimisorción de hidrógeno

Los resultados de la quimisorción de hidrógeno se recogen en la tabla 6 y en la figura 15 del capítulo VI. En la figura 26 se muestran los histogramas de frecuencia, obtenidos de la aplicación de la MET, respectivamente a cada uno de los catalizadores. También en las figuras 27 y 28 se muestran las microgra-

fías, tanto en campo claro como en campo oscuro, de los catalizadores a los que fué posible aplicar la microscopía. Finalmente en la tabla 14 se reúnen, a efectos comparativos, los datos más relevantes de la caracterización de ambas series.

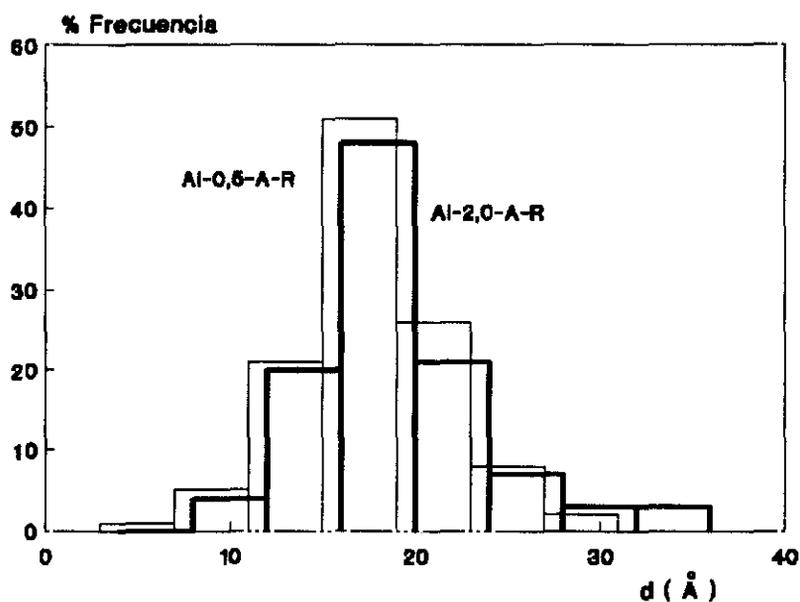


Figura 26. MET. Histograma de frecuencias

Tabla 14

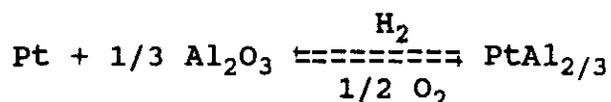
Catalizador	T red °C	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	D <sub>H</sub>	d <sub>H</sub> nm	d <sub>MET</sub> nm
Al-0,1-A-R	300	1,04	0,68	1,3	-
Al-0,5-A-R	300	6,51	0,78	1,1	1,7
Al-2,0-A-R	300	18,93	0,66	1,3	1,8
Al-0,1-B-R	300	0,12	0,22	3,9	-
Al-0,5-B-R	300	9,09	1,37	(0,6)	-
Al-2,0-B-R	300	10,64	0,78	1,1	-

En los catalizadores preparados en medio ácido los valores obtenidos por quimisorción de hidrógeno son perfectamente comparables con los señalados en bibliografía (117), y bastante concordantes con los resultados de microscopía. El hecho de que el catalizador con menor contenido metálico no pueda ser observado en el microscopio, siendo el tamaño de cristal medido por quimisorción igual al del catalizador del 2%, hace dudar de la validez de ese dato, ya que podría derivar de una supresión en la capacidad de adsorción de hidrógeno ocasionada por un estado de SMSI favorecido por el bajo contenido metálico así como por el pequeño tamaño de cristal. En los otros dos casos, es muy probable que se haya producido spillover de hidrógeno tanto más cuanto menor es el contenido de metal según se verá más adelante en la quimisorción de oxígeno, lo que justificaría las pequeñas discrepancias con los datos de MET.

En cuanto a las medidas por quimisorción de hidrógeno sobre catalizadores preparados en medio básico, el único valor comparable con respecto a los de la serie ácida es el catalizador con mayor contenido en fase activa. Sin embargo los resultados de las otras dos muestras son muy diferentes, una por defecto y otra por exceso.

En el caso del catalizador con el 0,1% de platino la adsorción de hidrógeno es excesivamente baja. Esto puede ser debido por un lado a la decoración y por otro a la creación de un estado

SMSI muy elevado. El primer efecto podría explicarse por las condiciones de incorporación de fase activa, según se ha señalado anteriormente; el segundo se manifestaría en una reducción parcial de la alúmina (17) formándose una aleación entre el platino y el aluminio reducido, originando especies del tipo  $PtAl_x$  que no adsorberían hidrógeno. El mecanismo del SMSI en el caso del sistema  $Pt/Al_2O_3$  es el mismo que al del  $Pt/TiO_2$ , pero que el grado de reducción es diferente en ambos casos. La reacción que tiene lugar en este caso entre el platino y la alúmina (114), podría describirse en términos de un modelo de aleación según el siguiente esquema:



Ambos efectos desembocarían en una disminución muy fuerte del  $H_2$  adsorbido y por tanto de la dispersión final aparente.

Por el contrario, el catalizador del 0,5% en platino muestra una excesiva adsorción de hidrógeno que puede ser explicada mediante spillover de hidrógeno. El transporte de hidrógeno a través de la superficie desde una fase a otra, es un fenómeno que puede tener una profunda influencia en catálisis heterogénea. Según este concepto, el spillover aporta una nueva perspectiva en las interacciones que pueden ocurrir entre las fases en

sistemas catalíticos. Este catalizador ha sido preparado a un pH idéntico al P.I.E. del soporte por lo que en principio la polarización ha debido ser nula o muy escasa. Pero además las condiciones en que se ha incorporado la fase activa, según se ha señalado, justifican el que el platino, "depositado" no adsorbido, puede aportar por una relación S/V muy alta una gran superficie de contacto, a través de la cual el spillover será favorecido. Según esto la incorporación por "depósito" de la fase activa, ejerciendo una interacción menos profunda con el soporte que la fase adsorbida, favorecería el spillover de hidrógeno afectando por defecto al tamaño del cristal evaluado.

Con los catalizadores de esta serie no se pudieron obtener resultados mediante MET por dar el soporte señal en campo oscuro lo cual origina incertidumbre a la hora de seleccionar las partículas metálicas que se deben medir.

Este hecho es debido a que cuando se trabaja con sustratos policristalinos, fuertemente difractantes, como ocurre con la alúmina, la estructura cristalina, en este caso más desarrollada en medio básico, según ha sido observado por MET, y su orientación relativa a la fase metálica, puede actuar sobre el contraste de las partículas provocando incluso su aparente extinción, como ocurre en el catalizador Al-0,1-A-R, especialmente para los tamaños inferiores a 20 Å, o presentar como partículas zonas que únicamente son debidas a la topografía del sólido (118).

El que el soporte tratado en medio básico dé en campo oscuro una señal que no aparecía con el tratado en medio ácido, significa que ha habido una modificación intensa de la cristalinidad en el tratamiento, ello corrobora la idea de la solubilidad parcial de la muestra y por tanto una vía adicional de explicación de los fenómenos observados en la quimisorción.

#### VII.2.2.2 Quimisorción de oxígeno

Los resultados obtenidos para la quimisorción de oxígeno se muestran en la tabla 15

Tabla 15

Catalizador	T red °C	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	D <sub>O</sub>	d <sub>O</sub> nm	d <sub>MET</sub> nm
Al-0,1-A-R	300	0,57	0,55	0,37	2,3	-
Al-0,5-A-R	300	3,65	0,56	0,44	2,0	1,7
Al-2,0-A-R	300	13,22	0,70	0,44	2,0	1,8
Al-0,1-B-R	300	0,32	2,67	0,58	1,5	-
Al-0,5-B-R	300	2,36	0,26	0,36	2,4	-
Al-2,0-B-R	300	9,97	0,94	0,73	1,2	-

Los tamaños de cristal calculados mediante adsorción de oxígeno en el caso de los dos catalizadores de la serie ácida con

mayor contenido metálico, coinciden prácticamente con los determinados por MET por lo que podrían considerarse válidos. En el caso del catalizador de la misma serie con el 0,1% de Pt, nuevamente se invalida el dato de quimisorción, al igual que en el caso anterior de la quimisorción de hidrógeno, puesto que si ese resultado fuera cierto los cristales se deberían haber visto por microscopía. Luego la quimisorción de oxígeno podría avalar el estado SMSI en dicho catalizador.

La relación  $O_2/H_2$  oscila alrededor de 0,6 al igual que ocurría en los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> y se puede aducir el mismo tipo de causas que las señaladas allá: 1) la baja afinidad electrónica de las partículas pequeñas 2) y un recubrimiento máximo posible en la cara (111) de 0,5. Podría ser empleado igualmente que allá para la determinación de la distribución de las caras cristalinas.

En cuanto a la serie básica los resultados obtenidos varían también con respecto a la quimisorción de hidrógeno. En el catalizador con el 0,1% de Pt la dispersión es muy superior a la calculada por hidrógeno, y el dato a todas luces debe ser falso puesto que si aceptamos un estado SMSI cuando estamos hablando de la quimisorción de H<sub>2</sub>, la adsorción de oxígeno sería fruto de la incorporación al soporte afectado estructuralmente por el pH de la solución y no de la quimisorción sobre los cristallitos de platino.

Los otros dos catalizadores de la serie básica también dan resultados muy dispares entre si, el catalizador del 0,5% con un valor muy bajo mientras que el dato obtenido para el del 2% coincide con la quimisorción de hidrógeno. En el segundo caso el valor encontrado podría ser correcto ya que el catalizador no parece encontrarse bajo un estado SMSI ni el soporte ha sido afectado en la preparación con lo que la adsorción de oxígeno se produce presumiblemente sobre el platino. Por el contrario la adsorción de oxígeno producida sobre el catalizador Al-0,5-B-R es demasiado baja lo que podría explicarse por una sinterización adicional de las cristalitas metálicas en el proceso de desgasificación dada la escasa interacción superficial que aparentemente se ha producido en el proceso de incorporación de la fase activa según se ha señalado anteriormente. La relación  $O_2/H_2$  0,26 vendría minimizada entonces por el spillover de hidrógeno en la primera fase de la experimentación.

#### VII.2.2.3 Quimisorción de monóxido de carbono

Los resultados obtenidos en las medidas de quimisorción de monóxido de carbono se muestran en la tabla 16. En ninguno de los casos se produjo aparentemente adsorción sobre el soporte solo.

La formación de carbonilos de Pt puede ser la causa del excesivo valor de la monocapa para la muestra con contenidos más

Tabla 16

Catalizador	T red °C	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	D <sub>CO</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/O <sub>2</sub>
Al-0,1-A-R	300	9,09	2,22	8,74	15,95
Al-0,5-A-R	300	7,42	0,39	1,14	2,03
Al-2,0-A-R	300	32,37	0,47	1,71	2,45
Al-0,1-B-R	300	2,39	1,87	19,92	7,47
Al-0,5-B-R	300	9,66	0,63	1,06	4,09
Al-2,0-B-R	300	8,17	0,26	0,77	0,82

bajos de Pt (recuerdese que puede llegar a coordinar hasta 6 CO por cada Pt, ver capítulo I) siendo el resto de los valores de ambas series comparables a los obtenidos con H<sub>2</sub>.

El SMSI debería afectar también a la adsorción de CO disminuyéndola como se verá más adelante, por lo que los valores correspondientes a los 0,1% de Pt son aún más descabellados. Probablemente pueda aducirse aquí también, como se verá en el TiO<sub>2</sub>, la adsorción débil en los aniones de oxígeno superficiales tanto más importante cuanto menor sea el pH de la solución residual tras la incorporación de fase activa, y el contenido de la misma.

Recientemente Bozon-Verduraz et al. (119) trabajando con catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente dispersos, han demostrado mediante IR que se produce una adsorción residual de CO sobre

el soporte que induce a errores a la hora de la determinación de la superficie metálica. Concretamente en la alúmina la cantidad adsorbida aumenta con la temperatura de deshidratación y depende de la naturaleza de la alúmina.

### VII.2.3 Reacción test

#### VII.2.3.1 Hidrogenación de benceno

Los resultados obtenidos en la hidrogenación de benceno, una de las dos reacciones test seleccionadas para determinar la actividad de los catalizadores preparados, se muestran en la tabla 17. En las gráficas de las figuras 27 y 28 se representan la conversión porcentual frente a la temperatura de reacción, así como el Ln TOF frente al inverso de la temperatura para calcular la energía de activación.

Los TOF han sido calculados en todos los casos a 100 °C y basados en el número de átomos de platino expuestos medidos por quimisorción de H<sub>2</sub>.

En la tabla se han incluido además dos catalizadores industriales de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por UOP cuyos contenidos metálicos son del 0,80 y 0,01% respectivamente, con el fin de poder comparar con ellos los niveles de actividad de nuestros catalizadores.

Tabla 17.- Hidrogenación de benceno

Catalizador	$E_a$ / kcal mol <sup>-1</sup>	TOF <sub>s</sub> / s <sup>-1</sup>
Al-0,1-A-R	11,0	0,33
Al-0,5-A-R	11,7	0,42
Al-2,0-A-R	10,6	0,32
Al-0,1-B-R	-	-
Al-0,5-B-R	12,8	0,37
Al-2,0-B-R	11,2	0,62
UOP 0,80	10,4	0,28
UOP 0,01	10,4	0,18

Con respecto a la serie preparada por intercambio aniónico, la hidrogenación de benceno parece ser una reacción insensible a la estructura (120). La energía de activación es prácticamente igual para los tres catalizadores, y con un valor comprendido entre 9 y 12 kcal/mol como corresponde a la reacción sobre Pt (121). Con respecto a la frecuencia de turnover, calculada a 100 °C y basada en el número de átomos de platino expuestos, sucede lo mismo, es decir los tres catalizadores presentan valores muy similares por lo cual puede decirse que los datos de quimisorción de hidrógeno que daban valores similares para la dispersión y el tamaño de partícula son perfectamente válidos, o mejor aún que el tipo de factores que puedan afectar a la quimisorción de H<sub>2</sub>, afectan de la misma manera a los tres catalizadores dando resultados comparables.

Los resultados obtenidos podrían confirmar la veracidad de los datos de quimisorción y microscopía, incluso los correspondientes al catalizador con menor contenido metálico que no pudo ser observado al microscopio, pudiéndose deducir que si el dato de quimisorción es válido el hecho de no poderse obtener micrografías es debido al bajo contenido metálico.

Con respecto a la serie preparada por intercambio catiónico con el catalizador del 0,1% no pudieron obtenerse resultados, hecho que avala lo expuesto en el apartado correspondiente a la quimisorción de hidrógeno, de la existencia de un estado SMSI responsable de la formación de una aleación entre el platino y el aluminio que hace perder la actividad del catalizador.

Los otros dos catalizadores de la serie presentan energías de activación del mismo orden que los de la serie ácida, y en cuanto a la frecuencia de turnover el catalizador del 2,0% presenta el valor más alto de las dos series, siendo el catalizador más activo de todos.

En definitiva la reacción de hidrogenación de benceno no aporta mucho a la hora de evaluar los resultados de quimisorción, sólo sirve de indicativo del nivel de actividad de los catalizadores, que es incluso superior al de los catalizadores industriales probados.

### VII.2.3.2 Desproporción de ciclohexeno

La desproporción de ciclohexeno, como ya se ha indicado anteriormente, es un ejemplo de transferencia irreversible de hidrógeno. Se ha observado que tanto la cinética como la selectividad varían según el método de preparación empleado para obtener los catalizadores, y según el metal implicado (122). Por ejemplo, la relación de selectividad ciclohexano/benceno, disminuye cuando aumenta la temperatura. Esto se explica en base a una competición entre dos reacciones que poseen diferentes energías de activación: desproporción (transferencia de hidrógeno) y deshidrogenación. Estas diferencias pueden ser útiles a la hora de comparar catalizadores para poder discernir entre la capacidad para la transferencia de hidrógeno frente a la deshidrogenación cuando se utilizan diferentes medios de preparación, como es este caso. Otra ventaja adicional del empleo de esta reacción es que también resulta sensible a las interacciones metal/suporte.

La desproporción de ciclohexeno es una reacción muy interesante desde el punto de vista mecanístico. De acuerdo con el mecanismo propuesto por Haensel y Rebhan (122) la reacción transcurre de la siguiente forma:

- 1) Formación de una capa carbonosa (COL) sobre la superficie metálica cuyo origen es la transformación de las moléculas de ciclohexeno, inicialmente adsor-

bidas, dando lugar a especies radicales libres no estequiométricas y a  $H^+$ . La capa carbonosa a su vez actuaría dando lugar a nuevos centros activos para la reacción de desproporción. La capa carbonosa serviría por tanto como almacén de hidrógeno determinando la facilidad y rapidez de la transferencia de hidrógeno

- 2) Transferencia intermolecular de hidrógeno entre las moléculas de ciclohexeno sobre la COL
- 3) Deshidrogenación de ciclohexeno para formar benceno, el cual se desorbe posteriormente
- 4) Finalmente el hidrógeno almacenado en la COL podría hidrogenar la olefina adsorbida pasándola al alcano correspondiente



La relación H/C existente en la capa carbonosa influye en el comportamiento del catalizador en reacción, ya que cuanto mayor sea dicha relación menos densa será la capa, lo cual facilitará la transferencia de hidrógeno y por tanto la reacción global de desproporción.

Los factores que afectan a la formación y naturaleza de la capa carbonosa y/o a la transferencia de hidrógeno son:

- 1) El contenido metálico de los catalizadores y la fracción expuesta, puesto que cuanto mayor sea mayor será la continuidad de la capa carbonosa facilitando de este modo la reacción
- 2) La interacción metal/soporte. La existencia de un estado SMSI enmascararía al metal y por tanto inhibiría la reacción
- 3) Spillover de hidrógeno. Este fenómeno podría aumentar el nivel de reacción puesto que aumentaría la difusión del hidrógeno formado
- 4) El exceso de cloro procedente del medio ácido de la preparación induciría un spillover adicional de hidrógeno (123) desde el metal al soporte que afectará a la naturaleza de la capa carbonosa sobre la superficie del catalizador, así como a la reacción [2]
- 5) También un exceso de  $\text{OH}^-$ , tanto más importante cuanto menor haya sido la temperatura de reducción de la fase metálica, favorece la adsorción reversible de ciclo-

hexeno (124) y la formación de la capa carbonosa, que es el paso determinante de la reacción.

- 6) Por último, el soporte también puede inhibir la reacción por retención del hidrógeno involucrado.

Sobre estas bases, a continuación trataremos de relacionar los resultados encontrados en reacción con los datos obtenidos en quimisorción.

En la tabla 18, y en las figuras 29 y 30 se muestran las actividades obtenidas con cada uno de los catalizadores, además se incluyen los resultados encontrados para tres catalizadores industriales, preparados también sobre alúmina, los cuales se han utilizado como referencia.

Como puede verse, tanto las energías de activación aparentes como los niveles de actividad varían entre catalizadores.

Los  $\text{TOF}_g$  han sido calculados a 100 °C y referidos a las dispersiones obtenidas por quimisorción de hidrógeno.

Dado que la reacción global de desproporción es suma de otras dos y puesto que una de ellas, deshidrogenación a benceno, tiene una dependencia térmica muy elevada, las altas

Tabla 18.- Desproporcionación de ciclohexeno

Catalizador	Ea / kcal mol <sup>-1</sup>	TOF / s <sup>-1</sup>
Al-0,1-A-R	34	0,017
Al-0,5-A-R	-	-
Al-2,0-A-R	32	0,005
Al-0,1-B-R	-	-
Al-0,5-B-R	32	0,023
Al-2,0-B-R	23	0,192
UOP 0,80	18,4	0,24
UOP 0,05	20,7	0,30
UOP 0,01	20,3	0,07

energías aparentes de activación podrían relacionarse con este efecto, mientras que la baja actividad observada debería relacionarse con el spillover de hidrógeno favorecido por la presencia de cloro residual.

En los datos obtenidos por quimisorción de hidrógeno, veíamos que la dispersión del catalizador Al-0,1-A-R era menor de la esperada, esto quiere decir que de alguna forma la quimi-

sorción de hidrógeno está inhibida debido probablemente a un estado SMSI incipiente según se ha comentado en el apartado correspondiente, lo cual ahora puede confirmarse con la reacción, en la que da actividades ligeramente superiores a las del catalizador con el 2% de Pt en el que se acusó un efecto de spillover.

En la serie básica el catalizador con menor contenido metálico no dió reacción, en este caso serviría para confirmar el resultado de quimisorción, 0,22 de dispersión, que se explicaba por un efecto SMSI muy superior al generado en medio ácido durante la etapa de preparación del precursor. El catalizador Al-0,5-B-R presenta una energía de activación aparente, del mismo orden que las anteriores siendo un indicativo de que existe transferencia de hidrógeno, pero sin embargo el nivel de actividad es muy bajo. En este caso la quimisorción de hidrógeno dió una dispersión superior a la unidad, apuntando un fenómeno de spillover el cual, al igual que la presencia de cloro, se manifestaría en un bajo nivel de actividad. Por último el catalizador Al-2,0-B-R sí da buena actividad, la cual podría justificarse por la ausencia de spillover confirmando los datos de quimisorción, y una menor energía de activación relacionable con la posibilidad de adsorción reversible de ciclohexeno favorecida por la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  procedentes de la fase de preparación y no eliminados en la reducción.

Es decir, de los datos de desproporcionación de ciclohexeno, se pueden extraer conclusiones acerca de la importancia del medio de preparación y de los grupos residuales en el soporte en la actividad mostrada, pero también, e indirectamente, de la validez de los datos de quimisorción sobre catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de altas dispersiones, pudiéndose corroborar la presencia de SMSI en los de bajo contenido en fase activa cualquiera que sea el pH de la solución de partida, y de "spillover" de hidrógeno en el preparado por deposición frente a los de adsorción del mismo contenido en fase metálica. Adicionalmente se ha constatado que los catalizadores con energía de activación del mismo orden que los catalizadores industriales (medio básico), han mostrado actividades muy superiores a éstos.

#### **VII.2.4 Conclusiones**

A la vista de los resultados presentados anteriormente, las conclusiones que se pueden extraer son las siguientes:

- Por intercambio aniónico la adsorción sobre el soporte es mayor que por intercambio catiónico, debido a que en el primer caso la polarización superficial es mayor que en el segundo.
  
- En medio básico se produce una restructuración del

- soporte, corroborada por MET, que puede afectar a la incorporación de fase activa, que es siempre muy baja.
- En general las disparidades encontradas entre los valores de las monocapas de  $H_2$ ,  $O_2$  y CO para los distintos catalizadores, son superiores a las mostradas en el sistema anterior Pt/SiO<sub>2</sub>, y tanto mayores cuanto menor es el contenido de fase activa.
  - Las disparidades se presentan en ambas series, por lo que la elección del pH de la solución de incorporación de fase activa debe hacerse por criterios diferentes a la validez de la caracterización.
  - Salvo en los catalizadores de menor contenido metálico en los que el efecto SMSI parece presente, la quimisorción de hidrógeno se produce con spillover en ambas series, decreciendo el efecto con la carga de Pt. El efecto SMSI es especialmente fuerte en el catalizador Al-0,1-B-R habiendo sido corroborado por los resultados de las reacciones.
  - La adsorción de  $O_2$  presenta las mismas limitaciones que en el caso de la SiO<sub>2</sub> con una relación de 0,60 respecto al  $H_2$  adsorbido en la serie ácida, que podría detectar la misma presencia de caras con alto índice de coordi-

nación. En los catalizadores obtenidos desde el medio básico es capaz de invertir la fuerte interacción metal/soporte generada en los de 0,1% de Pt, acercándose a los datos de H<sub>2</sub> conforme aumenta el contenido en fase activa.

- El CO da unos valores más similares al H<sub>2</sub> en las dos series que al O<sub>2</sub>, excepto en los catalizadores de bajo contenido en fase activa en que la relación CO/H<sub>2</sub> aumenta hasta 20 veces, probablemente por formación de carbonilos metálicos o por adsorción sobre centros ácidos superficiales residuales. Sin embargo, aunque mejor que el O<sub>2</sub>, tampoco es recomendable su utilización para determinar el tamaño de partícula.
- La hidrogenación de benceno no ha aportado nada nuevo a las conclusiones anteriores, si acaso la confirmación de su insensibilidad a la estructura y avalando los datos de quimisorción de H<sub>2</sub> y de O<sub>2</sub> en las condiciones indicadas. Además, la conclusión adicional de la mayor actividad de los catalizadores preparados bajo condiciones controladas que los industriales diseñados para el mismo objetivo.
- La desproporción de ciclohexeno, por el contrario, si se puede utilizar para revisar los datos de

quimisorción puesto que se trata de una reacción sensible a la estructura en la que justamente la etapa determinante es la transferencia de hidrógeno. Según ella se ha podido comprobar el spillover de hidrógeno en los casos antes señalados por la disminución en la conversión obtenida. Cuando este efecto no está presente, la  $E_a$  es coherente con la dada por catalizadores industriales. Además, la  $E_a$  se puede relacionar con el medio de preparación, correspondiendo elevadas energías en los preparados en medio ácido.

- Respecto a la actividad expresada como TOF sobre superficie expuesta medida por quimisorción de  $H_2$ , los catalizadores preparados han mostrado mejores prestaciones que los correspondientes industriales.

### VII.3 SISTEMA Pt/TiO<sub>2</sub>

Los sistemas metales de transición/óxido de titanio han sido extensamente estudiados desde que en 1978 Tauster y colaboradores (125) observaron que el grupo VIII de metales nobles soportados sobre ciertos óxidos, fundamentalmente el óxido de titanio, disminuían en su capacidad para quimisorber H<sub>2</sub> y CO cuando eran reducidos a altas temperaturas. Sus investigaciones revelaron la existencia de una interacción entre el metal y el óxido de titanio a la cual denominaron "fuerte interacción metal/soporte" (SMSI) intentando con ello describir los drásticos cambios producidos en la capacidad de quimisorción de los sistemas mencionados anteriormente.

Boudart y Djega-Mariadassan (126) han identificado 10 tipos conocidos de interacción metal/soporte que se manifiestan en:

1. Génesis y preservación de alta dispersión metálica
2. Forma de la partícula metálica
3. Función dual - la reacción comienza en el metal
4. Función dual - la reacción comienza en el soporte
5. Spillover del metal al soporte
6. Spillover del soporte al metal
7. Contaminación del metal por el soporte
8. Efectos interfaciales

9. Modificación por el metal de la actividad catalítica del soporte
10. Modificación por el soporte de la actividad catalítica del metal

Algunas de estas interacciones involucran al soporte como participante activo en la reacción. Otras, sin embargo, resultan de la modificación de las propiedades del metal por el soporte, o de la creación de un tipo único de centro activo en la interfase metal/soporte.

Bond (127) señala diversos efectos metal/soporte, y sugiere la siguiente clasificación:

1. Interacción metal/soporte débil (WMSI), producida con óxidos refractarios, no reducibles, involucrando interacciones de van der Waals, y produciendo sólo una pequeña modificación en el metal (por ejemplo, cambios en la estructura de las partículas).
2. Interacción metal/soporte media (MMSI), producida en partículas metálicas en las cadenas de las zeolitas.
3. Interacción metal/soporte fuerte (SMSI), producida en muchos metales soportados en óxidos metálicos de transición reducibles, después de la reducción a temperaturas moderadamente elevadas.

Hoy en día el mecanismo del efecto SMSI no está del todo claro, no obstante se aceptan tres posibles explicaciones. La primera está basada en un efecto electrónico debido a una transferencia de electrones entre el metal y el soporte, originando con ello una alteración en la capacidad de quimisorción de los catalizadores (128-130). La segunda explicación es de tipo morfológico, y supone que tiene lugar una migración del subóxido sobre el metal y/o el metal difunde por debajo del óxido (42,131-133). Ambas posibilidades no son mutuamente excluyentes, y pueden considerarse simultáneamente como perturbación local electrónica y encapsulación (134). La tercera explicación, tomando como modelo el sistema  $M/TiO_2$  sería la formación de una aleación entre el Ti reducido y las partículas soportadas del metal: para cada metal noble se conocen al menos tres aleaciones estables de Ti,  $M_3Ti$ ,  $MTi$  y  $MTi_3$  que pueden disminuir la capacidad de adsorción de  $H_2$  y  $CO$  (135). Hasta el momento no se ha encontrado en literatura ninguna prueba concluyente respecto a ninguno de los modelos, aunque hay datos que avalan uno sobre otro en determinadas circunstancias y dependiendo del sistema Metal/soporte.

Así Martens (136) en su Tesis "A Spectroscopic Characterization of the Structure of Supported Metal Catalysts" trabajando con el sistema  $Rh/TiO_2$  y empleando técnicas de ESR, NMR, Mossbauer, LR y EXAFS, concluye (en 1988) que el modelo válido es el de transferencia electrónica M/soporte.

Conesa y Soria (137) trabajando con muestras de metales nobles soportados sobre  $\text{TiO}_2$  y por espectroscopía ESR llegaron a la conclusión de que ya a temperatura ambiente se observa la formación reversible de iones  $\text{Ti}^{3+}$  por adsorción de hidrógeno. Además afirman que la transferencia de electrones ocurre desde la corriente gaseosa de hidrógeno al soporte por mediación del metal noble. El metal, con actividad catalítica para disociar las moléculas de hidrógeno y recombinar los átomos H, actúa como una "puerta de comunicación" entre las moléculas de  $\text{H}_2$  de la fase gas y los protones de la superficie del óxido.

Centrándonos en el caso concreto que nos ocupa, el sistema  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$ , el primero de los mecanismos propuestos considera que el estado SMSI en dicho sistema está íntimamente relacionado con la presencia de un compuesto superficial intermedio del tipo  $\text{Pt}_n\text{TiO}_x$  en el que x es próximo a la unidad y n es probablemente mayor que 1 bajo las condiciones experimentales de reducción en hidrógeno a temperaturas próximas a los 500 °C (130). Todo ello es el resultado de cuatro requisitos que deben cumplirse para poder hablar de SMSI:

- 1) enriquecimiento superficial del platino altamente disperso, no aglomerado, implicando una migración superficial o difusión del platino hacia las partículas contiguas del  $\text{TiO}_2$

- 2) generación de  $Ti^{2+}$  y su posterior estabilización, dando lugar a la formación de un compuesto, el cual constituye la fuerza motriz para la interdifusión tanto del Pt como del  $TiO_x$
- 3) la migración del  $TiO_x$  ( $x \approx 1$ ) sobre el platino y la presencia simultánea de especies  $Ti^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{2+}$ , originando por un lado la posible recombinación de especies  $TiO_x$ , y por otro la reducción incompleta del  $TiO_2$
- 4) el tratamiento en hidrógeno a altas temperaturas, por encima de 700 °C, produce la formación de un compuesto intermetálico del tipo  $Pt_3Ti$

El estado SMSI no es exclusivo del sistema Pt/ $TiO_2$ . En literatura pueden encontrarse referencias de otros metales como Ir, Pd (138), Rh (42,133,134,138-140) e incluso Ni (131,141) y Fe (142). La única diferencia existente entre el platino y otros metales es que mientras que el platino no sufre sinterización en el estado SMSI, los otros metales sí son susceptibles de que se produzca un crecimiento de las partículas metálicas (42).

Puesto que el SMSI tiene su origen en la mayor o menor reducibilidad del óxido soporte en el proceso de reducción del

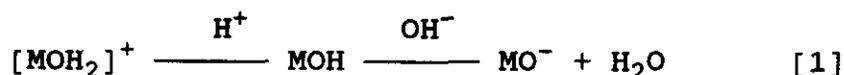
precursor, es preciso estudiar con detalle la operación previa de incorporación de fase activa y su influencia en el desarrollo del proceso.

### VI.3.2.1 Influencia del medio de preparación

Según se ha mencionado previamente, el punto isoeléctrico del óxido de titanio está a pH 6,0, es decir a un pH prácticamente neutro, lo cual hace posible que la incorporación de metal se haga tanto desde pH ácido empleando el Pt en forma aniónica, como desde pH básico con el Pt en forma catiónica. Ambos métodos fueron probados a fin de estudiar la influencia del medio de preparación en las características finales, dispersión, quimi-sorción y actividad catalítica, del sólido.

El establecimiento de una carga superficial en óxidos inorgánicos tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  puede hacerse por dos mecanismos equivalentes pero esencialmente distintos:

1. La adsorción de protones o hidroxilos sobre un centro anfótero

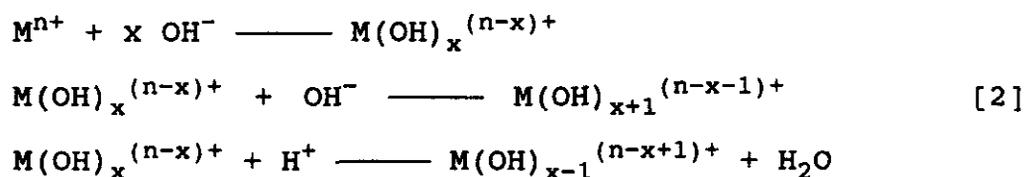


con unas constantes

$$k_+ = \frac{[\text{MOH}_2]^+}{[\text{MOH}][\text{H}^+]}$$

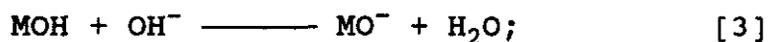
$$k_- = \frac{[\text{MO}^-]}{[\text{MOH}][\text{OH}^-]}$$

2. La formación en solución de especies metálicas hidroxiladas que se depositan en la superficie (143)



En cualquiera de los dos casos el resultado final es el mismo si sólo se considera el estado de carga superficial del sólido final y depende estrictamente del P.I.E. del sólido y del pH del medio.

En el caso de la  $\text{SiO}_2$ , por ejemplo, según se ha señalado anteriormente el punto isoeléctrico sólo puede ser establecido por extrapolación, puesto que al estar a  $\text{pH} \approx 2,0$  no es accesible desde el lado ácido de la curva y el mecanismo de adsorción de cargas, a la hora de incorporar la fase activa cuando se emplea como soporte, sería exclusivamente



la adsorción de cualquier catión en su superficie deberá ser hecha desde medio básico a partir de un complejo catiónico.

En el caso del  $\text{TiO}_2$ , por ser el Ti un elemento del grupo IV B con dos electrones en la capa más externa (ns) y dos electrones en la (n-1)d presenta un estado de oxidación 4+ muy característico que es alcanzado por la pérdida de 4 electrones. La elevada carga generada con ello, hace que tenga una relativamente elevada tendencia a hidrolizarse.

Su P.I.E. está alrededor de pH 6 por lo que al igual que en el caso de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (P.I.E.  $\approx$  9) el acceso a su superficie podrá ser hecho desde ambas direcciones.

Cuando un sólido de las características anteriores se sumerge en una solución de electrolito en la que se produce disociación química de sus componentes, se pone en juego la formación de una doble capa eléctrica que ha sido estudiada por Stern (144), Posner y Quirk (145), Yates et al. (146), Davis et al. (147), James y Parks (71) etc., y que como se ha señalado arriba implicaría que centros ácidos (+) o básicos (-) pudieran ser neutralizados según



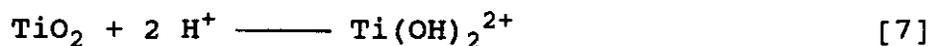
o



(si el electrolito fuera NaCl)

En este contexto, la reacción de incorporación del Pt al  $\text{TiO}_2$  en medio ácido sería la de un anclaje simple entre iones negativos procedentes de la parte aniónica del ácido cloroplatínico  $[\text{PtCl}_6]^-$  y los hidrógenos de la superficie unidos a grupos anfóteros a partir de la inmersión a soluciones de pH más bajo que el de su correspondiente P.I.E. Es decir, los pasos sucesivos de la incorporación de fase activa al  $\text{TiO}_2$  serían

- 1º) Formación del macroanión de Ti a partir de la incorporación de protones de la solución



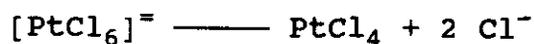
- 2º) Reacción del macroanión



que correspondería a una constante de equilibrio

$$k = \frac{[\text{Ti(OH)}_2\text{PtCl}_6]}{[\text{Ti(OH)}_2^{2+}][\text{PtCl}_6^-]}$$

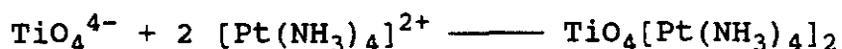
a su vez dependiente de las constantes de equilibrio de [7] y de



En medio básico la incorporación de carga negativa al  $\text{TiO}_2$  sería



para formar titanatos (148); no obstante sólo es ligeramente soluble y en medio básico muy concentrado. La incorporación de Pt ahora debería ser según



Nuevamente se dependería de las constantes del proceso [9] y de



Ahora bien, el establecimiento de la carga superficial, ya sea en medio ácido o en medio básico, supone una variación del pH que en el primer caso sería positiva y en el segundo negativa, y tanto más grande cuanto más centros anfóteros potencialmente activos presente la muestra a los pHs de trabajo, por tanto una buena práctica para seguir de cerca la incorporación de la fase activa será la medida del pH en la solución impregnante antes y después de la experimentación.

En nuestra experimentación siempre se empleó ácido cloropla-

tínico como material de partida que o bien como tal, o bien tras tratamiento con amoníaco en exceso, para dar lugar al complejo amoniacal  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , se empleó en concentraciones de 500 ppm. A partir de esa solución y mediante diluciones adecuadas (que justificarán las diferencias encontradas en pH en las soluciones iniciales) se prepararon las cantidades de solución adecuada, en relación sólido/líquido de 1/40, para que se produjera la adsorción de platino sobre la base de incorporación total, según se ha señalado en el capítulo de Precursores. Se trabajó a 70 °C y en esas condiciones se alcanzaba el equilibrio de adsorción en 120 min.

En la tabla 19 se anotan las variables más relevantes de la incorporación por vía ácida

Tabla 19

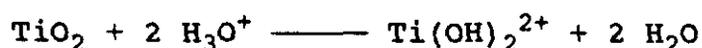
Muestra	pH inicial	pH final	$-\Delta [\text{H}^+]$	%Pt incorporado
Ti-0,0-A-T-R	2,33	2,45	$1,13 \cdot 10^{-3}$	-
Ti-0,1-A-T-R	5,20	5,22	-	0,07
Ti-0,5-A-T-R	2,77	2,77	-	0,36
Ti-2,0-A-T-R	2,18	2,18	-	0,98

Es decir el  $\text{TiO}_2$  en medio ácido (HCl de pH 2,33), se ha protonizado ligeramente según la reacción [7] por incorporación de 0,0452 mmoles  $\text{H}^+$  por gramo de  $\text{TiO}_2$ , lo que supone la

incorporación de 0,0256 mmol Pt/g según la ecuación [8] y por tanto 0,51% de Pt, si no hubiera otro tipo de reacciones en la solución que la de anclaje.

Ahora bien, en el resto de las muestras 0,1, 0,5 y 2,0% de platino no ha habido cambios en el pH de la solución. Si según lo que se ha señalado en el párrafo anterior toda polarización significa una variación de los iones determinantes de la carga, es decir  $H^+$  y  $OH^-$ , la no variación del pH con las soluciones ácidas de platino significaría que no había polarización adicional, lo que está en desacuerdo con la variación mostrada por el blanco.

En literatura (149-151) se han encontrado datos, que se representan en la figura 31, sobre la solubilidad del  $TiO_2$  hidratado (tipo anatasa), precipitado en solución y envejecido a diferentes tiempos y, a pesar de las diferencias de temperatura, medio y tamaño de partículas empleado en las medidas, los resultados son perfectamente concordantes al menos en el intervalo de pH de 1 a 7. Según ellos la hidrólisis del Ti(IV) a pH 2 conduce a una disminución en la solubilidad que indica la presencia exclusivamente de la especie  $Ti(OH)_2^{2+}$  a partir de



con un valor para el log del factor de concentración

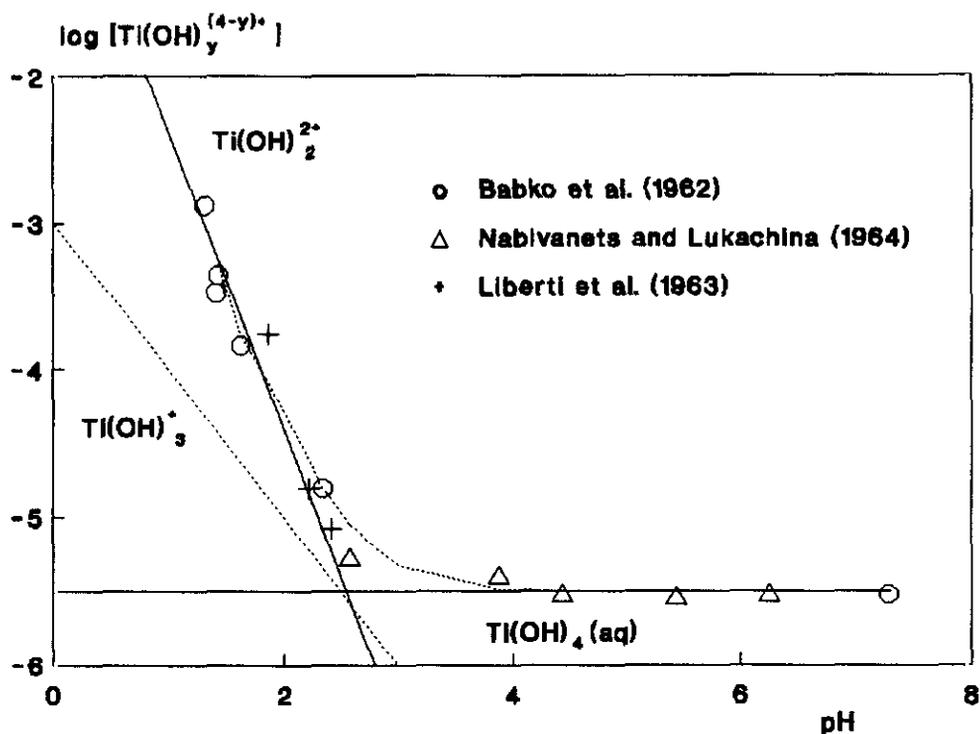


Figura 31

$$Q_{xy} = \frac{[M_x(OH)_y^{(xy-y)+}][H^+]^y}{[M^{z+}]^x}$$

o en nuestro caso

$$Q_{xy} = \frac{[Ti(OH)_2^{2+}][H^+]^2}{[TiO_2]}$$

equiparable a la constante de estabilidad de la reacción:  
 $x M^{z+} + y H_2O \rightleftharpoons M_x(OH)_y^{(xz-y)+} + y H^+$  cuando los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, de -0,5, a 25°C y fuerza iónica de 0,1. Por encima de pH 2, la concentración de  $Ti(OH)_2^{2+}$  disminuye fuertemente y ya alrededor de 2,5 y hasta 7, la

solubilidad es muy baja y constante, formándose especies neutras  $\text{Ti(OH)}_4$  ( $\log Q_{xy}$  es ahora -5,5) (150,151).

Todo ésto significa que se debería trabajar por debajo de pH 2 para conseguir una buena polarización de la superficie del  $\text{TiO}_2$  en orden a anclar el anión cloroplatínico en ella. A las concentraciones de trabajo es posible que la presencia del cloroplatínico dificulte la polarización, o bien que el catión previamente formado en medio ácido pudiera hidratarse en cuanto está aumentando el pH por efecto de la incorporación de los primeros protones a la red, y pasar a  $\text{Ti(OH)}_4 \text{ aq.} + \text{H}^+$ , con lo que quedaría invariable el pH de la solución residual.

Ello en definitiva podría significar que no hay un verdadero anclaje de la especie cloroplatínica y que sólo una adsorción física, tipo van der Waals, se ha producido entre el sólido y la fase activa.

El termoanálisis de las muestras previamente secadas en estufa durante 16 h a 105 °C dió una pérdida continua entre 200 y 300 °C adscribible a la ruptura del anión cloroplatínico, según los termogramas correspondientes de la figura 32, sin ninguna interacción sobre el soporte, lo que corrobora lo señalado anteriormente.



En el caso de la incorporación de fase activa a partir de medio básico (siempre con referencia claro está al P.I.E de la muestra), sólomente si se trabaja a pH por encima de 8 tendría significado lo comentado anteriormente; es decir, entonces el  $\text{TiO}_2$  pasaría a formar titanatos y la desaparición de grupos  $\text{OH}^-$  del medio produciría la correspondiente disminución en el pH. En la tabla 20 se resumen las variaciones correspondientes.

Salvo en el caso correspondiente a 0,5%, hay grandes diferencias entre el Pt cargado y el calculado a partir de la variación del pH. Las mayores diferencias las presenta la muestra correspondiente al 0,1% Pt en que la cantidad calculada en función de las pérdidas de  $\text{OH}^-$  es más de 5 veces la real. Ello quiere decir que en el titanato formado por polarización del  $\text{TiO}_2$ , una gran fracción de centros queda sin saturar por Pt debiendo ser el  $\text{NH}_4^+$  de la solución amoniacal quien se ocupe de ellos. Por otro lado como la solución empleada para la incorporación de fase activa procede por dilución de la preparada con 500 ppm de Pt, es posible que se haya producido disociación del complejo interno



con lo que la concentración del complejo catiónico es menor.

Tabla 20.-

Muestra	pH <sub>i</sub>	[OH <sup>-</sup> ] <sub>i</sub> x 10 <sup>-3</sup>	pH <sub>f</sub>	[OH <sup>-</sup> ] <sub>f</sub> x 10 <sup>-4</sup>	-Δ[OH <sup>-</sup> ] x 10 <sup>-3</sup>	mmolPt/gTiO <sub>2</sub> * x 10 <sup>-3</sup>	mmolPt/gTiO <sub>2</sub> ** x 10 <sup>-3</sup>	%Pt	%Pt real
Ti-0,0-B-T-R	11,13	1,78	10,35	2,24	1,55	62	--	--	--
Ti-0,1-B-T-R	10,41	1,07	10,11	1,29	0,94	37,6	18,8	0,37	0,07
Ti-0,5-B-T-R	11,11	1,65	10,70	5,01	1,15	46	23	0,45	0,44
Ti-2,0-B-T-R	11,71	2,04	10,99	9,77	1,06	42,4	21,2	0,41	1,49

\* Dado que la relación es 1 g de TiO<sub>2</sub> por 40 ml de solución de Pt

\*\* Suponiendo que cada Pt<sup>2+</sup> necesita para anclarse 2 OH<sup>-</sup> según: 4 OH<sup>-</sup> + 2 Pt(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup> ——— 2 Pt(NH<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>

Finalmente en las cinéticas de adsorción en fase líquida, capítulo IV, figura 10, la disminución de la concentración parcial de adsorbible fuerza a un equilibrio entre adsorbato y adsorbible que se traduce en un menor contenido superficial del primero.

En cualquier caso parece obvio que en los límites de pH en que nos estamos moviendo, se llega a un límite de polarizabilidad de la superficie del  $\text{TiO}_2$  que en ausencia de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  equivaldría a  $62 \times 10^{-3}$  mmol/g  $\text{TiO}_2$ . La presencia del platino disminuirá esa polarizabilidad tanto más cuanto más concentrada sea la solución de partida (Debye-Hückel). Aún a sabiendas de la inexactitud del cálculo, tomamos como valor medio de los  $\text{OH}^-$  generados por gramo de  $\text{TiO}_2$   $42 \times 10^{-3}$  mmol lo que supone alrededor de  $2,53 \times 10^{19}$  centros  $\text{OH}^-$  por gramo de  $\text{TiO}_2$  o su equivalente  $0,51 \text{ nm}^{-2}$  para una superficie del  $\text{TiO}_2$  de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . En la estructura cristalina de la anatasa, el  $\text{Ti}^{4+}$  está coordinado octaédricamente a 6 iones  $\text{O}^-$ , siendo las distancias Ti-O,  $1,91 \text{ \AA}$  (2 átomos) y  $1,95 \text{ \AA}$  (4 átomos). El  $\text{O}^-$  está coordinado trigonalmente a tres iones Ti. Dadas las magnitudes relativas de los iones  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r = 0,68 \text{ \AA}$ ) y  $\text{O}^-$  ( $r = 1,40 \text{ \AA}$ ) y su disposición en el espacio como cara (101) o (001), sólo 1 oxígeno de cada 16 sufrirá la polarización al pH de trabajo. Una carga de 0,1% Pt supone la ocupación aproximada de  $0,61 \times 10^{19}$  centros, con lo que  $1,92 \times 10^{19}$  centros quedarían disponibles para nuevos anclajes. La capacidad límite de anclaje para el Pt sería 0,41%,

que se corresponde con la carga teórica del 0,5% y que por tanto será el que se aparte en sus propiedades definitivas de los otros dos. El que se haya adsorbido 1,49% Pt cuando se trabaja con la concentración más elevada, debe suponer que haya dos formas de anclaje, una por compensación electrostática y la segunda, más importante, por adsorción física o de van der Waals como en la adsorción desde medio ácido y que tendrán muy diferente interacción con el soporte.

Al hacer los termoanálisis correspondientes al complejo amoniacal y al precursor se han encontrado las curvas que se han representado en la figura 33, señalando efectivamente la presencia de especies con distinta energía de anclaje al ampliarse el intervalo de pérdida.

El termoanálisis fué seguido de una termoreducción según se ha señalado en el apartado correspondiente, lo que llevó a la selección de 200 °C como temperatura de reducción, figura 13 del capítulo V.

En la tabla siguiente se resumen los resultados obtenidos en la adsorción de platino en ambos medios

Resumiendo, en medio básico con un pH alrededor de 11, generado por las condiciones de síntesis de la sal impregnante ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ ), la capacidad de polarización negativa del  $\text{TiO}_2$

es  $2,53 \times 10^{19}$  centros por gramo. Cargas metálicas por debajo de ese valor (0,41% Pt) no compensarán los centros generados que deberán estabilizarse por otros cationes en el medio ( $\text{NH}_4^+$  en el 0,1% Pt). Por encima, su enlace no será vía adsorción sino por otro tipo de fuerzas (van der Waals) que supondrán un nuevo tipo de interacciones con el soporte.

Tabla 21

% Pt teórico	Intercambio	% Pt real
0,1	aniónico	0,07
0,5	aniónico	0,36
2,0	aniónico	0,98
0,1	catiónico	0,09
0,5	catiónico	0,44
2,0	catiónico	1,49

### VII.3.2 Caracterización

Las diferencias entre los valores de las monocapas correspondientes (capítulo VI) son más importantes aún que en los casos anteriores, creciendo con contenidos decrecientes de Pt. La aplicación en este caso de MET, para comprobar los resultados obtenidos, no ha sido posible por las razones que a continuación se exponen.

Los principios básicos para aplicar la MET al estudio de metales soportados han sido recientemente revisados por Delannay (152). También Aznarez et al. (118) pasaron revista a los métodos más comunes de preparación de muestras para el examen por MET. Al intentar determinar el tamaño de partícula de los catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> por esta técnica surgieron prácticamente todos los puntos que dificultan su empleo, a saber (8): 1) la falta de contraste entre el soporte y las cristalitas metálicas dada la elevada densidad electrónica de ambos materiales y la superposición de cristales facetados procedente del soporte, 2) el bajo contenido de Pt que hace muy difícil localizar la fase cristalina sobre otra fase cristalina ni siquiera en los bordes de la masa de soporte, 3) las altas dispersiones y el bajo tamaño de las partículas conseguido en la preparación, que hace muy difícil distinguirlas de artefacto, y evaluar realmente el tamaño de las mismas tanto en campo claro como en campo oscuro (106). Adicionalmente, supuesto el pequeño tamaño de partículas previsto, existe la posibilidad de una sinterización parcial "in situ" por efecto de la gran intensidad del haz de electrones empleado en el discernimiento de la imagen (136).

Por tanto en este caso concreto, sólo se dispone de los datos de quimisorción de los tres gases H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO realizada sucesivamente sobre cada muestra, previa desgasificación después de cada medida según se ha señalado en el apartado correspondiente. Las condiciones de trabajo son las señaladas anterior-

mente y siempre se ha operado con blancos sobre los que se ha realizado la misma experimentación que con los catalizadores correspondientes, es decir en las mismas condiciones de pH, tiempo y temperatura pero en ausencia de platino.

#### VII.3.2.1 Adsorción de hidrógeno

En la figura 16 del capítulo VI se recogen las isothermas de adsorción de hidrógeno correspondientes a los catalizadores preparados en medio ácido y en medio básico. En ambas series están incluidas también las correspondientes a los soportes después de haber recibido los mismos tratamientos que los catalizadores finales.

En la serie A (ácida) que ha sido reducida a 400 °C no se detecta ninguna adsorción sobre el soporte en todo el intervalo de presiones, mientras que en la serie B (básica) reducida a 200 °C sí que existe una pequeña adsorción a partir de 100 mmHg de presión. Raupp y Dumesic (153) trabajando sobre  $\text{TiO}_2$  tratada a temperaturas entre 25 y 525 °C, detectaron una ligerísima adsorción de  $\text{H}_2$  no disociativa, lo mismo que Henrich y Kurtz (154) trabajando sobre un monocristal de  $\text{TiO}_2$ . Göpel et al. (155,156) sin embargo reportaron que el  $\text{H}_2$  se adsorbía disociativamente a temperaturas de adsorción entre 30 y 75 °C, en centros defectuosos de  $\text{TiO}_2$  (110). En cualquier caso los

recubrimientos han sido muy bajos, por debajo de 0,005 monocapas. Dado que el  $\text{TiO}_2$  en medio básico, según se ha señalado en el apartado correspondiente, sufre una transformación más extensa en su estructura que en medio ácido, con posible formación de  $\text{TiO}_4^{4-}$ , bien se podría atribuir al método de preparación las diferencias encontradas en la quimisorción de  $\text{H}_2$  que por otra parte, según se ha señalado, son despreciables y no afectan al trazado de la isoterma de adsorción sobre Pt.

En la tabla 22 se recogen los datos para dispersión y tamaño de partícula calculados a partir de las isotermas por extrapolación a presión cero. Curiosamente las dispersiones aumentan con el contenido de Pt en la serie A, y son superiores a la unidad en la serie B. Ambos hechos son anómalos, y hay que recurrir a otros procesos, distintos de la quimisorción sobre el metal para explicarlos.

Tabla 22

Catalizador	Monocapa Moléc.ads. $\times 10^{18}$	Dispersión	d (nm)
Ti-0,1-A-R-T	0,41	0,37	2,30
Ti-0,5-A-R-T	3,73	0,67	1,30
Ti-2,0-A-R-T	11,10	0,73	1,15
Ti-0,1-B-R-T	2,51	1,81	(0,50)
Ti-0,5-B-R-T	7,20	1,06	(0,80)
Ti-2,0-B-R-T	16,71	0,72	1,17

Los catalizadores preparados en medio ácido fueron reducidos a temperatura más elevada que los de medio básico, 400 °C frente a 200 °C. Esta temperatura es lo suficientemente elevada como para provocar un estado de SMSI (42), o por lo menos para originar un estado "incipiente" de SMSI. Este efecto no parece manifestarse en el caso del catalizador del 0,98% Pt preparado en medio ácido; sin embargo a medida que disminuye el contenido en fase activa, se observa una disminución en la capacidad para adsorber hidrógeno, lo cual podría ser un indicativo de la existencia del efecto SMSI, más acentuado cuanto menor es el contenido metálico de los catalizadores.

Con los precursores preparados en medio básico sólo se necesitó una temperatura de 200 °C para efectuar la reducción. En este caso la temperatura fué demasiado baja para provocar un estado SMSI, según muestran los resultados de dispersión, resumidos en la tabla anterior. El catalizador con el 1,49% de platino presenta una dispersión igual a su correspondiente de la serie ácida, sin embargo a medida que disminuye el contenido metálico de los catalizadores, aumenta la adsorción relativa de hidrógeno llegando a ser la dispersión mayor que la unidad.

El aumento en la capacidad de adsorción de hidrógeno de los catalizadores puede deberse a dos motivos fundamentalmente:

1) al spillover de hidrógeno, favorecido por los bajos tamaños de cristal, y 2) a la reducción del óxido de titanio catalizada

por el platino metálico. Conesa y col. (157) en un estudio sobre catalizadores Rh/TiO<sub>2</sub> mediante EPR y NMR afirman que se produce reducción del TiO<sub>2</sub> en corriente de hidrógeno, y que dicha reducción está catalizada por el metal noble soportado. La generación de iones Ti<sup>3+</sup> en el sistema, la describen mediante



y/o



donde H<sup>+</sup>TiO<sub>2</sub> representa a los protones transferidos al soporte (o a un punto más o menos próximo al metal) e inicialmente estabilizados en el óxido probablemente como OH<sup>-</sup>, los cuales son finalmente evacuados como H<sub>2</sub>O a, aproximadamente, 200 °C dejando iones Ti<sup>4+</sup> con baja coordinación en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

### VII.3.2.2 Adsorción de oxígeno

En la figura 19 del capítulo VI, se incluyen las isotermas de adsorción de oxígeno correspondientes a las series A y B y al soporte tratado en exactamente los mismos términos, empleado como blanco. En la tabla 23 se recogen los datos de dispersión

calculados por extrapolación a presión cero de los datos de adsorción correspondientes a la fase activa.

Tabla 23

Catalizador	Pt real %	T red °C	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	D <sub>O</sub>
Ti-0,0-A-T-R	--	400	0,50	--
Ti-0,1-A-T-R	0,07	400	2,65	2,44
Ti-0,5-A-T-R	0,36	400	4,70	0,85
Ti-2,0-A-T-R	0,98	400	3,40	0,22
Ti-0,0-B-T-R	--	200	0,51	--
Ti-0,1-B-T-R	0,09	200	1,04	0,75
Ti-0,5-B-T-R	0,44	200	3,99	0,59
Ti-2,0-B-T-R	1,49	200	10,26	0,44

En primer lugar, como ocurre sobre SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hay que destacar la diferencia en los valores de la monocapa con relación al hidrógeno lo que invalida algunas de las medidas con los diferentes gases o probablemente las dos, a no ser que se encuentre una justificación adicional para alguna de ellas.

En segundo lugar conviene destacar la elevada adsorción de oxígeno sobre el blanco tanto en la serie A como en la serie B, según se representó en la figura 19 (pág. 96).

En tercer lugar la elevada dispersión calculada para la

serie A que además transcurre en sentido contrario que la calculada por adsorción de hidrógeno.

Finalmente hay que señalar que sobre la serie B, la dispersión calculada es aproximadamente la mitad de la calculada por quimisorción de hidrógeno.

Para explicar las anomalías presentadas entre ambas series de resultados se puede recurrir a diversas causas.

En primer lugar existe un efecto morfológico de las caras cristalinas del metal en relación con la estequiometría de la adsorción de oxígeno. Según se ha señalado anteriormente en el apartado correspondiente al sistema Pt/SiO<sub>2</sub>, y siguiendo las leyes de crecimiento de cristales (108), en microcristales las caras más frecuentemente presentadas son las del tipo (111). También Yacaman et al. (105) sostienen que la forma de las partículas más frecuentemente encontrada en catalizadores soportados es la de cubooctaedros con incidencia dominante en las caras (111) y (100). Estas caras podrían acoplarse fácilmente a las caras (001) y (101) de la anatasa creciendo epitaxialmente con ella, según el esquema de la figura 34.

El recubrimiento máximo que pueden tener este tipo de caras es 0,5 (103), por lo que dependiendo de la frecuencia de ellas frente a las otras, las estequiometrías aplicables en el cálculo

de las dispersiones sería distinta (30,104). Este factor morfológico, es aplicable a tamaños de cristal por encima de 30 Å (158) pero a priori no puede ser descartado en los cálculos realizados.

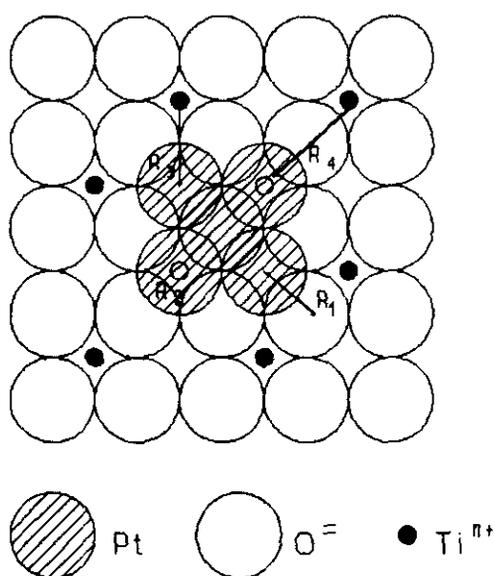


Figura 34

Más importancia en las condiciones de trabajo tiene las aportaciones del propio soporte.

En efecto, como ya se ha venido diciendo a lo largo de este trabajo, la reducibilidad de los materiales que constituyen los soportes de metales finamente divididos, puede afectar grandemente a las propiedades adsorbentes de éstos a través de la creación del estado SMSI. Ese estado necesita para su generación que los óxidos soportes puedan ser reducidos a subóxidos a

temperaturas moderadas, por debajo de 400 °C, y aún de 200 °C. Este sería el caso del  $\text{TiO}_2$  tanto de la serie A (reducida a 400 °C), como el de la serie B (reducido a 200 °C). El  $\text{TiO}_2$  no sólo es reducido por  $\text{H}_2$  en las condiciones de trabajo, sino que además puede perder  $\text{O}_2$  en los sucesivos ciclos de desgasificación pasando a  $\text{TiO}_x$ , oxidable a bajas temperaturas. Recientemente Hoflund et al. (159) han demostrado por ISS, AES, ESCA y HRAES que el tratamiento en  $10^{-6}$  mmHg de  $\text{H}_2$  o vacío a 400 °C durante 1 h, producía pérdida superficial de  $\text{O}_2$  y formación de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  y aún  $\text{TiO}$ . El tratamiento posterior con  $\text{O}_2$  reconvertía a la región superficial estudiada en  $\text{TiO}_2$ .

Pero la situación es más grave cuando hay metal finamente dividido presente porque entonces como ha demostrado Martens (136) por EXAFS, cuando se calienta un catalizador de Rh (Pt)/ $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente en presencia de  $\text{O}_2$ , el subóxido  $\text{TiO}_x$  en las proximidades del metal comienza a reoxidarse, disminuyendo la interacción metal/soprote, y alcanzando un grado de oxidación más completo que en el caso de que se realice la oxidación del soporte solo.

Esto quiere decir por un lado, que la fuerte adsorción de oxígeno por el soporte, viene justificada por la reducción bien por hidrógeno, bien por efecto del tratamiento de desgasificación previo a la quimisorción pero además lo que es más grave, que la utilización del blanco para ajustar los datos de quimisorción es

insuficiente a la hora de aplicar el valor de la monocapa para la determinación del tamaño cristalino, porque el grado de oxidación alcanzado por el soporte es mayor en el segundo caso.

Recientemente ha sido demostrado (84) que la oxidación es en general un proceso lento y activado y que en determinadas condiciones puede no limitarse a la superficie externa de las partículas produciendo oxidación real de la muestra. Esto explicaría la forma de las isotermas y reduce la aplicabilidad de los datos de adsorción de oxígeno a la primera parte de las mismas.

Finalmente si la elevada quimisorción de  $O_2$  es un indicio de la restauración del óxido original, y de las propiedades originales de las partículas metálicas, los datos obtenidos de quimisorción de  $O_2$  invalidan asimismo los datos de quimisorción de  $H_2$ , al menos los correspondientes a la serie A (ácida) que vendrían afectados por el estado SMSI generado en este caso a temperaturas tan altas como  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , y reducirían la adsorción de  $H_2$  en cantidades inversamente proporcionales al tamaño de la partícula, más en los catalizadores con  $0,1\%$  Pt, que con  $2\%$  Pt explicando el orden creciente de las dispersiones.

En el caso de la serie B (básica) y suponiendo que el efecto de la morfología de las partículas, como en el caso anterior, sea mínimo, probablemente no se haya llegado al estado SMSI, dada la

temperatura de reducción, y únicamente un efecto de reducción del soporte por efecto de los tratamientos a vacío, pueda estar presente. No hay contradicción aparente en las dispersiones obtenidas por O<sub>2</sub> especialmente, si los datos de quimisorción de H<sub>2</sub> están alterados por spillover según se ha señalado anteriormente al no estar presente el efecto SMSI en la interfase Pt/TiO<sub>2</sub>.

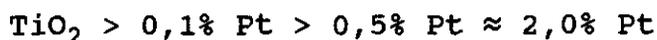
#### VII.3.2.3 Adsorción de monóxido de carbono

En las gráficas de la figura 21 del capítulo VI (pág. 101) se resumen los datos de adsorción de CO sobre las series ácida y básica de catalizadores. En la tabla 24 se da el valor de la monocapa para ambas series

Tabla 24

Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>	Catalizador	Monocapa Moléc.ads.x10 <sup>18</sup>
Ti-0,0-A-T-R	41,25	Ti-0,0-B-T-R	5,50
Ti-0,1-A-T-R	34,50	Ti-0,1-B-T-R	24,14
Ti-0,5-A-T-R	19,28	Ti-0,5-B-T-R	29,31
Ti-2,0-A-T-R	20,65	Ti-2,0-B-T-R	37,13

Sorprendentemente la adsorción global se produce en la serie A según

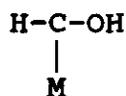


es decir, más en el blanco que en los catalizadores. El efecto es como si el Pt inhibiera la adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$  tanto más cuanto mayor es el contenido de fase activa, y mucho más en la serie A que en la serie B.

Hasta el momento estaba generalmente admitido que en el estado SMSI los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  perdían su capacidad para adsorber CO e  $\text{H}_2$ , siendo en efecto la reducción de esa capacidad una indicación cierta de que se había producido el estado SMSI en cualquier etapa del tratamiento de los catalizadores. En literatura hay numerosas referencias al hecho. La explicación generalmente admitida es que a elevada temperatura se produce una reducción parcial del soporte que o bien por efecto electrónico, bien por decoración, bien por formación de una aleación  $\text{M}_x\text{Ti}_y$  inhibe la capacidad del metal para adsorber CO según se ha explicado anteriormente.

Ahora bien, según se ha venido señalando a lo largo de este trabajo, una oxidación débil a temperatura ambiente regenera el estado superficial por lo que dado que la quimisorción de CO se produce en la secuencia  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , CO según se ha señalado, no hay ninguna posibilidad de disminución de la cantidad adsorbida en función del SMSI.

La adsorción de CO ha sido muy estudiada como paso previo de reacciones tanto de oxidación  $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}_2$  a temperatura entre 25-300 °C sobre catalizadores de Pt, Pd, Ir, Rh, Ru y Ni, como de reducción con H<sub>2</sub>, para dar reacciones de metanación sobre catalizadores de Ni, de Fischer-Tropsch sobre Co y Ru fundamentalmente, o de formación de metanol sobre Pd y Rh soportados sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> (22,160-163). Las primeras requieren una adsorción no disociativa de la molécula de CO, mientras que las segundas necesitan la disociación como paso previo a la formación de un complejo superficial



seguido de hidrogenólisis, hidrocondensación etc., necesitando siempre temperaturas superiores a 225 °C.

Tampoco cabe pues, en las condiciones en que se produce la quimisorción de CO, ninguna posibilidad de reacción adicional con H<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> residual de los pasos anteriores de quimisorción.

Desde el trabajo previo de Yates (146) se sabe que el CO se adsorbe débilmente sobre el TiO<sub>2</sub> en cantidades crecientes y con mayor energía de enlace en función del grado de reducción (153). Varios equipos investigadores (164,165) han señalado que las reacciones de metanación comienzan por la adsorción de CO sobre

centros ácidos del soporte, ahora bien este estado de adsorción no estaría muy poblado bajo presiones moderadas de CO debido a la presencia de adsorbatos más fuertemente unidos. Burch y Flambard (166), también estudiando la reacción de metanación, señalan que el CO se adsorbe y es subsiguientemente disociado en centros interfaciales metal-soporte con el carbono enlazado al metal y el oxígeno con la vacante aniónica asociada con un catión  $Ti^{3+}$ . En el mismo sentido se pronuncian Vannice y Sudhakar (167) y Jin et al. (168), trabajando con  $Pt/CeO_2$ .

Beck et al. (31) señalan que el CO se adsorbe de dos formas con alta y baja energía de enlace respectivamente. La primera está adsorbida sobre  $Ti^{4+}$  y probablemente a través del oxígeno del CO: su intensidad aumenta con la temperatura de tratamiento previo y su densidad no es superior a 1 centro sobre cada 100 oxígenos superficiales. La forma débilmente adsorbida parece que corresponde a la adsorción de CO sobre los aniones de oxígeno superficiales y sería a través del C: la densidad de centros depende de la presión de medida y puede alcanzar hasta un CO por cada dos centros aniónicos superficiales. Sobre anatasa sólo se ha encontrado esta última especie, siendo suficiente una evacuación a temperatura ambiente para eliminarla.

En los datos correspondientes a la serie ácida, presentados en la tabla 24, no sólomente no hay un aumento de la cantidad adsorbida con respecto a la del  $TiO_2$  (blanco) que pudiera

adscribirse a la fase metálica, sino que hay una disminución tanto mayor cuanto más elevado es el contenido de fase activa. Esta inhibición de la adsorción puede provenir tanto del soporte, como de la fase activa o de la interacción metal/soporte.

El blanco original del  $\text{TiO}_2$  con un cierto número de centros ácidos debidos a oxígenos aniónicos y  $\text{Ti}^{4+}$  expuestos, al sufrir los tratamientos de polarización en medio ácido o básico como paso previo a la incorporación de fase activa, aumentará ( $\text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ) o disminuirá ( $\text{TiO}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_4^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ) respectivamente el número de centros de adsorción. La reducción posterior afectará más a la serie A (400 °C) que a la B (200 °C) tanto por pérdida de agua como por reducción del soporte. Esto concuerda con los resultados publicados recientemente por Tanaka et al. (169) quienes han comprobado la generación de centros básicos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  durante el proceso de reducción con hidrógeno. Los procesos de quimisorción de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  regeneran el estado de oxidación del  $\text{TiO}_2$ , pero no los centros adscribibles a deshidratación, y tanto menos cuanto mayores sean los tiempos y temperaturas de tratamiento.

La incorporación de fase activa (capítulo IV) no afecta aparentemente a la acidez superficial en la serie A, pero sí a la serie B, con lo que la utilización de los blancos experimentales no tiene mucho sentido.

Por parte del Pt puede ocurrir que: 1) previo a la exposición a CO se haya oxidado con el oxígeno residual de la quimisorción por transformación térmica durante la evacuación a una forma de mayor energía de enlace, con lo que no contribuiría a la adsorción. 2) El efecto SMSI catalizado por el Pt reducido, que facilitaría la reducibilidad del  $Ti^{4+}$  en torno a él a  $Ti^{3+}$  así como la pérdida de oxígenos superficiales. 3) Además dado que los tamaños de Pt y  $O^{\ominus}$  son equivalentes, cada átomo de Pt puede "estabilizar" cuando menos el átomo de oxígeno en el que se apoya y así disminuir efectivamente la adsorción en la fracción correspondiente a los oxígenos involucrados. Ahora bien, la formación de OPT que inhibiera la adsorción en la serie ácida, no es verosímil en las condiciones de trabajo, a no ser que la elevada dispersión metálica disminuyera la energía necesaria para realizarla. La temperatura necesaria para una oxidación superficial del Pt metal es superior a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (170), y aquí nunca se revasaron los  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y además en evacuación. Tampoco al efecto SMSI puede adscribirse la pérdida en la capacidad de adsorción puesto que la muestra ha sufrido una oxidación/quimisorción de  $O_2$  previa que debería anularlo.

Queda por tanto el tercer efecto como explicación de la disminución experimentada en la adsorción.

En la tabla 25 están dados los valores correspondientes a

la monocapa, medidos y calculados en función del número de átomos de Pt presentes y la correspondiente "estabilización".

Tabla 25

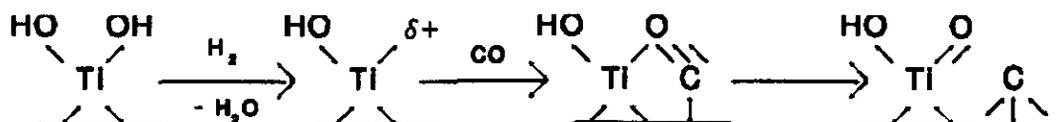
Catalizador	Platino átomos x $10^{18}$	Monocapa x $10^{18}$		$\Delta N$
		Medida	Calculada	
Ti-0,0-A-T-R	--	41,25	--	--
Ti-0,1-A-T-R	2,16	34,57	39,09	-4,52
Ti-0,5-A-T-R	11,10	19,28	30,15	-10,87
Ti-2,0-A-T-R	30,30	20,65	10,95	+9,70
Ti-0,0-B-T-R	--	5,59	--	--
Ti-0,1-B-T-R	2,78	24,14	2,81	+21,33
Ti-0,5-B-T-R	13,58	29,31	-7,99	+37,30
Ti-2,0-B-T-R	46,00	37,13	-40,41	+77,54

Evidentemente la explicación no es válida para la serie B, pero en la A, salvo para la muestra con 2% de Pt está claro que la inhibición real de la adsorción es muy superior a la calculada y habrá que buscar una explicación adicional que la justifique.

Para estudiar el alcance de las últimas suposiciones se ha hecho una nueva quimisorción directa de CO sobre blanco y muestra Ti-2,0-A-T-R sin haber sufrido la secuencia de quimisorciones sucesivas de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La cantidad adsorbida sobre el TiO<sub>2</sub> ha pasado de 41,25 x 10<sup>18</sup> a 32,9 x 10<sup>18</sup> moléculas de CO en la

monocapa, lo que supone un aumento del 20% adscribible a los sucesivos tratamientos en la secuencia  $H_2$  ~~(des)~~  $O_2$  ~~(des)~~ CO.

Pero además se ha detectado en esta muestra por SEM y TGA la presencia de una fracción importante de C depositado eliminable por  $O_2$  a 150 °C, procedente de la reducción del CO. Este efecto que ha sido detectado por otros autores (171-175) ha sido explicado por la reducción de CO sobre  $Ti^{3+}$  procedente de la reducción del  $TiO_2$  a elevada temperatura según el siguiente mecanismo



Sobre la muestra Ti-2,0-A-T-R, la monocapa es  $34,85 \times 10^{18}$  bastante superior a la formada sobre la muestra después de haber sufrido la secuencia total de la quimisorción,  $20,65 \times 10^{18}$ . Es decir, el tratamiento con  $O_2$  produce en el  $TiO_2$  el aumento de la capacidad de adsorción y la inhibición de la formación de C, mientras que sobre el catalizador disminuye la capacidad global de adsorción. A nuestro parecer, ambos efectos pueden explicarse por el SMSI que se manifiesta en nuestras condiciones de operación fundamentalmente sobre el soporte. Así según Yates (146) la adsorción de CO se realiza débilmente sobre los oxígenos aniónicos superficiales, la reducción ocasiona la pérdida de

oxígeno que se manifestará en la disminución de adsorción débil pero que eliminará CO reoxidando el sustrato con formación de C. Este efecto es menos intenso que el anterior o bien el C depositado envenena la superficie e inhibe la subsiguiente adsorción que es función de la presión y del tiempo. Cuando el Pt es soportado se favorece la formación de  $TiO_x$  en el proceso de reducción por lo que la fracción de CO empleada en la reoxidación es ahora superior y en definitiva se traducirá en un aumento de la cantidad adsorbida.

Según esto, la situación podría ser la siguiente: Según se ha señalado anteriormente, en la anatasa el  $Ti^{4+}$  está coordinado octaédricamente a sus iones  $O^=$  a unas distancias 1,91 y 1,95 Å respectivamente. El  $O^=$  a su vez está unido trigonalmente a sus tres iones  $Ti^{4+}$  (176).

En la superficie, el ión  $Ti^{4+}$ , ocupa la mitad de los sitios octaédricos comprendidos entre oxígenos adyacentes dispuestos en caras (001) y (101) que son las más probables en la anatasa (136); también se ha señalado que las partículas metálicas con estructura (111) crecen epitaxialmente sobre esas caras del  $TiO_2$  (o  $TiO_x$ ) acoplándose a los  $O^=$  con los que tienen un tamaño comparable (radios de 1,3 y 1,4 Å) e interactuando con ellos a través del método de preparación. Así cada Pt depositado podría estabilizar no sólo el oxígeno bajo él, sino los circundantes hasta una distancia máxima, en función de la cara sobre la que

se depositen. Un único átomo en una cara (101) podría actuar sobre 1+4 átomos circundantes, mientras que 2 lo harían sobre 2+6, 4 sobre 4+8 y así sucesivamente anulando 4, 3, 2 etc. oxígenos por átomo de Pt depositado. La quimisorción de CO sería el resultado de tres efectos: 1) adsorción débil sobre oxígenos aniónicos del soporte 2) adsorción sobre los átomos de Pt y 3) disminución de la adsorción sobre los centros de 1, en función de un factor de los centros de 2. Es decir, la adsorción medida sería  $n_{TiO_2} + n_{Pt} - a n_{Pt}$ , en donde  $n_i$  sería el número de centros capaces de adsorber sobre cada uno de los componentes  $TiO_2$ , Pt y  $a$  la fracción de centros de adsorción de  $TiO_2$  inhibidos por el Pt; admitiendo que  $n_{TiO_2}$  sea el número de centros medidos en el blanco y  $n_{Pt}$  el número total de átomos de Pt, se obtiene para  $a$  valores de 4,09, 2,98 y 1,7 respectivamente para cargas de 0,1, 0,5 y 2,0% de Pt que concuerdan muy bien con la presencia de partículas de 1, 2 y 4 átomos de Pt, según se ha señalado anteriormente. El cuadro que se presentaría sobre la superficie del Pt/soporte sería el mostrado en la figura siguiente:

Para explicar los resultados obtenidos en la serie B, hay que acudir al proceso de incorporación de fase activa. En el capítulo correspondiente se señalaba que la incorporación de  $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$  produciría unas variaciones en el pH de la solución impregnante -equivalentes a  $OH^-$  incorporados a la superficie para formar titanatos- diferentes para cada concentración. Estos incrementos suponían (Tabla 20) 62,0, 37,6, 46,0 y 42,4

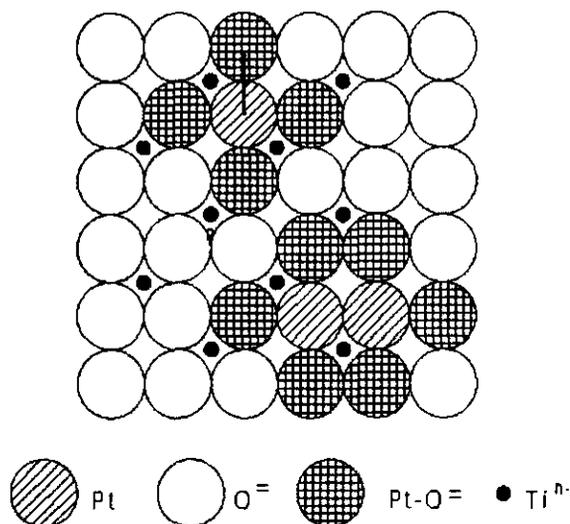


Figura 35

$\mu\text{mol}$  de  $\text{OH}^-$  por gramo de  $\text{TiO}_2$  respectivamente para el blanco y las muestras con 0,1, 0,5 y 2,0% de Pt. Ello significa que los centros de adsorción aniónica, variarán de manera semejante y que las cantidades correspondientes de CO adsorbido sobre el soporte serán 20,3, 15,6 y 17,2  $\times 10^{18}$  que no andan muy lejos de los resultados obtenidos. Es decir, que en la serie B, basta recurrir a las variaciones de acidez o basicidad del soporte para explicar los datos de adsorción. En la serie A, tratada a más alta temperatura, es preciso acudir además a la inhibición producida por la fase metálica dispersa, en los átomos circundantes de  $\text{TiO}_2$ , según se ha señalado.

Para corroborar, al menos cualitativamente, el mecanismo propuesto para explicar los resultados obtenidos en las quimisorciones de CO se hizo una prueba puntual siguiendo por



espectroscopía infraroja por Transformadas de Fourier la adsorción de CO sobre el  $\text{TiO}_2$  sin someterle a la etapa de reducción, el  $\text{TiO}_2$  que se había pretendido utilizar como blanco en las medidas de quimisorción y el catalizador Ti-2,0-A-T-R. Los espectros se registraron exponiendo las muestras a presiones crecientes de CO intentando con ello reproducir cada punto de las correspondientes quimisorciones. En la figura 36 se muestran los espectros obtenidos a una presión de 100 mmHg de CO sobre cada una de las muestras.

Las conclusiones que se derivan de la interpretación de los espectros corroboran todo lo dicho anteriormente puesto que:

- 1) En el  $\text{TiO}_2$  sin reducir sólo se experimenta un ligero aumento de la intensidad de la banda de  $2200 \text{ cm}^{-1}$  en el rango de presiones entre 0 y 300 mmHg de CO
- 2) En el  $\text{TiO}_2$  reducido, la banda que aparece a  $2200 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro original se resuelve en otras dos, una a  $2210$  y otra a  $2170 \text{ cm}^{-1}$  que varían paralelamente con la presión hasta 150 mmHg de CO. Posteriormente sale el espectro plano, lo que puede significar que no hay adsorción adicional por encima de esa presión habiéndose alcanzado por tanto la monocapa.
- 3) En la muestra Ti-2,0-A-T-R se puede observar un

corrimiento de bandas hasta  $2060\text{ cm}^{-1}$  que también alcanza un máximo a la misma presión que la anterior.

Es decir, como conclusión puede decirse que la introducción de Pt ha inhibido la adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$ , mientras que aparece una nueva banda relacionada con la quimisorción sobre platino que crece también hasta alcanzar la monocapa.

Como resumen de todo lo anterior se puede decir: el CO se adsorbe sobre los  $\text{O}^\ominus$  superficiales y sobre el Pt metálico de los catalizadores Pt/ $\text{TiO}_2$ . Cuanto menor es el contenido metálico, mayor es el componente debido al  $\text{O}^\ominus$  y sólo a cargas elevadas de Pt podría desdeñarse la acción adsorbente del soporte. Debido a las modificaciones que el proceso de incorporación de fase activa induce en el soporte, no es posible tener una idea de la dispersión metálica a partir de las diferencias de adsorción entre el blanco y el catalizador final cuando el tratamiento de reducción se realiza a baja temperatura. En especial cuando el tratamiento de reducción se realiza a temperatura elevada,  $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ , el Pt inhibe la adsorción débil de CO por los oxígenos subyacentes, por lo que en uno y otro caso, el trabajar con las especies irreversiblemente adsorbidas, en lugar de por diferencias con el blanco es absolutamente necesario.

La inhibición de la adsorción de CO por el Pt como consecuencia del efecto SMSI ha sido igualmente demostrada y dado que

la morfología de las partículas sigue siendo la misma, será preciso regenerar la superficie con un tratamiento por  $O_2$  a baja temperatura, antes de proceder a la quimisorción de  $CO$ , y trabajar posteriormente con la especie irreversiblemente adsorbida.

En resumen, de la quimisorción directa de  $H_2$ ,  $O_2$  o  $CO$ , no es posible sacar información fiable respecto a la extensión de la monocapa adsorbida, cuando se trabaja con elevadas dispersiones  $Me/TiO_2$ . En términos generales puede venir afectada por:

- a) un término de inhibición de  $H_2$  y  $CO$  si la muestra ha sido reducida a temperatura elevada por generación del efecto SMSI
- b) un término de exacerbación por parte del spillover de hidrógeno, si la muestra ha sido reducida a bajas temperaturas
- c) un término de exacerbación en el caso de adsorción de  $O_2$  empleado en la regeneración de la superficie metálica en estado SMSI, si se ha reducido a elevada temperatura, o del soporte modificado por los tratamientos de reducción y desgasificación previos a la quimisorción, o de oxidación parcial del metal si se trabaja a elevadas presiones y tiempos prolongados de exposición

- d) hay finalmente un término morfológico relacionado con la estructura del metal soportado que puede, por impedimento estérico, disminuir la estequiometría de la reacción.

En el caso que nos ocupa, la adsorción de  $H_2$  sobre muestras preparadas desde el medio ácido está disminuida por SMSI; el efecto es tanto menor cuanto mayor es el tamaño de la partícula y por tanto, en principio, cuanto mayor es la carga metálica soportada. La adsorción de  $O_2$  está aumentada por un efecto de regeneración de la superficie previamente reducida en los tratamientos de reducción del metal. El efecto es proporcionalmente menos importante cuanto mayor es la carga metálica, pero entonces la morfología de la partícula es muy diferente y se puede producir una inhibición en función de las distintas caras cristalinas expuestas. Este efecto cobra importancia en tamaños de partícula superiores a 30 Å. Finalmente la adsorción de CO sólo puede tenerse en cuenta si se trabaja exclusivamente con datos de quimisorción irreversible y cuando no hay SMSI presente.

En muestras procedentes de medio básico los efectos son menos pronunciados aunque un exceso en la adsorción de  $H_2$  por spillover al soporte, tanto menos importante cuanto mayor es la capa metálica, está presente. Aparentemente no hay problemas con los datos de quimisorción de  $O_2$ , y nuevamente son muy abultados, aunque en menor proporción que en los anteriores, los correspon-

dientes a la quimisorción de CO. Todos los efectos disminuyen cuando se trabaja con contenidos crecientes de metal, aún cuando entonces se aumente la posibilidad de sinterización.

### VII.3.3 Reacción test

Según se ha señalado anteriormente los valores de quimisorción no son fácilmente asignables a la mera adsorción por los metales soportados de las moléculas sonda empleadas; sólo en circunstancias bien conocidas y desde luego con tamaños de partícula superiores a 30 Å, se puede sacar información con relación a la superficie activa del metal soportado en estudio.

Además la adsorción de moléculas sonda se realiza en condiciones muy alejadas de las de reacción por lo que no necesariamente son extrapolables los datos conseguidos, al desconocerse la evolución de ambas propiedades, quimisorción y actividad catalítica, con las condiciones de trabajo.

Por eso se han venido empleando en cierto modo reacciones test, que se proponen estudiar la actividad del catalizador en una reacción conocida en la que se pone en juego la misma propiedad para la que el catalizador ha sido diseñado: reacciones ácido-base para catálisis ácida, reacciones de transferencia de hidrógeno por ejemplo para procesos hidrogenantes, etc.

Como es sabido (177) hay un gran número de investigaciones que señalan que la actividad y la selectividad catalíticas de un metal cambian cuando el tamaño de partícula disminuye, el rango de tamaños en que se ejerce la influencia depende de la naturaleza de la reacción y de los metales involucrados. Según se ha demostrado anteriormente, esas diferencias de reactividad se pueden atribuir a efectos tanto geométricos -mayor número de centros de baja coordinación (178), diferente simetría de empaquetamiento (179)- como electrónicos -SMSI, cambios en la densidad de carga (177)- y sólo por encima de un determinado tamaño de partícula dejan de incidir en los resultados conseguidos. Nuevamente nos encontramos aquí por tanto con el mismo problema que se señaló en la adsorción. No obstante, dada la incertidumbre de los ensayos realizados, se ha pretendido completar la información conseguida con el empleo de dos reacciones, una insensible a la estructura, hidrogenación de benceno, y otra en cierto modo sensible, desproporción de ciclohexeno, según se ha señalado en capítulos anteriores.

#### VII.3.3.1 Hidrogenación de benceno

Al igual que sobre los sistemas Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha realizado la hidrogenación de benceno sobre Pt/TiO<sub>2</sub> en las condiciones experimentales señaladas en el capítulo II.

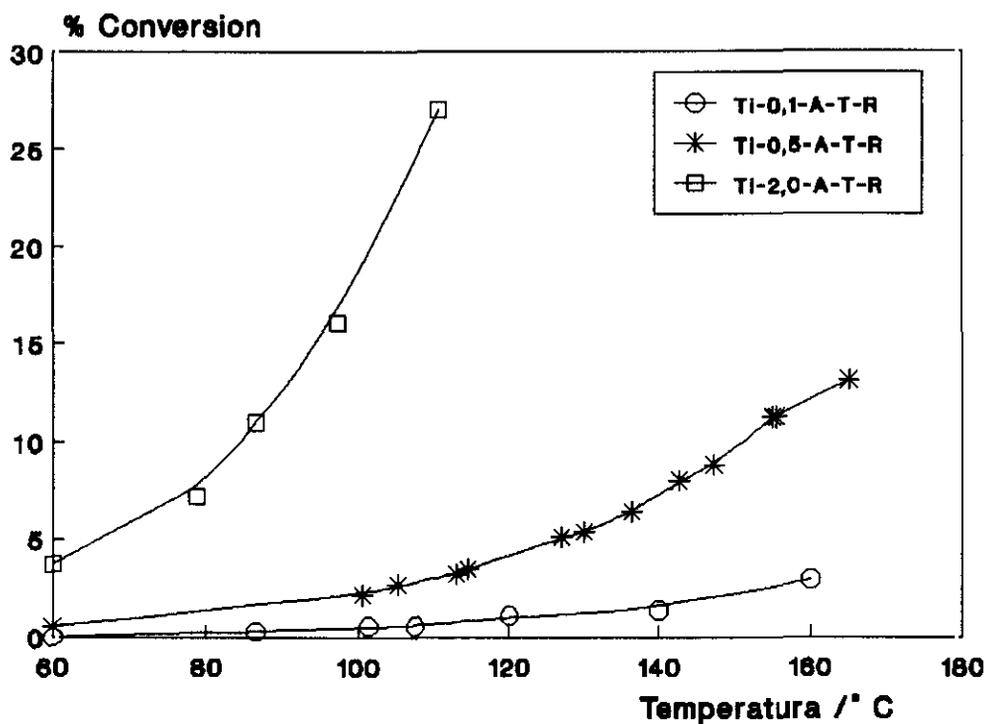
Los resultados obtenidos para ambas series de catalizadores se representan en las gráficas de las figuras 37 (medio ácido) y 38 (medio básico) y se resumen en la tabla 26.

Tabla 26.- Hidrogenación de benceno

Catalizador	% Pt	$P_H$ torr	$P_B$ torr	LHSV	$H_2/HC$	$E_a$ kcal/mol	TOF 1/s
Ti-0,1-A-T-R	0,07	697	63	0,96	11,1	7,7	0,04
Ti-0,5-A-T-R	0,36	697	63	1,78	11,1	9,8	0,04
Ti-2,0-A-T-R	0,98	697	63	2,26	11,1	10,7	0,17
Ti-0,1-B-T-R	0,09	728	32	0,42	22,8	10,7	0,03
Ti-0,5-B-T-R	0,44	727	33	0,96	22,0	7,3	0,40
Ti-2,0-B-T-R	1,49	697	63	8,82	11,1	12,7	0,22

En ella se incluyen además las presiones relativas de los reactantes (hidrógeno, columna 3, y benceno, columna 4), la velocidad espacial (columna 5) y la relación  $H_2$ /Hidrocarburo (columna 6) empleadas. Los parámetros cinéticos,  $E_a$ , se han calculado como en capítulos anteriores a partir de los datos de conversión por aplicación de la ecuación de Arrhenius expresada como  $\ln \text{TOF}$  frente a  $1/T$  según puede verse en las gráficas de las figuras 37 y 38. Dada la incertidumbre de los datos de quimisorción se considera como TOF el correspondiente al número total de átomos de Pt en el catalizador. En la última columna se dan estos valores referidos a la conversión a 100 °C considerada como típica.

### HIDROGENACION DE BENCENO



### Representacion de Arrhenius

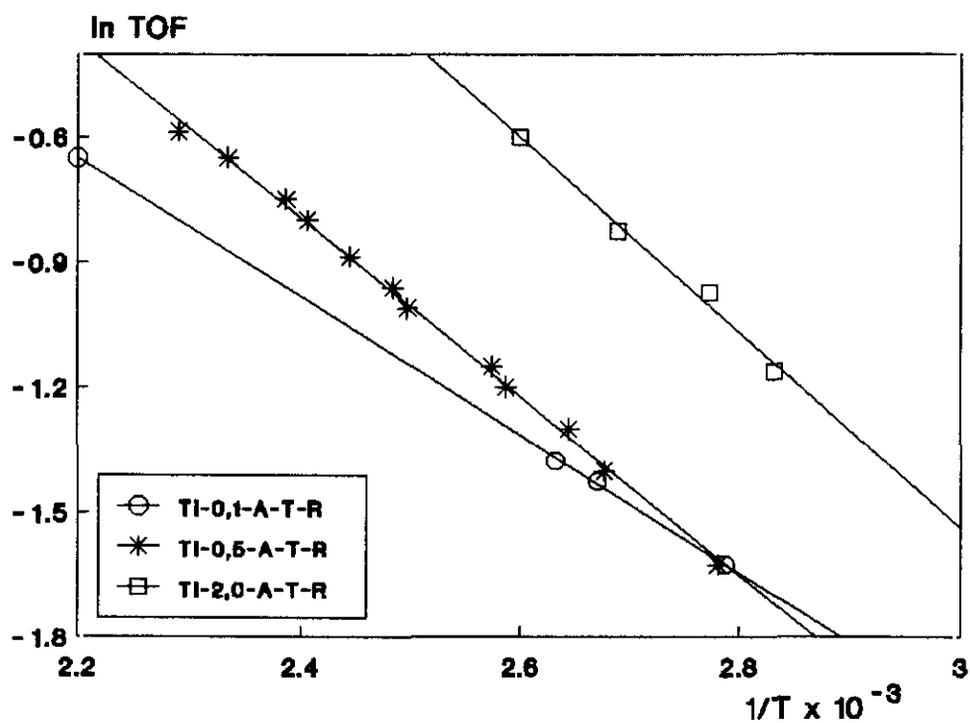
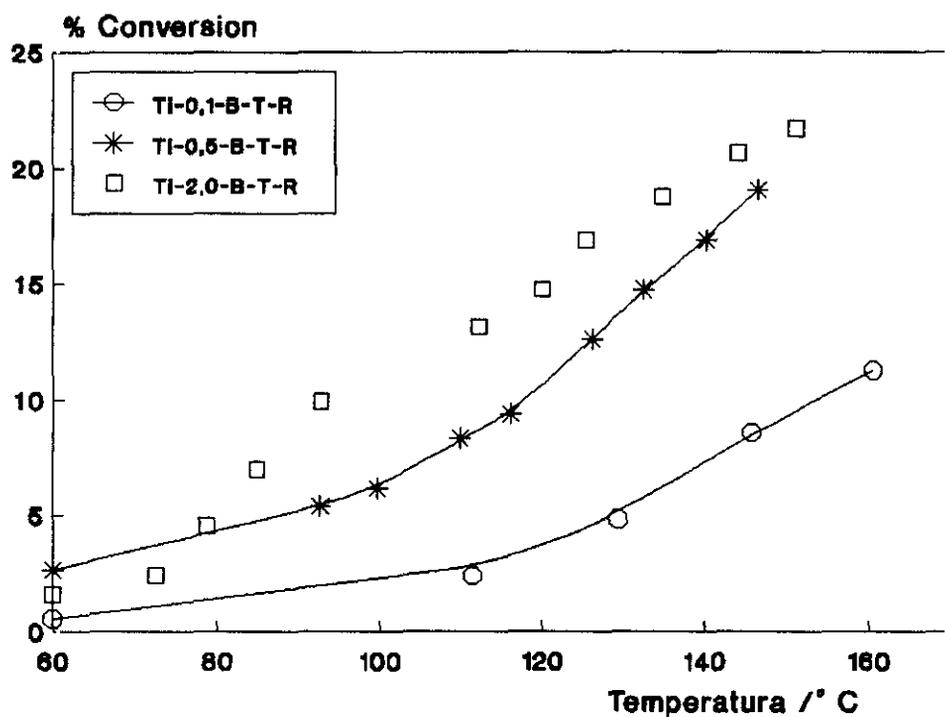


Figura 36

### HIDROGENACION DE BENCENO



### Representacion de Arrhenius

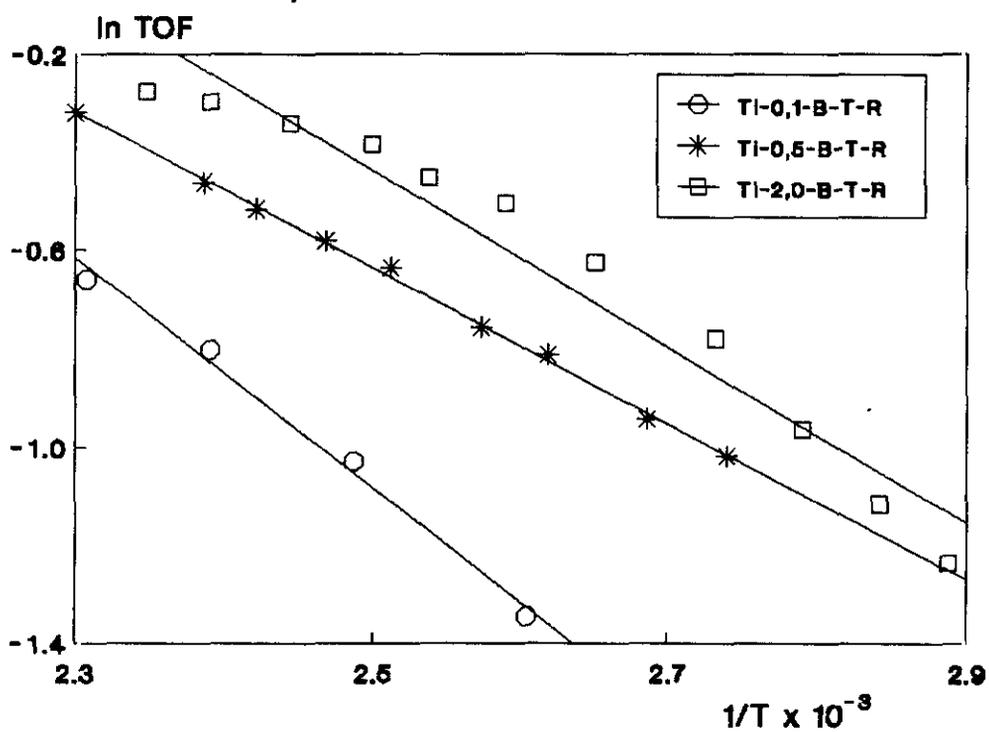


Figura 37

Los datos de  $E_a$  vienen a ser del mismo orden que los tabulados para la hidrogenación de benceno y no se apartan demasiado de los obtenidos para sílice y alúmina. No se puede decir lo mismo de los valores de los TOF, por lo que convendría revisar los datos de quimisorción a fin de dilucidar la validez de los datos conseguidos.

Es decir, sea spillover, sea SMSI lo que influya en la quimisorción de hidrógeno, el efecto será el mismo sobre la hidrogenación de benceno, si el paso determinante es la disociación de hidrógeno.

Así si aplicamos los valores obtenidos para la monocapa (Tabla 22) al número de Pt expuestos, los TOF correspondientes toman los valores para la serie A de 0,107, 0,060 y 0,232 respectivamente, mientras que para la serie B son 0,017, 0,377 y 0,303 que son del mismo orden que los obtenidos para Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los parámetros cinéticos son los mostrados en la tabla 27, que corroboran la insensibilidad de la reacción para este sistema y los tamaños de partícula involucrados.

Los datos de adsorción de O<sub>2</sub> adolecen de aplicabilidad en la serie A, porque parte de la adsorción se ha empleado en regenerar el estado superficial del catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> afectado por el SMSI tras la reducción a temperatura elevada. En la serie B, la relación entre la monocapa de O<sub>2</sub> y la de H<sub>2</sub> es respectivamente

0,21, 0,48 y 0,58 que salvo la primera, debido a un exceso de H<sub>2</sub> adsorbido por efecto de spillover, entra dentro de los valores adscribibles a las diferencias en la estequiometría de adsorción en función de la morfología de las caras expuestas (180).

Tabla 27.- Parámetros cinéticos

Catalizador	Ea / kcal mol <sup>-1</sup>	A / s <sup>-1</sup>	TOF / s <sup>-1</sup>
Ti-0,1-A-T-R	7,7	1,1x10 <sup>3</sup>	0,107
Ti-0,5-A-T-R	9,8	2,3x10 <sup>4</sup>	0,060
Ti-2,0-A-T-R	10,7	3,2x10 <sup>5</sup>	0,232
Ti-0,1-B-T-R	10,7	5,9x10 <sup>4</sup>	0,017
Ti-0,5-B-T-R	7,3	2,1x10 <sup>3</sup>	0,377
Ti-2,0-B-T-R	12,7	6,5x10 <sup>6</sup>	0,303

### VII.3.3.2 Desproporcionación de ciclohexeno

Los resultados obtenidos en la reacción para las dos series de catalizadores se muestran en la tabla 28 y en las gráficas de las figuras 39 y 40 donde, como en los casos anteriores, se ha representado en unas la conversión porcentual frente a la temperatura de reacción y en otras Ln TOF frente al inverso de la temperatura a partir de las cuales se calcula la energía de activación aparente para la reacción global (Arrhenius).

Los valores del TOF mostrados en la tabla están referidos

al contenido total de platino y no a la fracción metálica expuesta debido a las irregularidades encontradas en el cálculo de las dispersiones, por lo que sólomente los valores de las  $E_a$  podrán ser tenidos en cuenta a la hora de contrastar los supuestos emitidos en las quimisorciones.

Tabla 28.- Desproporción de ciclohexeno

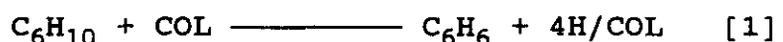
Catalizador	% Pt	$P_H$ torr	$P_{CH}$ torr	LHSV	$E_a$ kcal/mol	TOF 1/s	TOF <sub>0</sub> 1/s
Ti-0,1-A-T-R	0,07	--	--	--	--	--	--
Ti-0,5-A-T-R	0,36	669	91	2,4	27,6	0,29	--
Ti-2,0-A-T-R	0,98	697	63	2,26	33,4	0,29	--
Ti-0,1-B-T-R	0,09	728	32	0,42	26,2	0,22	0,29
Ti-0,5-B-T-R	0,44	727	33	0,96	14,4	0,26	0,44
Ti-2,0-B-T-R	1,49	697	63	8,82	19,9	0,81	1,84
UOP 0,01	0,01	--	--	--	20,3	0,07	--
UOP 0,05	0,05	--	--	--	20,7	0,30	--
UOP 0,80	0,80	--	--	--	18,4	0,24	--

Según se ha comentado anteriormente, en el apartado correspondiente a la alúmina, la desproporción de ciclohexeno es una reacción de transferencia irreversible de hidrógeno cuyo mecanismo puede servir de ayuda a la hora de interpretar los datos de quimisorción.





Recordemos que según el mecanismo propuesto por Haensel y Rebhan (122) la reacción transcurría en varias etapas: 1) adsorción disociativa de las moléculas de ciclohexeno sobre el platino dando lugar a especies radicálicas que constituirían una capa carbonosa (COL) sobre la superficie del catalizador, y a hidrógeno que quedará almacenado en ella, 2) el benceno producto del ciclohexeno previamente adsorbido desorbería, 3) finalmente el hidrógeno almacenado en COL podría hidrogenar la olefina adsorbida pasándola al alcano correspondiente.



En primer lugar se quiere destacar los elevados valores de conversión en comparación con los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero además se puede observar lo siguiente:

En la serie ácida el catalizador Ti-0,1-A-T-R no mostró actividad en la reacción lo que avalaría el estado SMSI apuntado en la quimisorción, como consecuencia fundamentalmente de su bajo contenido metálico y de la alta temperatura de reducción empleada.

Los otros dos catalizadores de la misma serie, por el contrario sí fueron activos en reacción. Las altas energías de activación encontradas son un indicativo de su alta capacidad

para almacenar hidrógeno y transferirlo, presentando además un buen nivel de reacción si se comparan con los catalizadores industriales UOP. En el catalizador Ti-0,5-A-T-R, aunque anteriormente se ha dicho que presentaba SMSI, dicho efecto es claramente menor que el del catalizador Ti-0,1-A-T-R, lo que junto con un contenido metálico superior y una fracción expuesta también, hace que la reacción sea viable, lo que no ocurría en el caso anterior. Las altas energías de activación implicadas en la serie están relacionadas más con efectos del soporte que de la fase metálica y las altas conversiones apoyan los datos de quimisorción de hidrógeno con las altas dispersiones mostradas.

Con respecto a la serie básica las energías de activación aparentes son bastante menores que en la serie ácida, pero siguen siendo lo suficientemente elevadas. El catalizador con menor contenido metálico de la serie es el que presenta menor TOF, lo que puede ser fruto del spillover de hidrógeno detectado por quimisorción, recordemos que la dispersión encontrada por adsorción de hidrógeno era de 1,81. Probablemente el hecho de haber spillover aumentando así la difusión de hidrógeno al soporte dificulta la reacción sobre la capa carbonosa formada sobre la fase metálica.

En el catalizador Ti-0,5-B-T-R también se puso de manifiesto en las medidas de quimisorción la presencia de spillover, pero en menor grado que en el caso anterior. La  $E_a$  disminuye (14,4

frente a 26,2) y el nivel de conversión se acerca al de su homólogo de la serie ácida. El, primer dato está relacionado con la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  residuales en el medio (más que en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por la menor temperatura de tratamiento), y el segundo con la presencia de un metal en un estado similar en ambas series, lo que avalaría una dispersión análoga, en el primer caso "disminuida" por SMSI, en este caso "aumentada" por spillover respecto a la quimisorción de hidrógeno.

El catalizador Ti-2,0-B-T-R es el más activo de las dos series lo que puede relacionarse con el mayor contenido metálico con respecto al resto de los catalizadores, pero también con una elevada dispersión tal como la detectada por quimisorción de hidrógeno, avalando sus resultados. La  $E_a$  es del mismo orden que la del anterior como corresponde a la presencia de  $\text{OH}^-$  en el medio.

Se quiere señalar además, que las  $E_a$  de esta serie son del mismo orden que la de los catalizadores comerciales, siendo su actividad específica muy superior, lo que, independientemente del objetivo principal de permitir la evaluación de los métodos convencionales de quimisorción, señala al método de preparación seleccionado como especialmente apto para alcanzar conversiones elevadas.

Si los TOF obtenidos para la serie básica se refieren a los

datos de quimisorción de oxígeno, entonces los resultados varían notablemente y corroboran tanto los datos de adsorción de hidrógeno como los resultados de reacción. Es decir, en la última columna de la tabla anterior (tabla 28) se muestra como se modifican los TOF cuando se refieren a las dispersiones encontradas con oxígeno. Estos resultados corroboran las explicaciones dadas anteriormente, poniendo más de manifiesto las diferencias existentes entre los catalizadores. Por tanto, al igual que en el caso de la hidrogenación de benceno, la quimisorción de oxígeno es útil para explicar los valores obtenidos.

#### **VII.3.4 Conclusiones**

A la vista de los resultados anteriormente expuestos se puede concluir:

- 1) La adsorción del óxido de titanio, tanto en medio ácido como en medio básico, es peor que en los soportes anteriores puesto que ha sido necesario trabajar a 70 °C. Esto puede deberse al P.I.E. del soporte, ya que al estar a pH neutro, los márgenes de separación de él al preparar las soluciones precursoras, son menores que en los casos anteriores.

- 2) La adsorción de platino es más elevada en medio básico debido a que existe mayor diferencia entre el pH de la solución precursora y el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  que en medio ácido. No obstante las variaciones seguidas en el pH muestran una polarización bastante escasa en la muestra al pH de trabajo que justificaría la adsorción de concentraciones de Pt de apenas el 0,5%.
- 3) En este sistema se óxidos fácilmente reducibles, el efecto de las condiciones de preparación y de reducción posterior es muy acusado en las muestras finales, y más en las procedentes de medio ácido que en las de medio básico.
- 4) En los catalizadores procedentes de medio ácido se ha originado un estado SMSI como consecuencia de la reducción a 400 °C, que se ha manifestado en una disminución de la monocapa de hidrógeno, y aumento correspondiente en la de oxígeno para regeneración del óxido de partida, invalidando ambas medidas en la quimisorción, tanto más cuanto menor sea el contenido de platino.
- 5) En las muestras procedentes de medio básico el efecto SMSI no ha sido detectado en función de la menor

temperatura de reducción. Por el contrario, sí está presente un spillover de hidrógeno, tanto menor también cuanto mayor sea el contenido de fase activa. Los datos de quimisorción de oxígeno podrían ser válidos para la determinación del tamaño de partícula.

- 6) En ningún caso se han mostrado válidos los datos de adsorción de CO especialmente porque se ha trabajado con monocapas totales y no irreversiblemente adsorbidas, dada la gran importancia de los centros aniónicos de adsorción especialmente en la serie ácida.
- 7) En la serie ácida se ha podido estudiar el efecto de la inhibición del platino en la adsorción débil de CO de los centros aniónicos circundantes que puede explicar las anomalías encontradas.
- 8) Las reacciones test no han añadido nada a las conclusiones anteriores, si acaso la utilidad de los datos de quimisorción de oxígeno en la serie básica tanto para la reacción de hidrogenación de benceno como para la desproporción de ciclohexeno.

## **VIII. Resumen y Conclusiones**

### VIII.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recoge un estudio experimental sobre la importancia del método de preparación para obtener catalizadores altamente dispersos y, fundamentalmente sobre la evaluación de las técnicas físico-químicas de caracterización para la determinación del tamaño de cristal. Con este motivo se han preparado catalizadores de Pt soportado sobre tres materiales diferentes: sílice, alúmina y óxido de titanio. Los sólidos se seleccionaron en base a sus propiedades físicas, tales como forma, tamaño y ausencia de porosidad, y químicas, elevada pureza y mínima incidencia de grupos residuales superficiales, con el fin de evitar cualquier interferencia debida al soporte.

El estudio teórico de los diferentes métodos de preparación indujo a la selección del de Brunelle, adsorción en disolución, para la incorporación de fase activa, puesto que permite controlar la adsorción dependiendo del grado de polarización de la superficie. Ello se traduce en la obtención de altas dispersiones de la fase soportada. Se prepararon precursores con contenidos nominales de platino del 0,1; 0,5 y 2% en peso. Las preparaciones se efectuaron en medio ácido y/o básico dependiendo del punto isoeléctrico de los soportes. En la selección de las condiciones

óptimas de reducción para la obtención de los catalizadores finales, se hizo uso del análisis termogravimétrico en corriente de hidrógeno.

La caracterización de los catalizadores obtenidos se hizo por quimisorciones sucesivas de hidrógeno, oxígeno y monóxido de carbono y microscopía electrónica de transmisión (MET), aunque esta última no se pudo aplicar a todos los catalizadores debido, fundamentalmente, a la falta de contraste entre la fase metálica y el soporte.

En la etapa final del trabajo los catalizadores preparados se sometieron a dos reacciones test, que nos permitieron evaluar los datos obtenidos por quimisorción, además de informarnos sobre la actividad de los catalizadores. Dichas reacciones fueron la hidrogenación de benceno y la desproporción de ciclohexeno.

De la problemática experimental planteada con los diferentes soportes y de la comparación de los resultados obtenidos, puede concluirse que la quimisorción de gases para la determinación de tamaño de cristal viene afectada por una serie de efectos que pueden relacionarse con:

- Interacción fuerte metal/soporte (SMSI)
- Difusión de especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador (spillover)

- presencia de contraiones procedentes de los pasos de preparación

La interacción fuerte metal/soporte se traduce en una disminución de la capacidad de adsorción, y puede presentarse como

- efecto electrónico debido a una transferencia de electrones entre el metal y el soporte
- decoración debido a una migración del subóxido sobre el metal y/o la difusión del metal por debajo del óxido
- aleación entre el soporte reducido y las partículas soportadas del metal

y generarse durante

- la incorporación de fase activa, puesto que si el pH de la solución precursora es suficiente para disolver parcialmente al soporte, éste podría readsorberse enmascarando las partículas del precursor metálico
- la reducción, puesto que temperaturas moderadamente elevadas son capaces producir un estado SMSI

El difusión de especies adsorbidas implica una movilidad de dichas especies desde una fase a otra en que no se adsorben directamente. Este fenómeno es contrario al anterior y se traduce en un aumento de la capacidad de adsorción. El spillover se puede generar en

- la incorporación de fase activa. Cuanto menor sea la interacción metal/soporte conseguida en la etapa de preparación mayor posibilidad habrá de favorecer el spillover posteriormente.
- la reducción, puesto que el spillover es un proceso activado y puede exacerbarse con el tratamiento a altas temperaturas, ya que el hidrógeno atómico (como radical o como ión) está involucrado en la creación de centros activos en los soportes.

Los grupos residuales proceden fundamentalmente de

- contraiones, creados en la superficie de las partículas de los soportes.
- impurezas, las cuales pueden provenir del propio soporte, de los reactivos utilizados o de la sal precursora empleada.

y se generan en

- la incorporación de fase activa, dependiendo del grado de polarización del soporte en función del pH del medio.
- la reducción, dependiendo de la temperatura y/o duración del proceso.

Todos estos efectos son tanto más importantes cuanto

- menor es el contenido de fase activa
- menor es el tamaño de las partículas metálicas
- mayor es la reactividad (solubilidad, reducibilidad) del soporte

y pueden estar relacionados

a) En la incorporación de fase activa con:

- la temperatura a la cual se efectúa dicha incorporación
- el pH de la solución de la sal precursora
- la naturaleza del precursor
- la velocidad de secado

b) En la reducción con:

- temperatura
- secuencia de operaciones
- velocidad de calentamiento

Adicionalmente los valores pueden venir falseados por una selección inadecuada de los parámetros involucrados en los cálculos:

- impropia estequiometría empleada
- impropia estructura cristalina seleccionada
- impropia distribución de caras cristalinas que se refleja en
- impropia densidad de centros de adsorción

Además de este trabajo se sacan las conclusiones siguientes respecto a:

- Preparación

1. El método de adsorción en disolución se ha mostrado válido para la obtención de catalizadores altamente dispersos vía el enlace de la fase activa con centros superficiales generados en la polarización del soporte.

2. Cuanto más diferencia exista entre el punto isoeléctrico del sólido y el pH de la solución precursora mayor será la adsorción, puesto que el grado de polarización alcanzado será mayor.
3. El grado de polarización y la naturaleza del contraión correspondiente pueden incidir en la presencia en el soporte de iones ajenos a los deseados que modificarán las posibilidades de caracterización y actividad de los catalizadores.

- Reducción

4. La selección cuidadosa de la temperatura de reducción es absolutamente necesaria para preservar las altas dispersiones alcanzadas inicialmente en la etapa de preparación.
5. La temperatura de reducción debe ser lo suficientemente elevada como para permitir en un tiempo finito el máximo grado de reducción del precursor, pero lo suficientemente baja como para evitar problemas adicionales de SMSI o de sinterización de la fase activa.

- Caracterización

6. Los métodos convencionales de quimisorción de moléculas sonda para determinación de la dispersión de fase activa no son aplicables, en general, a catalizadores con dispersiones próximas a la unidad, y bajas cargas metálicas.

- Comparando los tres soportes se deduce

7. que la quimisorción de  $H_2$  es adecuada para los catalizadores soportados sobre  $SiO_2$  no presentando ningún tipo de problema ni en la experimentación ni en la asignación de los parámetros adecuados para la determinación del tamaño de partícula. Su aplicación a los soportados sobre  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  puede mostrar "anormalidades" en función de la interacción metal/soporte generada en las distintas fases de preparación, manifestándose en un aumento (spillover) o disminución (SMSI) de las cantidades adsorbidas, y siendo más acentuadas cuanto menor es el contenido de platino.

8. La quimisorción de  $O_2$  no ha sido válida en ningún caso, debido fundamentalmente a los bajos

recubrimientos alcanzados con dicha molécula, sobre las caras (111) especialmente presentes en las pequeñas partículas generadas en las altas dispersiones conseguidas. El efecto disminuye con la dispersión. Altos valores de adsorción pueden relacionarse con la regeneración del estado superficial cuando ha estado presente un estado SMSI.

9. La quimisorción de CO que ha sido especialmente utilizada con catalizadores de Pd para evitar la adsorción adicional de hidrógeno conlleva el riesgo de falsear los resultados bien disminuyéndolos por efecto SMSI o bien aumentándolos por formación de carbonilos, y sobre todo por la adsorción adicional sobre centros ácidos superficiales del soporte que competirían con los cristalitos metálicos. Una forma de minimizar este efecto es trabajar exclusivamente con la fracción "quimisorbida" ya que la adsorción sobre grupos aniónicos es un proceso de baja energía que puede eliminarse por desorción en las condiciones de medida. Todos estos efectos se acentúan a medida que disminuye la carga metálica.

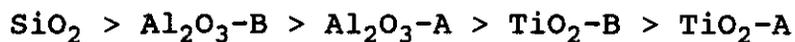
10. En definitiva, la aplicabilidad de los gases para la determinación de superficies metálicas seguirá la serie:  $H_2 > CO > O_2$

- Actividad

a) Hidrogenación de benceno

11. La hidrogenación de benceno sobre catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub> en las condiciones establecidas a lo largo de este trabajo es insensible a la estructura, reflejándose además en los datos de reacción obtenidos las "anormalidades" encontradas en la caracterización.

12. Los catalizadores preparados han resultado ser muy activos para reacciones de hidrogenación con el siguiente orden de reactividad

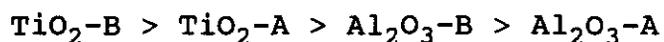


b) Desproporciónación de ciclohexeno

13. Esta reacción por ser sensible a la estructura y por ser la etapa determinante la transferencia de hidrógeno, ha servido para corroborar tanto la

presencia de spillover como el efecto SMSI en los catalizadores.

14. Los catalizadores probados en la reacción han mostrado, en las condiciones de trabajo utilizadas, una buena actividad comparando con los catalizadores industriales. Atendiendo a su reactividad se puede establecer la siguiente clasificación:



## **IX. Bibliografia**

## IX.- BIBLIOGRAFIA

- 1 Brunelle J.P., Pure Appl. Chem., 50, 1211 (1978).
- 2 Acres G.J.; Platinum Metals Rev., 32, 150 (1988).
- 3 Che M. y Bennett C.O.; Adv. Catal., 36, 55 (1990).
- 4 Anderson, J.R., Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, London, 1975.
- 5 Yacaman M. y Dominguez J.M.; J. Catal., 64, 213 (1980).
- 6 Millward G.R.; J. Catal., 64, 381 (1980).
- 7 Bonneviot L., Che M., Olivier D., Martin G.A. y Freund E.; J. Phys. Chem., 90, 2112 (1985).
- 8 Flynn P.C., Wanke S.E. y Turner P.S.; J. Catal., 33, 233 (1974).
- 9 Eberhart J.P., "Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides". Douin, Prís, 1976. Stence J.C.H. "Experimental High Resolution Microscopy". Oxford Univ. Press., London, 1981.
- 10 Dalmai-Imelik G., Leclercq C. y Mutin I.; J. Microscopie, 20, 123 (1974).
- 11 Reyes P.; Tésis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 1980.
- 12 Adams C.R., Benesi H.A., Curtis R.M. y Meisenheimer R.G. in "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Editor F. Delannay. Marcel Dekker, inc. (New York) 1984.

- 13 Christmann K.R.; "Hydrogen Effects in Catalysis" Z. Paál y P.G. Menon Eds. New York. p. 3, 1988.
- 14 Sinfelt J.H.; Catal. Rev., 3, 175 (1969).
- 15 Benson J.E. y Boudart M.; J. Catal., 4, 704 (1965).
- 16 Peng Y.K. y Dawson P.T.; Can. J. Chem., 55, 1658 (1977).
- 17 Den Otter G.J. y Dautzenberg F.M.; J. Catal., 53, 116 (1978).
- 18 Blanchard G., Charcosset H., Dexpert H., Freund E, Leclercq C. y Martino G.J.; J. Catal., 70, 168 (1981).
- 19 Boudart M.; Adv. Catal., 20, 153 (1969).
- 20 Sermon P.A. y Bond G.C.; Catal. Rev., 8, 211 (1974).
- 21 García Fierro J. L. y García de la Banda J.F.; Catal. Rev.- Sci. Eng.; 28 (2y3), 265 (1986).
- 22 Nieuwenhuys B.E.; Surf. Sci., 126, 307 (1983).
- 23 Zhu Y. y Schmidt L.D.; Surf. Sci., 129, 102 (1983).
- 24 Wanke S.E. y Dougharty N.A.; J. Catal., 24, 367 (1972).
- 25 Eischens R.P. y Pliskin W.A.; Z. Phys. Chem., 24, 11 (1960).
- 26 Blayholder G.; Proc. 3rd. International Congress on Catalysis, Amsterdam, vol. 1, p. 657 (1964).
- 27 Dorling T.A. y Moss R.L.; J. Catal., 7, 378 (1967).
- 28 Martín Luengo M.A.; Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1983.
- 29 Matyi R.J., Schwartz L.H. y Butt J.B., Catal. Rev.- Sci. Eng., 29(1), 41 (1987).
- 30 Corma A., Martín M.A. y Pérez Pariente J.; Surf. Sci. Lett., L-31, 136 (1984).

- 31 Beck D.D., White J.M. y Ratcliffe C.T.; J. Phys. Chem., 90, 3132 (1986).
- 32 Ladas S.; Surf. Sci., 175, L681 (1986).
- 33 Mills G., Weller S.W. y Cornelius E.B.; Actes II Congr. Int. Catalyse, Vol. 2, p. 2221, Editions Technip, Paris 1961.
- 34 Hugues T.R., Houston R.J. y Sieg P.P.; Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., 1, 96 (1962).
- 35 Gruber H.; J. Phys. Chem., 66, 48 (1962).
- 36 Kral H.; Z. Phys. Chem. Neue Folge, 48, 129 (1966).
- 37 Farrauto R. ; AICHE Symposium Series 70 (nº 143), 9 (1974).
- 38 Tauster S.J., Fung S.C. y Garten R.L.; J. Am. Chem. Soc., 100, 170 (1978).
- 39 Tauster S.J. y Fung S.C.; J. Catal., 55, 29 (1978).
- 40 Belton D.N., Sun Y.M. y White J.M.; J. Phys. Chem., 88, 1690 (1984).
- 41 Belton D.N., Sun Y.M. y White J.M.; J. Phys. Chem., 88, 5172 (1984).
- 42 Sadeghi H.R., Henrich V.E.; J. Catal., 87, 279 (1984).
- 43 Sun Y.M., Belton D.N., y White J.M.; J. Phys. Chem., 90, 5178 (1986).
- 44 Horsley J.A.; J. Am. Chem. Soc., 101, 2870 (1979).
- 45 Beard B.C. y Ross P.N.; J. Phys. Chem., 90, 6811 (1984).
- 46 Ko G.S. y Gorte R.J.; J. Catal., 90, 59 (1984).
- 47 Conner Wm.C., Pajonk G.M. y Teichner S.J., Adv. Catal., 34, 1 (1986).
- 48 Khoobiar S.; J. Phys. Chem., 68, 411 (1964).

- 49 Khoobiar S., Peck R.E. y Reitzer B.J.; Proc. Int. Cong. Catal., 3rd., 338 (1965).
- 50 Sinfelt J.M. y Lucchesi P.J.; J. Am. Chem. Soc., 85, 3365 (1963).
- 51 Conner W.C.; "Discussions", p. 71. University of Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne. 1984.
- 52 Kobayashi M., Inoue Y., Takahashi N., Burwell Jr. R.L., Butt J.B. y Cohen J.B., J. Catal., 64, 74 (1980).
- 53 Longsworth L.G.; "Electrophoresis", vol.1. 1959.
- 54 González Ayuso, T.; pendiente de publicación.
- 55 Spenadel L. y Boudart M.; J. Phys. Chem. 64, 2050 (1960).
- 56 Anderson J.R. y Pratt K.C. in "Introduction to characterization and testing of catalysts". Academic Press. Australia. 1985.
- 57 Allen T., "Particle Size Measurement", Chapman, 2ª Ed., Londres 1974.
- 58 Cardew P.T., Davey R.J., Elliot P., Nienow A.W. y Winterbottom P.; in "Preparation of catalysts IV", 31, 15. B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and G. Poncelet Eds. Elsevier Sci. Publishers B.V. Amsterdam 1987.
- 59 Blackmond D.G. y Ko E.I.; Appl. Catal., 13, 49 (1984).
- 60 Richard D. y Gallezot P.; in "Preparation of catalysts IV", 31, Delmon B., Grange P., Jacobs P.A. y Poncelet G., Eds. Elsevier Sci. Publishers B.V. Amsterdam 1987.
- 61 Liu L. in "Preparation of catalysts IV", 31, 443. Delmon B., Grange P., Jacobs P.A. y Poncelet G., Eds. Elsevier Sci.

- Publishers B.V. Amsterdam 1987.
- 62 Bartholomew C.H. y Pannel R.B.; J. Catal. 65, 390 (1980).
- 63 Delmon B. y Grange P. in "Catalyst Deactivation", 507.  
Delmon B. y Froment G.F., Eds. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- 64 Geus G.W. in "Preparation of Catalysts III", 1. Elsevier  
Sci. Publishers B.V., Amsterdam. 1983.
- 65 Boreskov G.K. in "Preparation of Catalysts", 233. Delmon B.,  
Jacobs P.A. y Poncelet G., Eds. Elsevier. Amsterdam. 1976.
- 66 Gouy C.; J. Phys. Theor. Appl., 4, 457 (1910).  
Chapman D.L.; Phil. Mg., 25, 475 (1913).
- 67 Sennett P. y Olivier J.P.; Ind. & Eng. Chem., 57, 32 (1965).
- 68 Marshall C.E. in "Colloid Chemistry of the silicates  
minerals". Academic Press. New York. 1949.
- 69 Van Olphen H. in "An Introduction to Clay Colloid Chemistry.  
Interscience, New York. 1963.
- 70 Friend J.P. y Hunter R.J.; Clay and Clay Minerals, 18, 275  
(1970).
- 71 James R.O. y Parks G.A. in "Surface and Colloid Science",  
vol. III. Matijevic E. Ed. Wiley-Interscience N. 4. 1980.
- 72 Parfitt G.D.; Pure & Appl. Chem., 48, 415 (1976).
- 73 Jiratova K.; Appl. Catal., 1, 165 (1981).
- 74 Che M. y Bonneviot L.; Pure & Appl. Chem., Vol. 60, N° 8,  
1369 (1988).
- 75 Che M., Clause O. y Bonneviot L., in "Classification of  
Coordination Chemistry with Oxides", 1750.
- 76

- 77 Ruckenstein E. y Pulvermacher B.; AICHE J., 19, 356 (1973).
- 78 Ruckenstein E. y Pulvermacher B.; J. Catal., 29, 224 (1973).
- 79 Chakraverty B.K.; J. Phys. Chem. Solids, 28, 2401 (1967).
- 80 Wynblatt P. y Gjostein N.A.; Prog. Solid. State Chem., 9, 21 (1975).
- 81 Chen J.J. y Ruckenstein E.; J. Catal., 69, 254 (1981).
- 82 Fiedorow R.M.J., Chahar B.S. y Wanke S.E.; J. Catal., 51, 193 (1978).
- 83 Sushumna I. y Ruckenstein E.; J. Catal. 109, 433 (1988).
- 84 Cabrejas Manchado M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid 1987.
- 85 Williams M., Buttler G.A. y Hammonds J.; J. Catal., 24, 352 (1972).
- 86 Ruckenstein E. y Sushumna I. in "Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamentals and Practical Applications". 259. Paal Z. y Menon P.G. Eds. New York. 1988.
- 87 Boreskov G.K. y Karnauchov A.P.; Zh. Fiz. Khim., 26, 1814 (1952).
- 88 Frennet A. y Wells P.B.; Appl. Cat., 18, 243, 1985.
- 89 Paryjczak T., Józwiak W.K. y Góralski J.; J. Chromatogr., 152, 375 (1978).
- 90 Weller S.W. y Montagna A.A.; J. Catal. 20, 391 (1971).
- 91 Müller J.; Rev. Pure Appl. Chem., 19, 151 (1969).
- 92 Wilson G.R. y Hall W.K.; J. Catal., 17, 190 (1970).
- 93 Chon H., Fisher R.A., Tomeszco E. y Aston J.G.; Actes II Congr. Int. Catalyse. Vol. 1, p. 217, Editions Technip,

- París, 1961.
- 94 Pliskin W.A. y Einschens R.P.; *Z. Phys. Chem.*, 24, 11 (1960).
- 95 Adams C.R., Benesi H.A., Curtis R.M. y Meisenheimer R.G.; *J. Catal.*, 1, 336 (1962).
- 96 Vannice M.A., Benson J.E. y Boudart M.; *J. Catal.* 16, 348 (1970).
- 97 Freel J., *J. Catal.*, 25, 149-160 (1972).
- 98 Berzins A.R., Lau Wong M.S.W., Sermon P.A. y Wurie A.T.; *Adsorption Sci. & Tech.*, 1, 51-76 (1984).
- 99 Sermon P.A. y Bond G.C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 76, 889 (1980).
- 100 Uchijima T., Hermann J.M., Inone Y., Burwell Jr. R.L., Butt J.B. y Cohen J.B.; *J. Catal.*, 50, 464 (1977).
- 101 Nandi R.K., Molinaro F., Tang C., Cohen J.B., Butt J.B. y Burwell Jr. R.L.; *J. Catal.*, 78, 289 (1982).
- 102 Gallezot P. y Bergeut G.; *J. Catal.*, 72, 294 (1981).
- 103 Netzer F.P. y Wille R.A.; *Surf. Sci.*, 74, 547 (1978).
- 104 Corma A., Martín M.A. y Pérez Pariente J.; *J. Chem. Soc. Communs*, 1512 (1983).
- 105 Yacamán M.J., Gómez A. y Romeu D.; *Kinam.*, 2, 303 (1980).
- 106 Yacamán M.J.; *Appl. Catal.*, 13, 1 (1984).
- 107 Gillet E., Channakhone S., Matolin V. y Gillet M.; *Surf. Sci.*; 152/153, 603 (1985).
- 108 Burton J.; *Cat. Rev.-Sci. Eng.*; 9, 209 (1974).
- 109 Haaland D.M., *Surf. Sci.*, 102, 405-423 (1981).

- 110 Aben P.C., Platteeuw J.C., Stouthamer B.; Proceedings of the Fourth International Congress on Catalysis, 365, Moscow, USSR, 1968.
- 111 Barbier J., Morales A., Marecot P. y Maurel R.; Bull. Soc. Chim. Belg. 88, 569 (1979).
- 112 Corma A., Reyes P. y Pajares J.A., React. Kinet. Catal. Lett. 18, 79 (1981).
- 113 Davis S.M. y Somorjai G.A. in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis" King D.A. y Woodruff D.P. Eds., vol.4, p. 217. Elsevier. Amsterdam. 1982.
- 114 Kunimori K., y Uchijima T.; in "Spillover of adsorbed species". Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 197-206, 1983.
- 115 Stockwell D.M., Bertuccio A., Coulston G.W. y Bennett C.O.; J. Catal., 113, 317-324 (1988).
- 116 Bastein A.G.T., van der Boogert W.J., van der Lee G., Luo H., Shuller B. y Ponc V., Appl. Catal., 29, 243 (1987).
- 117 Geus J.W. y Wells P.B.; Appl. Catal., 18, 231 (1985).
- 118 Aznarez J.A., García Olías M.A., Mendioroz S. y Pajares J.A., Rev. Real Acad. de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, de Madrid. Tomo LXXIX, Cuaderno 3º, 289 (1985).
- 119 Bozon-Verduraz F., Tessier D. y Rakai A.; J. Catal., 127, 457 (1991).
- 120 Rebhan D.M., Haensel V., Conner Wm.C., Folgado M.A., Daza L., Mendioroz S. y Pajares J.A.; XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato. México. Junio, 1988.

- 121 Gates B.C., Katzer J.R. y Schuit G.C.A. in "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.
- 122 Rebhan D.M. y Haensel V.; J. Catal., 111, 397 (1988).
- 123 Parera et al. in "Catalyst Deactivation" Elsevier, Amsterdam, 1980.
- 124 Suda Y.; Langmuir, 4, 147 (1988).
- 125 Tauster S.J., Fung S.C. y Garten R.L.; J. Am. Chem. Soc., 100, 170-175 (1978).
- 126 Boudart M. y Djega-Mariadassan G. in "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton University Press, Princeton, N.J., p.201, 1984.
- 127 Bond G.C. in "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis". B. Imelik et al. eds., Elsevier, Amsterdam, p.1, 1982.
- 128 Chen B. y White J.M.; J. Phys. Chem. 86, 3534 (1982).
- 129 Herrmann J.M.; J. Cat. 89, 404 (1984).
- 130 Tang S., Xiong G. y Wang H.; J.Catal., 111, 136 (1988).
- 131 Simoens A.J., Baker R.T., Dwyer D.J., Lund C.R.F. y Madon R.J.; J. Cat. 86, 359 (1984).
- 132 Singh A.K., Pande N.K. y Bell A.T.; J. Cat. 94, 422 (1985).
- 133 Vishwanathan V., Narayanan S. y Vishwanathan B.; Indian J. Chem., 26A, 686-688 (1987).
- 134 Logan A.D., Braunschweig E.J. y Datye, A.K.; Langmuir 4, 827 (1988).
- 135 Brewer L. en "Phase Stability in Metals and Alloys"; Rudman

- P., String J., Jaffee R. ed. Mc Graw-Hill. New York, p. 399. 1967.
- 136 Martens J.H.A.; Tesis Doctoral. Technische Universiteit Eindhoven. Holanda. 1988.
- 137 Conesa J.C. y Soria J; J. Phys. Chem., 86, 1392 (1982).
- 138 Hong Ch. y Yeh Ch.; Materials Chem. Phys. 20, 471 (1988).
- 139 Resasco D.E. y Haller, G.L.; J. Cat. 82, 279 (1983).
- 140 Blasco M.T., Conesa J.C., Soria J., González-Elipe A.R., Munuera G., Rojo J.M. y Sanz J.; J. Phys. Chem., 92, 4685 (1988).
- 141 Chung Y.W., Xiong G. y Kao C.C.; J. Cat. 85, 237 (1984).
- 142 Santos J., Phillips J. y Dumesic J.A.; J. Cat. 81, 147 (1983).
- 143 Hunter R. en "Zeta Potencial in Colloid Science" Ottewill R.H. y Lowell R.L. Ed. Acad. Press. New York, p. 279. 1981.
- 144 Stern E.A., Bunker B.A. y Heald S.M.; Phys. Rev. B, 21, 5521 (1980).
- 145 Posner A.M. y Quirk J.P.; Proc. Royal Soc. (London) A278, 35 (1964).
- 146 Yates D.J.C.; J. Phys. Chem., 65, 746 (1961).
- 147 Davis J.A., James R.O. y Leckie J.O.; J. Colloid Int. Sci., 63, 480 (1978).
- 148 Seidell A. en "Solubilities" Linke W.F. Ed. American Chemical Society, pag. 1554. 1965.
- 149 Babko A.K., Gridchina G.I. and Navibanets B.I.; Russ. J. Inorg. Chem., 7, 66 (1962).

- 150 Nabivanets B.I. y Lukachina V.V; Ukr. Khim. Zh., 30, 1123 (1964).
- 151 Liberti A., Chiantella V. y Corigliano F.; J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 415 (1963).
- 152 Delannay F. en "Characterization of heterogeneous catalysts", Delannay F. Ed. Dekker New York. 1984, Cap. 3
- 153 Raupp G.B. y Dumesic J.A.; J. Phys. Chem., 89, 24 (1985).
- 154 Henrich V.E. y Kurtz R.L.; Phys. Rev. B, 23, 6280 (1981).
- 155 Göpel W, Rocher G. y Feierabend R.; Phys. Rev. B, 28, 3427 (1983).
- 156 Göpel W, Rocher G. y Feierabend R.; Surf. Sci., 175, L675 (1986).
- 157 Conesa J.C., Malet P., Munuera G., Sanz J. y Soria J.; J. Phys. Chem., 88, 2986 (1984).
- 158 Haller G.L. y Resasco D.E.; Adv. Catal., 36, 173 (1988).
- 159 Hoflund G.B., Yin H.L., Grogan A.L. y Asburg D.A.; Langmuir, 4, 346 (1988).
- 160 Nieuwenhuys B.E.; Surf. Sci., 105, 505 (1981).
- 161 Engel T. y Ertl G.; en "Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis". Vol. 4. King D.A. y Woodruff D.P. Eds. Elsevier. Amsterdam. 1982.
- 162 Peebles D.E., Schreifels J.A. y White J.M.; Surf. Sci., 116, 117 (1982).
- 163 Craig H.; Appl. Surf. Sci., 10, 315 (1982).
- 164 Fajula F., Anthony R.G. y Lunsford J.H.; J. Catal., 73, 237 (1982).

- 165 Ichikawa M.; Chemtech., 12, 674 (1982).
- 166 Burch R. y Flambard A.R., J. Catal., 85, 8 (1984).
- 167 Vannice A. y Sudhakar C.H., J. Phys. Chem., 88, 2429 (1984).
- 168 Jin T., Okuhara T., Mains G.J. y White J.M., J. Phys. Chem., 91, 3310 (1987).
- 169 Tanaka T., Kumagai H., Hattori H., Kudo M. y Hasegawa S; J. Catal., 127, 221 (1991).
- 170 Kern K., David R., Palmer R.L., Comsa G. y Rahman T.S.; Surf. Sci., 178, 537 (1986).
- 171 Bracey J.D. y Burch R., J. Catal., 86, 384 (1984).
- 172 Sachtler W.M.H., Shriver D.F., Hollenberg W.B. y Long A.F., J. Catal., 92, 429 (1985).
- 173 Vannice M.A. y Sudhakar C., J. Phys. Chem., 83, 3429 (1984).
- 174 Rick J.S. y Bell A.T.. J. Catal., 99, 262 (1986).
- 175 Bonneviot L. y Haller G.L., J. Catal., 113, 96 (1988).
- 176 Matsuda S. y Kato A., Appl. Catal., 8, 149 (1983).
- 177 Gallezot P., Surf. Sci., 106, 459 (1981).
- 178 Nieuwenhuys B.E. y Somorjai G.A.; Surf. Sci., 72, 8 (1978).
- 179 Yacaman M.J.; Appl. Catal, 13, 1 (1984).
- 180 Folgado M.A., Mendioroz S., Pajares J.A., Gutiérrez J.I., Conner Wm.C. y Cevallos F.C.; Vacuum, 37, 451 (1987).