BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Alicante

Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO2

Ana Huidobro Pahissa

Tesis de Doctorado

Facultad de Ciencias

Directores: Dr. D. Antonio Sepúlveda Escribano
Dr. D. Francisco Rodríguez Reinoso

2003

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

BIBLIOTECA VIRTUAL

Departamento de Química Inorgánica

TELAS DE CARBÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Sn. EFECTO PROMOTOR DEL TiO_2.

TESIS DOCTORAL

Ana Huidobro Pahissa

Alicante, 2003

Índice.

1. Introducción.

1.1. Catálisis. 3

1.1.1. Clasificación de los catalizadores 4

1.1.2. Comparación entre la catálisis homogénea y heterogénea. 5

1.2. La tela de carbón activado como soporte 10

1.3. El óxido de titanio como soporte. 13

1.4. Catalizadores Pt-Sn. 14

1.5. Hidrogenación de aldehidos α,β insaturados. 14

1.6. Oxidación de CO 16

1.7. Objetivos. 16

1.8. Estructura general. 19

1.9. Bibliografía. 21

2. Catalizadores bimetálicos Pt-Sn/TCA.

2.1. Introducción. 25

2.2. Experimental. 28

2.2.1. Preparación de los catalizadores 28

2.2.2. Caracterización de los catalizadores. 31

2.2.3. Comportamiento catalítico 32

2.3. Resultados y discusión 32

2.3.1. Caracterización del soporte 32

2.3.2. Caracterización de los catalizadores. 33

2.3.2.1. Sn/TCA 33

2.3.2.2. Catalizadores bimetálicos 39

Reducibilidad de los catalizadores: a) RTP 39

Reducibilidad de los catalizadores: b) XPS 41

2.3.3. Efecto de precursores y disolventes 43

2.3.3.1. Muestras frescas. 43
2.3.3.2. Muestras reducidas a 523 K. 47
2.3.2.2. Muestras reducidas a 623 y 723 K. 51
2.3.4. Comportamiento Catalítico 56
2.3.4.1. Actividad Catalítica 56
2.3.4.2. Selectividad. 60
2.4. Conclusiones. 66
2.5. Bibliografía. 67

3. Catalizadores Pt-SnO_2/TCA.

3.1. Introducción. 73
3.1.1. Oxidación de CO. 73
3.1.2. Estudio de *spillover*. 76
3.2. Experimental. 79
3.2.1. Preparación de los catalizadores 79
3.2.2. Caracterización de los catalizadores 80
3.2.2.1. Desorción de hidrógeno a temperatura programada 80
3.2.3. Comportamiento catalítico 81
3.2.3.1. Hidrogenación de crotonaldehido 81
3.2.3.2. Oxidación de CO 81
3.3. Resultados y discusión 82
3.3.1. Caracterización. 82
3.3.1.1. Superficie específica 82
3.3.1.2. Análisis químico 83
3.3.1.3. Análisis por XPS. 84
3.3.2. Estudio de *spillover*. 89
3.3.2.1. Catalizador Monometálico 89

3.3.2.2. Catalizadores bimetálicos. Efecto del contenido en estaño.....92
3.3.2.3. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de reducción. 95
3.3.2.4. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de quimisorción.....98
3.3.3. Hidrogenación de crotonaldehido.....101
3.3.3.1. Actividad Catalítica.....102
3.3.3.2. Selectividad. 104
3.3.4. Oxidación de CO. 108
3.3.4.1. Influencia de la temperatura de reducción.....108
3.3.4.2. Influencia del contenido en SnO_2. 111
3.4. Conclusiones. 114
3.5. Bibliografía. 116

4. Catalizadores Pt/TiO_2 y $PtSn/TiO_2$.

4.1. Introducción. 123
4.2. Experimental. 126
4.3. Resultados y discusión. 127
4.3.1. Caracterización por MET. 127
4.3.2. Caracterización por XPS. 131
4.3.3. Hidrogenación de tolueno. 137
4.3.4. Hidrogenación de crotonaldehido. 139
4.4. Conclusiones. 148
4.5. Bibliografía. 149

5. Catalizadores PtSn/TiO_2/TCA.

5.1. Introducción. 155

5.2. Experimental. 156

5.2.1. El soporte. 156

5.2.1.1. La tela. 156

5.2.1.2. El óxido de titanio. 157

5.2.2. Preparación de los catalizadores 157

5.3. Caracterización de los catalizadores. 158

5.4. Resultados y discusión. 161

5.4.1. Caracterización de los catalizadores. 161

5.4.1.1. Adsorción de N_2. 161

5.4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido. 162

5.4.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión. 164

5.4.1.3. Reducción a temperatura programada. 166

5.4.1.4. Análisis de XPS 168

5.4.2. Comportamiento Catalítico. 174

5.4.2.1. Hidrogenación de crotonaldehido 174

5.4.2.2. Oxidación de CO. 184

5.4.2.2.1. Influencia de la temperatura de reducción. 185

5.4.2.3. Hidrogenación de tolueno. 186

5.5. Preparación de tubos de TiO_2 189

5.5.1. Introducción. 189

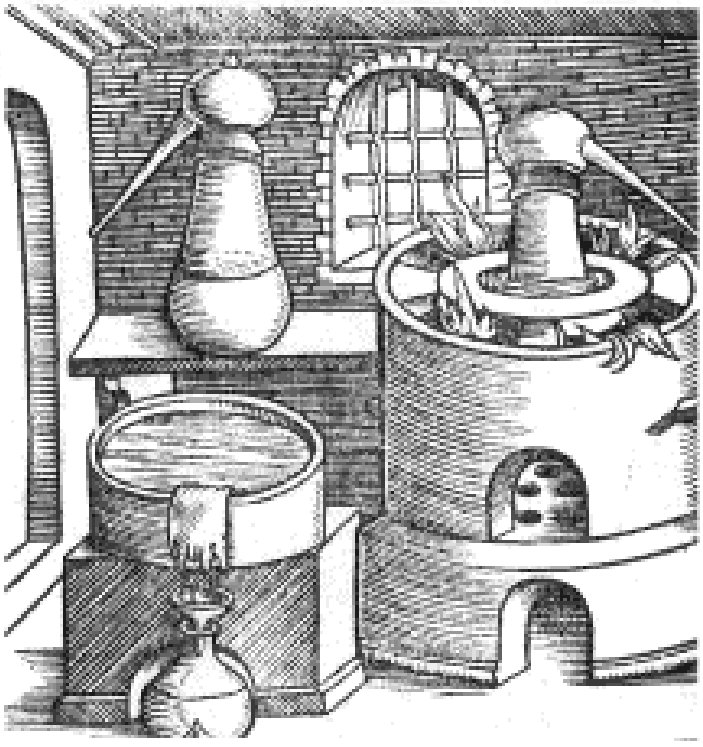
5.5.2. Preparación 191

5.6. Conclusiones. 197

5.7. Bibliografía. 199

6. Conclusiones Generales 203

1.-



Introducción.

1. Introducción.

1.1. Catálisis.....3
1.1.1. Clasificación de los catalizadores.....4
1.1.2. Comparación entre la catálisis homogénea y heterogénea.....5
1.2. La tela de carbón activado como soporte.....10
1.3. El óxido de titanio como soporte.....13
1.4. Catalizadores Pt-Sn.....14
1.5. Hidrogenación de aldehidos α,β insaturados.....14
1.6. Oxidación de CO.....16
1.7. Objetivos.....16
1.8. Estructura general.....19
1.9. Bibliografía.....21

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

1.1. Catálisis.

La catálisis es un fenómeno clave en las transformaciones químicas. La importancia de los procesos catalíticos se puede resumir en dos hechos: ninguna forma de vida existiría sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiese alcanzado el grado de desarrollo que posee sin los catalizadores [1,2].

Las reacciones catalíticas se utilizaban ya en la antigüedad; por ejemplo, la fermentación del azúcar para producir etanol es una reacción catalizada por enzimas (biocatalizadores), que se ha utilizado siempre para la producción del vino. Sin embargo, el desarrollo científico de la catálisis empezó hace sólo 200 años y su importancia ha ido creciendo hasta la actualidad.

Berzelius fue el primero en definir el término "catálisis" en 1836 para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Entonces se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influían en la afinidad de las sustancias químicas. En 1895 Ostwald formuló la definición de catalizador que todavía se considera válida: "Un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar a su situación de equilibrio". Al principio se creía que los catalizadores se mantenían inalterables durante los procesos. Sin embargo, ahora se sabe que los catalizadores forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos. Así, los procesos catalíticos son cíclicos: los reactivos se unen a una forma del catalizador, los productos se liberan desde otra y, tras la regeneración, se recupera el estado inicial. En teoría, un catalizador ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica es diferente. Debido a reacciones paralelas, el catalizador sufre cambios físico-

químicos y su actividad disminuye, produciéndose su desactivación, de manera que debe ser regenerado o incluso reemplazado.

Aparte de acelerar las reacciones, los catalizadores tienen otra propiedad muy importante: pueden influir en la selectividad de las reacciones químicas, de manera que se pueden obtener productos completamente diferentes a partir de un determinado precursor al cambiar el sistema catalítico. Industrialmente, este control de las reacciones es incluso más interesante que la actividad catalítica.

Los catalizadores pueden ser gases, líquidos o sólidos, aunque la mayor parte de ellos son líquidos o sólidos. La importancia de la catálisis en la industria química queda patente si tenemos en cuenta que el 75 % de los productos químicos se obtiene con la ayuda de catalizadores, y si consideramos los productos desarrollados últimamente, el porcentaje aumenta hasta más del 90 %. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintes, resinas y pigmentos sólo pueden ser fabricados mediante procesos catalíticos. La mayor parte de los procesos involucrados en el tratamiento del crudo y la petroquímica, tales como las etapas de purificación, refinado y las transformaciones químicas, requieren catalizadores. El control de las emisiones medioambientales como las de combustión de los coches y la purificación de gases procedentes de centrales eléctricas e industrias sería inconcebible sin catalizadores.

1.1.1. Clasificación de los catalizadores.

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos [2]. También existen formas intermedias tales como los catalizadores homogéneos ligados a sólidos, dentro de los cuales se incluyen el grupo de los biocatalizadores. La forma de

catálisis más importante es con mucho la heterogénea; de hecho, el mercado de los catalizadores homogéneos supone sólo entre un 10 y un 15 % del total.

Los procesos catalíticos en los que catalizador, reactivos y producto se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de la catálisis homogénea. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos, están dispersos en el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales y compuestos de metales de transición, como los complejos de rodio utilizados en oxo síntesis. Pero el mayor crecimiento en este tipo de catalizadores se ha producido tras el desarrollo de los complejos organometálicos, que en las últimas décadas han cobrado un gran auge [3,4].

Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos y/o productos de encuentran en distintas fases. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases. Algunos ejemplos de catalizadores heterogéneos son los masivos de Pt/Rh utilizados para la oxidación de amoniaco a óxido nítrico y los catalizadores soportados de níquel sobre aluminosilicatos utilizados para el craqueo de fracciones de petróleo.

Los catalizadores que merecen una mención aparte son los biocatalizadores, entre los cuales los más importantes son las enzimas. Las enzimas son proteínas de tamaño coloidal, que podrían clasificarse entre los catalizadores homogéneos moleculares y los catalizadores heterogéneos macroscópicos. Las enzimas presentan unas características mucho mejores que las de cualquier catalizador producido artificialmente y constituyen un horizonte al que intentar aproximarse.

1.1.2. Comparación entre la catálisis homogénea y heterogénea.

Las diferencias entre los dos tipos de catálisis son muy significativas y afectan tanto al tipo de reacciones en las que se ven involucradas, como a la manera en que tienen lugar. Mientras que en catálisis heterogénea las fronteras de fase entre catalizador y

reactivos son un hecho, en los catalizadores homogéneos reactivos y productos están presentes en la misma fase. Los catalizadores homogéneos poseen un mayor grado de dispersión que los heterogéneos ya que, en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en catálisis heterogénea sólo los átomos de la superficie pueden presentar actividad. Debido al alto grado de dispersión, los catalizadores homogéneos presentan una mayor actividad por masa de fase activa. La elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además, los reactivos se pueden aproximar a los centros catalíticamente activos desde cualquier dirección, y la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves.

El rasgo más importante de los catalizadores homogéneos constituidos por metales de transición es la alta selectividad que se puede conseguir. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están controladas principalmente por la cinética y, en mucha menor medida, por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hasta el catalizador se produce fácilmente. Debido a que los sitios de reacción están perfectamente definidos los mecanismos de la catálisis homogénea han sido elucidados en su mayoría y la investigación de los aspectos mecanísticos es fácil de llevar a cabo en condiciones de reacción mediante métodos espectroscópicos. Por el contrario, los procesos que tienen lugar en la catálisis heterogénea están mucho menos establecidos, y su determinación supone un continuo desafío.

En la Tabla 1.1 se presentan las principales diferencias entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos. La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores se sacan del sistema automáticamente (por ejemplo en las reacciones en fase gas en reactores en lecho fijo), o son separados por métodos simples tales como el filtrado o centrifugado. En catálisis homogénea los procesos de

separación son mucho más complicados: destilación, extracción líquido-líquido o intercambio iónico.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores másicos y los soportados. Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador.

Tabla 1.1. Diferencias entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

Efectividad	**Catalizadores homogéneos**	**Catalizadores heterogéneos**
Centros activos	Todos los átomos de metal	Sólo los átomos superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Problemas de difusión	Nulos	Presentes (a veces las reacciones son controladas por transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Pérdida de actividad	Irreversible, por reacción con los productos. envenenamiento.	Sinterización, envenenamiento.
Propiedades catalíticas		
Estructura / Estequiometría	Definida	Indefinida
Posibles modificaciones	Altas	Baja
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil

Reciclado de catalizadores	Posible	Innecesaria o fácil
Costes por pérdida de catalizador	Alta	Baja

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. Los catalizadores soportados son catalizadores heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte.

Los soportes más habituales son sólidos porosos tales como óxidos de aluminio, gel de sílice, óxido de magnesio, de titanio, de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbones activados. Las principales razones por las que se utilizan catalizadores soportados en industria son:

- Precio: los componentes catalíticamente activos de un catalizador soportado suelen ser metales caros, pero como están finamente dispersos representan una pequeña parte de la masa total del catalizador. Por ejemplo, los metales rodio y rutenio son muy efectivos como catalizadores en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, pero se usan soportados sobre Al_2O_3 o carbones activados en porciones tan pequeñas como el 0.5% en peso.

- Actividad: un soporte adecuado, con elevada área superficial, puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad. Esto da lugar a altas velocidades de reacción, cortos tiempos de reacción y máxima producción.

- Selectividad: los soportes pueden afectar a la selectividad de los catalizadores, al interaccionar químicamente con las fases activas, o bien, de un modo estructural, al favorecer la accesibilidad de determinados reactivos o la salida a determinados productos.

- Regenerabilidad: los soportes suelen facilitar la separación de los catalizadores y productos, de manera que facilitan los procesos de regeneración y ayudan a que los costes del proceso se mantengan bajos.

Los factores que afectan a estas características suelen ser controlados, además de por la fase activa, por la elección del soporte y la distribución de la fase activa en su superficie.

La elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador es muy importante, debido a que el soporte puede influir en la velocidad y en el transcurso de las reacciones. En definitiva, la naturaleza del sistema de reacción condiciona el tipo de soporte al igual que condiciona el resto del catalizador. Por ejemplo, en las reacciones en fase líquida en reactores en discontinuo, se utilizan exclusivamente soportes en polvo mientras que en las reacciones en fase gas y en fase líquida en continuo se emplean soportes en forma de pellet o grano.

De todas formas el hecho de utilizar un determinado soporte no asegura altas dispersiones del metal, ya que las interacciones metal – soporte debidas a efectos tanto físicos como químicos influyen notablemente en la dispersión y, por tanto, actividad final. Estos efectos son:

- Efectos electrónicos. Se puede producir una transferencia electrónica que dé lugar a la formación de enlaces químicos.

- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie del metal.

- Formación de nuevas fases en la superficie.

Este tipo de interacciones pueden perjudicar a la capacidad de adsorción y a la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas.

La estructura porosa del soporte también influye notablemente en la fase activa, ya que las reacciones pueden ser muy dependientes de la velocidad de difusión de reactivos y productos y, además, la superficie de los soportes limita la cantidad de metal útil.

Dependiendo del proceso, los catalizadores soportados tienen un bajo contenido en fase activa (0.3 % Pt/Al_2O_3) o un alto contenido (70 % Ni/Al_2O_3, Fe/Al_2O_3).

Además, la mayor parte de los soportes comerciales, como el carbón activado y la alúmina, se ofertan con diferentes tamaños de partícula, área superficial y distribución de porosidad, de manera que el cliente tiene la oportunidad de comprar el producto que más se adapte a sus necesidades. La elección del catalizador también puede venir determinada por las condiciones de reacción. Así, el soporte debe ser estable en las condiciones de proceso y regeneración, y no interaccionar con el disolvente o los productos de partida.

Esta memoria de Tesis se centra en el estudio de dos tipos de soportes distintos. Uno es una nueva forma o acabado de un material conocido, el carbón activado en forma de tela, y el otro es un óxido metálico, el óxido de titanio. Los dos son soportes muy distintos, el primero permanece inerte cuando se soportan las fases activas sobre él, el segundo interacciona fuertemente con las fases activas al ser sometido a tratamiento de reducción a alta temperatura. Las interacciones que se establecen entre las fases activas soportadas y los dos tipos distintos de soportes, constituyen el mayor interés de este trabajo. Además, se ha introducido otra variable para completar el estudio. A la fase activa soportada constituida por un metal muy conocido, el platino, se le ha añadido un nuevo componente, el estaño. Los efectos tanto físicos como químicos que tienen los soportes sobre la fase activa, así como las modificaciones que implican la presencia de un metal promotor, son el objeto de estudio de esta tesis.

1.2. La tela de carbón activado como soporte.

La aplicación del carbón activado en el mundo de la catálisis consiste básicamente en soporte de fases activas para varias reacciones. Su aplicación a mayor escala es como catalizador para la síntesis de acetato de vinilo y cloruro de vinilo, pero también es muy

empleado en una gran variedad de sistemas metal noble – carbón, utilizados en reacciones de hidrogenación y pilas de combustible.

Los materiales carbonosos han sido empleados durante décadas en catálisis heterogénea para incrementar la velocidad y el control de la selectividad de muchas reacciones químicas. Los carbones cumplen algunos de los requisitos deseados para un buen soporte: inercia química, estabilidad (especialmente en ausencia de oxígeno molecular), resistencia mecánica, alta superficie y óptima porosidad. Ya en 1963 Hassler [5] revisó los usos del carbón activado, como catalizador y como soporte. Hoy el carbón activado es un soporte de catalizadores plenamente establecido en el mercado mundial [6]. Se utiliza mayoritariamente en catalizadores metálicos para la síntesis de productos químicos con un alto valor añadido. Por ejemplo, en la Guía de las Reacciones Catalíticas publicada por Johnson Matthey (uno de los principales suministradores de catalizadores del mundo) aparece una lista de 69 reacciones orgánicas catalizadas por metales preciosos, nueve de las cuales utilizan carbón activado como soporte del catalizador. Algunas de ellas son la hidrogenación de benceno y la hidrogenación de compuestos nitrados, tanto alifáticos como aromáticos. Sin embargo, muy pocos procesos catalíticos de gran volumen utilizan habitualmente catalizadores soportados sobre carbón activado, a pesar de que se ha realizado un importante trabajo de investigación en áreas tan prometedoras como la hidrodesulfuración de las fracciones del petróleo o la hidrogenación del monóxido de carbono. Así, sólo una parte muy pequeña de la producción del carbón activado se dedica a la fabricación de catalizadores. De hecho, se calcula que las aplicaciones catalíticas del carbón activado representan menos del 5 % del volumen total.

Los primeros datos que se encuentran sobre el uso del carbón como soporte de catalizadores aparecen hace casi setenta años [7], pero fue a partir de los años ochenta cuando el mercado del carbón como soporte comenzó a experimentar un gran aumento y el nivel de sofisticación en su utilización creció.

La flexibilidad en la elección de materiales carbonosos como soporte de catalizadores es enorme. Existen dos extremos e infinidad de materiales intermedios. En un extremo se situaría el grafito, que es un material muy puro, cristalino, inerte, no poroso y con una superficie específica baja. En el otro se encontrarían los carbones activados, que son esencialmente amorfos, contienen impurezas y grupos funcionales, alta superficie y una variada porosidad. Entre los dos existe un amplio rango de productos comerciales manufacturados a partir de una gran variedad de precursores y distintos acabados finales. De esta manera, los productos resultantes se encuentran dentro de un inmenso rango de propiedades tanto físicas como químicas.

En cuanto a las formas de carbón activado, los acabados finales clásicos son granulares y pulverulentos. Sin embargo, en los últimos tiempos se han desarrollado nuevas formas más adaptadas a las necesidades industriales. Algunas de ellas son los pellets y los monolitos. Un material carbonoso relativamente nuevo que está ganando atención en los campos de la adsorción y catálisis son las fibras de carbón activado. Son materiales en forma de fibra con un diámetro de entre 10 y 40 μm, ligeros cuyas características físicas hacen posible encontrarlos en una gran variedad de formas, que pueden ser adaptadas a las aplicaciones deseadas, entre ellas, como soporte de catalizadores [8,9]. Las fibras de carbón activado pueden ser utilizadas como tales, o tejidas en forma de telas o fieltros. Las telas de carbón activado están disponibles en el mercado, aunque representan una mínima parte de la venta de materiales carbonosos. Su precio oscila mucho en función de sus características y de las cantidades que se soliciten, aunque suelen comercializarse entre 36 y 53 €/m^2.

En la Figura 1.1 aparece la fotografía de la tela de carbón activado (TCA) utilizada en esta Tesis como soporte de los catalizadores, tomada con 15 aumentos, cuyas principales características se presentarán más adelante.

Los carbones activados en forma de tela añaden una serie de ventajas a las que ya de por sí tiene el resto de los soportes carbonosos. Así, aparte de alta estabilidad tanto en medio ácido como básico, fácil recuperación de los metales preciosos, alta resistencia térmica en

atmósfera no oxidante y la posibilidad de modificar sus propiedades químicas superficiales, presentan otras cualidades directamente relacionadas con sus características estructurales, como son alta eficiencia de contacto, una muy baja pérdida de carga, elevada velocidad de adsorción en experimentos dinámicos y facilidad y flexibilidad en el manejo [10].

Fig. 1.1. Tela de carbón activado.

1.3. El óxido de titanio como soporte.

El óxido de titanio se utiliza para múltiples aplicaciones, especialmente en fotocatálisis y como soporte de catalizadores. Desde los años setenta, sin embargo, el óxido de titanio ha sido objeto de una gran cantidad de estudios, debido a las interacciones que se establecen entre este material, utilizado como soporte, y las fases activas soportadas en él, tras ser reducidos a alta temperatura. En 1978 Tauster y col.

[11,12] introdujeron el término "strong metal-support interaction" (SMSI) para definir el efecto que se observó entre el óxido de titanio y el platino soportado. Estas interacciones se distinguieron al principio por inhibir la quimisorción de hidrógeno en los metales tras ser reducidos a altas temperaturas. Sin embargo, a lo largo de los años se ha descubierto que tienen un efecto mucho mayor y pueden modificar la actividad y selectividad de los metales nobles en diferentes reacciones catalíticas.

1.4. Catalizadores Pt-Sn.

Los catalizadores bimetálicos basados en platino se utilizan habitualmente en diferentes reacciones, tanto de reformado de petróleo como en procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Dentro de este tipo de catalizadores, uno de los grupos más importantes es el constituido por la combinación Pt-Sn [13]. El efecto promotor del estaño en los catalizadores de platino ha sido ampliamente demostrado, pero las características del catalizador bimetálico y la manera en la que el Sn afecta al Pt y modifica su comportamiento intrínseco son cuestiones que, a pesar de haberse estudiado en profundidad, todavía suscitan el interés de la comunidad científica.

Respecto a las características del catalizador, los aspectos que han sido más estudiados son la distribución y el estado del estaño, la naturaleza de la interacción entre los dos metales, su tendencia a formar aleaciones y las interacciones de ambos metales con el soporte.

Por otra parte, el efecto del estaño como promotor depende mucho del material utilizado como soporte. Así pues, en esta tesis se estudian las características de las fases bimetálicas soportadas en dos materiales diferentes en cuanto a su distribución, tamaño de partícula, formación de aleación, etc, y su comportamiento en varias reacciones catalíticas.

1.5. Hidrogenación de aldehidos α,β insaturados.

Las reacciones de hidrogenación de aldehidos α,β insaturados se han estudiado con una gran cantidad de catalizadores, entre los cuales se encuentra el constituido por los metales Pt y Sn [13]. En este caso, el papel del estaño como promotor resulta muy interesante. El papel del promotor en el control de las interacciones metal-soporte, procesos de aleación y dispersión, y su acción en la selectividad y tiempo de vida de los catalizadores puede ser interpretado en términos de un efecto electrónico y/o de un efecto geométrico. El primero hace alusión a la trasferencia electrónica desde el estaño, como metal más electropositivo, al platino, lo que provoca una menor actividad para la hidrogenación del enlace C=C y una mayor actividad para la hidrogenación del enlace C=O [14]. El otro efecto es geométrico, según el cual el Sn rompe los agregados de platino, inhibiendo su sinterización y favoreciendo la estabilidad de las fases activas. Por otra parte, la interacción de las especies iónicas de estaño con el aldehído reactivo aumenta la polarización del grupo carbonílico y favorece el ataque de los átomos de hidrógeno quimisorbidos en el Pt sobre ese grupo [15]. Asimismo, el efecto del estaño como promotor depende mucho del material utilizado como soporte.

También, se produce la formación de especies en la interfase PtSn-soporte, y el efecto de los óxidos de estaño parcialmente reducidos da lugar a fases especialmente activas para la hidrogenación de aldehidos α,β-insaturados, que resultan un objeto de estudio especialmente interesante.

En cuanto a los soportes que se tratan en esta Tesis, el uso más importante del carbón como soporte es en reacciones de hidrogenación en fase líquida llevadas a cabo por metales preciosos. En muchos casos el carbón es el único soporte posible, ya que los óxidos se disolverían en las duras condiciones de reacción.

Respecto al comportamiento catalítico de los sistemas constituidos por un metal noble soportado sobre titania en estado de interacción fuerte metal-soporte, ha sido analizado en un gran número de reacciones, entre las que se incluyen aquellas en las que se produce la hidrogenación de un enlace carbonílico. Además, en las reacciones de hidrogenación de moléculas que contienen un doble enlace C=C además del carbonílico,

la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O es mayor, lo que permite la síntesis industrial de alcoholes insaturados con altos rendimientos. De esta forma, el uso de metales nobles soportados sobre titania u otros óxidos reducibles [16] y reducidos a alta temperatura (773 K) para la hidrogenación selectiva (obtención de alcoholes insaturados) de aldehidos α,β-insaturados, es un campo muy interesante en catálisis.

1.6. Oxidación de CO.

Otra de las reacciones para la que los catalizadores de Pt-Sn resultan especialmente activos es la oxidación de CO a baja temperatura. Estos catalizadores resultan muy interesantes desde el punto de vista científico y por las múltiples e importantes aplicaciones de esta reacción. Se utilizan para la purificación del aire de ventilación de las industrias químicas, restaurantes e imprentas, reformado con vapor de agua, sensores selectivos al gas CO, purificación de gases en pilas de combustible y oxidación de hidrocarburos a baja temperatura.

Los esfuerzos por desarrollar catalizadores para la oxidación de CO a baja temperatura comenzaron en 1983, cuando Stark y col. [17,18] demostraron que el platino depositado sobre óxido de estaño era muy efectivo. A partir de entonces se han preparado distintos tipos de catalizadores para la oxidación de CO a baja temperatura, pero la mayor parte de los que exhiben elevadas actividades están constituidos por un metal noble disperso en un óxido reducible que actúa como soporte. Entre todos ellos, los sistemas de catalizadores basados en Pt y SnO_2 han demostrado ser muy efectivos en la oxidación de CO [19,20]. Este sistema se ha estudiado como tal y soportado sobre distintos materiales, como SiO_2 [21], y materiales carbonosos tales como negros de carbón [22] o carbón activado [23,24]. El estudio de este tipo de catalizadores resulta muy interesante, ya que ninguno de los componentes presenta una actividad catalítica significativa por sí mismo, ni el metal ni el soporte, de manera que los autores sugieren distintos tipos de sinergia entre la fase metálica y el óxido de estaño.

1.7. Objetivos.

Este trabajo se centró en el estudio de las interacciones entre distintos soportes y las fases activas compuestas por platino y un segundo metal, el estaño, que actúa como promotor. Los efectos, tanto físicos como químicos, que tienen los soportes en la fase activa, así como las modificaciones que implican la presencia de un promotor, son el objeto de estudio en esta tesis.

Para esta comparación se utilizaron dos materiales que se caracterizan por interaccionar de manera muy distinta con las fases soportadas. El carbón activado, que es conocido por su inercia, se utilizó en forma de tela de carbón activado (TCA). La TCA reúne algunas de las características idóneas para su utilización como soporte de catalizadores y, además, resulta interesante porque es un uso sobre el que apenas hay estudios publicados. Además, trabajos previos realizados en este Departamento por A.C. Pastor [25] permitieron un conocimiento en profundidad de las características, tanto físicas como químicas, de las telas de carbón activado.

El óxido de titanio es un soporte que establece interacciones fuertes con las fases activas soportadas tras reducción a alta temperatura. La naturaleza de esa interacción es un tema sobre el que existe controversia, lo que provoca un gran interés en la comunidad científica y la publicación de numerosos estudios todos los años.

En cuanto a las fases activas soportadas en las telas, se eligió el platino ya que es uno de los metales nobles que mejores resultados da en muchas de las reacciones catalíticas, tales como las de hidrogenación selectiva. Asimismo, la adición de un promotor que mejora las propiedades catalíticas del Pt introduce un nuevo elemento en el sistema que resulta mucho más interesante desde el punto de vista científico. Entre los sistemas bimetálicos la combinación formada por Pt-Sn es uno de los más efectivos y estudiados. El efecto promotor del estaño en los catalizadores de platino ha sido ampliamente

demostrado, pero las características del catalizador bimetálico y la manera en la que el Sn afecta al Pt y modifica su comportamiento intrínseco son cuestiones que todavía no han sido del todo esclarecidas. En este Departamento se han realizado estudios del sistema Pt-Sn soportado sobre materiales carbonosos (Tesis Doctoral de Fernando Coloma [26]), que inducían a pensar que se podían preparar catalizadores competitivos.

En este estudio se pretende profundizar en el conocimiento de los sistemas catalíticos soportados en dos tipos distintos de soporte: tela de carbón activado y óxido de titanio. En primer lugar se estudiarán las variables de preparación de los catalizadores sobre TCA, tales como el tipo de disolvente y el precursor utilizado. Los catalizadores preparados serán analizados por distintas técnicas para determinar principalmente la situación de las fases activas sobre el soporte y las características de las interacciones entre los dos metales y el soporte. El efecto que estas interacciones tienen en la actividad de los distintos catalizadores será verificado en reacciones "test" ampliamente conocidas. Para profundizar en el estudio de las interacciones entre el platino y el estaño, se analizará otra serie de catalizadores en los que la cantidad de óxido de estaño es mucho mayor, de manera que es posible conocer el efecto del soporte una vez que el contenido en SnO_2 soportado aumenta hasta el 12%.

A continuación el estudio se centra en el desarrollo de catalizadores sobre el otro soporte, el óxido de titanio, capaz de interaccionar fuertemente con metales soportados tras reducción a alta temperatura. Así surge un interesante estudio, ya que el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte en catalizadores Pt/TiO_2 ha sido objeto de múltiples investigaciones, pero nunca se ha estudiado cómo afecta la adición de un segundo metal, que actúe como promotor, a estos catalizadores.

La última parte de la Tesis intenta aunar los conocimientos adquiridos para llevar a cabo la preparación de un catalizador con todas las ventajas. Se utiliza la TCA como soporte, que es un material barato y adecuado, tanto por sus propiedades químicas como por su elevada área superficial. Sobre la TCA se deposita una capa de óxido de titanio, que es más caro, pero interacciona con las fases activas de manera que los catalizadores

resultantes son más activos y selectivos para determinadas reacciones. Por último, la fase activa está constituida por los metales Pt y Sn, en los cuales se ha investigado el efecto promotor del estaño.

1.8. Estructura general.

La presente memoria de Tesis se estructura en seis capítulos. Tras este primero de Introducción (Capítulo I), los cuatro siguientes (Capítulos II, III, IV y V) tienen una entidad propia y pueden leerse de forma independiente, ya que presentan una estructura de artículo en la que se exponen los métodos de preparación, técnicas experimentales, resultados, discusión y conclusiones. Finalmente, un último capítulo (Capítulo VI) se dedica a resumir las conclusiones más importantes.

A continuación se presenta un breve resumen del contenido de cada uno de los Capítulos:

- Capítulo II: Catalizadores bimetálicos Pt-Sn/TCA.

En este Capítulo se describe la preparación de catalizadores PtSn/tela de carbón activado, con el objetivo de estudiar la interacción entre los dos metales y el efecto de la tela de carbón activado actuando como soporte en el sistema. Se han analizado con especial interés las variables de preparación tales como el precursor del Pt y el efecto del disolvente utilizado. Se ha caracterizado el sistema minuciosamente, y se ha estudiado su comportamiento catalítico en una reacción test, la hidrogenación de crotonaldehido.

- Capítulo III: Catalizadores Pt-SnO_2/TCA.

En este Capítulo se estudia la reacción de oxidación de CO en catalizadores de platino y óxido de estaño soportados en tela de carbón activado, haciendo especial hincapié en el papel del soporte (del que no hay referencias en este campo y resulta totalmente novedoso), en la cantidad de óxido de estaño soportado sobre las telas de

carbón activado, y en su interacción con el platino y la posibilidad de formación de aleación PtSn.

- Capítulo IV: Catalizadores Pt/TiO_2 y $PtSn/TiO_2$.

En este Capítulo se estudia el efecto conjunto de dos fenómenos que resultan positivos en las reacciones de hidrogenación sensibles a la estructura, los fenómenos de interacción fuerte metal-soporte y los de adición de un metal que actúe como promotor de la fase activa. Para ello se compara el comportamiento catalítico de muestras de Pt y bimetálicas de PtSn, soportadas en óxido de titanio y sometidas a tratamientos de reducción a baja (523 K) y alta temperatura (773 K), en la hidrogenación de tolueno en fase vapor (como reacción insensible a la estructura) y en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido (2-butenal).

El contenido de este Capítulo originó una publicación titulada "Vapor-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde on Titania-Suported Pt and PtSn SMSI Catalysts" en la revista Journal of Catálisis 212, 94-103 (2002).

- Capítulo V: Catalizadores $PtSn/TiO_2$/TCA.

En este Capítulo se describe la preparación de catalizadores soportados sobre óxido de titanio con una elevada área superficial. Para conseguir estos soportes se depositó una capa de TiO_2 sobre un soporte que se caracteriza por su alta superficie, inercia, estabilidad química e interesantes características texturales, la tela de carbón activado. Al depositar el óxido de titanio se persiguen dos objetivos. Por un lado, conseguir materiales más baratos que los soportados sobre titania másica, ya que las telas de carbón activado son relativamente baratas. En segundo lugar, se pretende que al conseguir soportes con mayor superficie se aumente su eficacia en reacciones catalíticas. Asimismo, la distribución de la porosidad de estos materiales facilita el transporte de masa a través del catalizador.

Además, el óxido de titanio es un soporte capaz de interaccionar fuertemente con las fases metálicas que se encuentran soportadas sobre él, de manera que se produce el

interesante fenómeno SMSI. Así, se pretende estudiar el efecto de la presencia de un segundo componente en el soporte sobre el SMSI.

- Capítulo VI: Conclusiones generales.

En este Capítulo se presentan las conclusiones generales más importantes obtenidas durante el desarrollo del trabajo recogido en la presente memoria de Tesis.

1.9. Bibliografía.

1 Michael Bowker. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, 1998. UK.

2 Jens Hagen. Industrial Catalysis. A Practical Approach. Wiley-VCH, Alemania, 1999.

3 J. William Suggs. Palladium. Organometallic Chemistry, en Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.

4 Joel T. Mague. Rhodium: Organometallic Chemistry, en Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.

5 J.W.Hassler, Activated Carbon. Chemical Publishing Company, New York, 1963.

6 A.B. Stiles, Catalysts Supports and Supported Catalysts. Butterworths, Boston, 1987.

7 M. Dunkel, E. Dorrer, W. Breuers, Patente U.S. 1,965,956 (10 Julio 1934).

8 J.P.Reymond, Catalysis Today 69 (2001) 343-349.

9 M.C. Macías Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea y A. Linares Solano, Catalysis A: General, Vol 151, 2, 10 Abril 1997, Pag 461-475.

10 L.R. Radovic y F. Reinoso, en Chemistry and Physics of Carbon, ed. P.A. Thrower, vol. 25. Marcel Dekker, New York (1997) 243.

11 S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L Garten , J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170.

12 S.J. Tauster y S.C. Fung, J. Catal. 56 (1978) 29.

13 R. Srinivasan y B.H. Davis., Platinum metales Rev. 36, 151 (1992).

14 Katerina Liberková, Raymonde Touroude. J. Molec. Catal. A. Chemical 180 (2002) 221-230.

15 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. Appl. Cat. A: General 148 (1996) 63-80.

16 A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, J. Catal. 178 (1998) 649.

17 D.S. Stark, A. Crocker, G.J. Steward J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16, 158.

18 D.S. Stark, M. Harris, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16, 492.

19 P.A. Sermon, V.A. Self y E.P.S. Barret, J. Mol. Catal., 1991, 65, 377.

20 L.S. Sun, S.Y. Li y B.L. Li, React. Kinet. Catal. Lett., 1997, 62, 151.

21 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, E. Tfirst, S. Gobölös y K. Lázár. J. Catal 196, 200-204 (2000).

22 M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Hüttner, S. Hackenberg, H.A. Gesteigner y R.J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 1123-1131.

23 E.M.Crabb, R.Marshall y D. Thompsett. J. Electrochemical Society, 147 (12) 4440-4447 (2000).

24 A. Erhan Aksoylu, M. Madalena A. Freitas, J.L. Figueiredo, Catalysis Today 62 (2000) 337-346.

25 A.C. Pastor Amorós; Preparación de telas de carbón activado a partir de rayón viscosa, Tesis Doctoral, Alicante (1997).

26 F. Coloma Pascual; Preparación de catalizadores Pt/C para la hidrogenación selectiva de crotonaldehido, Tesis Doctoral, Alicante (1996).

2.- Catalizadores bimetálicos Pt-Sn/TCA.

2. Catalizadores bimetálicos Pt-Sn/TCA.

2.1. Introducción. 25
2.2. Experimental. 28
2.2.1. Preparación de los catalizadores 28
2.2.2. Caracterización de los catalizadores. 31
2.2.3. Comportamiento catalítico. 32
2.3. Resultados y discusión. 32
2.3.1. Caracterización del soporte. 32
2.3.2. Caracterización de los catalizadores. 33
2.3.2.1. Sn/TCA. 33
2.3.2.2. Catalizadores bimetálicos 39
Reducibilidad de los catalizadores: a) RTP 39
Reducibilidad de los catalizadores: b) XPS 41
2.3.3. Efecto de precursores y disolventes. 43
2.3.3.1. Muestras frescas. 43
2.3.3.2. Muestras reducidas a 523 K. 47
2.3.2.2. Muestras reducidas a 623 y 723 K. 51
2.3.4. Comportamiento Catalítico. 56
2.3.4.1. Actividad Catalítica. 56
2.3.4.2. Selectividad. 60
2.4. Conclusiones. 66
2.5. Bibliografía. 67

2.1. Introducción.

Los catalizadores bimetálicos basados en platino se utilizan habitualmente en diferentes reacciones, tanto de reformado de petróleo como en procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Dentro de este tipo de catalizadores, uno de los grupos más importantes es el constituido por la combinación Pt-Sn [1]. El efecto promotor del estaño en los catalizadores de platino ha sido ampliamente demostrado, pero las características del catalizador bimetálico y la manera en la que el Sn afecta al Pt y modifica su comportamiento intrínseco son cuestiones que, a pesar de haberse estudiado en profundidad, todavía suscitan el interés de la comunidad científica.

Respecto a las características del catalizador, los aspectos que han sido más estudiados son la distribución y el estado del estaño, la naturaleza de la interacción entre los dos metales, su tendencia a formar aleaciones y las interacciones de ambos metales con el soporte.

El estaño puede encontrarse en los catalizadores en estado oxidado (como SnO, SnO_2 o especies SnO_x), en estado metálico, o bien formando aleaciones con el platino, tanto estequiométricas (compuestos intermetálicos) como no estequiométricas. La superficie expuesta y estado del estaño dependerá de los precursores utilizados, del método de preparación, de la relación Pt/Sn, de la temperatura de reducción y del soporte.

Los métodos de preparación más utilizados son la impregnación, el método sol-gel [2], la dispersión de átomos metálicos solvatados (SMAD: Solvated Metal Atoms Dispersion) [3], los métodos de química organometálica y las reacciones superficiales controladas (CSR: Chemical Surface Reaction) [4]. El método más habitual es el de impregnación, aunque dentro de él también existen variaciones. Tanto Coloma y col. [5] como Figueiredo y col. [6] determinaron que, en soportes carbonosos, la impregnación

secuencial de los metales, siendo el estaño el primero en depositarse sobre el soporte, da lugar a catalizadores más efectivos que aquellos preparados en orden inverso o por coimpregnación. El efecto del orden de introducción de los metales para producir catalizadores también ha sido estudiado con otros soportes, y así Huang y col. [7] observaron que al impregnar γ-Al_2O_3 con H_2PtCl_6, secar, y a continuación impregnar con $SnCl_2 \cdot H_2O$, se producía un cambio de color atribuido al complejo $[Pt(SnCl_3)_2Cl_2]^{2-}$, que no se producía si se invertía el orden de impregnación. De Miguel y col. [8] también observaron que los catalizadores preparados por reducción de $[Pt(SnCl_3)_2Cl_2]^{2-}/\gamma$-$Al_2O_3$ tenían peor comportamiento en las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenolisis de ciclopentano que aquellos preparados por coimpregnación o impregnación secuencial en el orden inverso. De esta forma, se considera que al cargar los metales en un orden u otro se producen diferentes complejos intermedios, que condicionan las características finales de las fases soportadas.

Respecto a los precursores, las mayores diferencias que se producen en la impregnación son referentes a su naturaleza mono o bimetálica. Por ejemplo, Llorca y col. y Matusek y col. utilizaron complejos bimetálicos como el *cis* – $[PtCl(SnCl_3)(PPh_3)_2]$ y $[Pt(NH_3)_4][SnCl_6]$, respectivamente [9,10]. También influye el contenido en cloro, que condiciona la formación de aleaciones y el tamaño de las partículas [12,13].

Mediante espectroscopia Mössbauer se ha estudiado la presencia de aleaciones en los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/γ-Al_2O_3 [11,12]. En estos trabajos se ha observado que parte del estaño estaba aleado con el Pt, y que el resto se encontraba en estado iónico como especies Sn(II) y/o Sn(IV). Mediante Difracción de Rayos X, microdifracción de electrones [13], Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X [14] se demostró que, aunque parte del estaño forma aleación, la mayoría (entre el 70 y el 90%) permanece parcial o totalmente oxidado.

La relación Sn oxidado/Sn total depende del soporte, de la relación Sn/Pt [15], de la cantidad de metal y de cloro introducidos [16,17] y del tamaño de partícula [18].

Desde el punto de vista estructural se han realizado estudios con modelos, preparándose aleaciones con estequiometría definida Pt_3Sn y Pt_2Sn mediante Depósito Químico en Fase Vapor (CVD: Chemical Vapour Deposition) sobre monocristales de Pt [19], o mediante evaporación conjunta de estaño y platino. En los catalizadores preparados por técnicas más convencionales las aleaciones que se producen no suelen ser estequiométricas, ya que el estaño tiende a migrar hacia la superficie de las partículas, de manera que la distribución de los dos metales no es uniforme.

Por otra parte, el efecto del estaño como promotor depende mucho del material utilizado como soporte. Barias y col. [20] demostraron que la interacción del estaño con γ-Al_2O_3 es mayor que con la sílice, de manera que se estabilizan los estados de oxidación mayores que cero, se produce un aumento en la dispersión del Pt y aumenta la actividad del catalizador en la reacción de deshidrogenación de propano. Cuando el soporte es SiO_2 el estaño se reduce más fácilmente, favoreciéndose la formación de aleación [21]. También se han utilizado como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn grafito, negros de carbón y carbón activado [22]. En estos casos, se ha estudiado el efecto de los grupos superficiales del carbón al interaccionar con los precursores de los metales, así como las características que confieren a los catalizadores finales [23,5].

El papel del estaño en los catalizadores Pt-Sn ha sido ampliamente estudiado. En el caso de la reacción de hidrogenación de aldehidos α,β-insaturados existen principalmente dos teorías que explican los efectos del estaño al actuar como promotor del platino. Una de ellas se basa en un efecto electrónico: el estaño dona carga electrónica al platino, lo que provoca un descenso de la energía de hidrogenación del enlace C=C y un aumento de la del enlace C=O. La otra se basa en un efecto geométrico: el Sn rompe los agregados de platino, de manera que los procesos de sinterización se desfavorecen y se inhiben las reacciones que requieren de la presencia de agregados de platino, tales como las de formación de coque.

Por otra parte, la interacción de las especies iónicas de estaño con el aldehido reactivo aumenta la polarización del grupo carbonílico y favorece el ataque de los átomos

de hidrógeno quimisorbidos en el Pt sobre ese grupo. Marinelli y Claus [24,25] atribuyen el aumento de la selectividad observado en los catalizadores Pt-Sn soportados en SiO_2 a la presencia de especies de estaño oxidado, que activan la hidrogenación del enlace C=O. Sin embargo, los resultados de Coloma y col. [5] sugieren que, además de la activación de la hidrogenación del enlace carbonílico, la aleación Pt-Sn inhibe la hidrogenación del doble enlace olefínico, lo que contribuye también al aumento de la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado. Mediante reacciones superficiales controladas (CSR: Chemical Surface Reacction), Margitfalvi y col. [3,26] han sido capaces de introducir el estaño directamente sobre el platino, de manera que se favorece la formación de aleación y se evitan las interacciones con el soporte, que pueden interferir en la reacción. Estos autores atribuyeron la elevada selectividad de sus catalizadores soportados en sílice a la presencia de especies de Sn^{4+} que se forman en los primeros minutos de reacción.

La formación de especies en la interfase PtSn-soporte y el efecto de los óxidos de estaño parcialmente reducidos dan lugar a fases especialmente activas para la hidrogenación de aldehidos α,β-insaturados, sobre cuyo modo de actuación aún quedan muchos puntos por esclarecer.

En este Capítulo se describe la preparación de catalizadores PtSn/Tela de Carbón Activado, con el objetivo de estudiar la interacción entre los dos metales y el efecto de la tela de carbón activado actuando como soporte en el sistema. Se ha caracterizado el sistema minuciosamente, y se ha estudiado su comportamiento catalítico en una reacción test como es la hidrogenación de crotonaldehido.

2.2. Experimental.

2.2.1. Preparación de los catalizadores.

El soporte utilizado fue una tela de carbón activado (TCA) suministrada por Actitex® (RS 1301) tejido sarga, con una superficie BET de 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$ (N_2, 77 K), una densidad de 220 $g \cdot m^{-2}$, un diámetro de poro medio de 0.6-0.8 nm y un contenido en cenizas del

0.48 % en peso (determinado mediante Fluorescencia de Rayos-X) según la siguiente distribución:

Elemento	Fe	Cu	Ni	Mg	Ca	Na	K
Concentración (ppm)	33	16	15	9	117	884	22

Para la preparación de los catalizadores se han tenido en cuenta los estudios previos citados en la Introducción [5,6], según los cuales se conseguían los mejores resultados en las reacciones de hidrogenación selectiva al preparar las muestras por impregnación sucesiva, siendo depositado el estaño en primer lugar. El método utilizado ha sido el siguiente:

- Introducción del Sn: Las telas de carbón activado fueron impregnadas con una disolución acuosa del precursor de estaño, preparada mediante la disolución de oxalato de estaño II (Aldrich, 98%) en ácido nítrico al 5%, en la cantidad necesaria para conseguir que los catalizadores contuviesen un 1% de SnO_2 en peso. La estabilización del $Sn(C_2O_4)$ soportado se realizó tratando la muestra en atmósfera inerte (He) a 623 K durante 3h. La muestra preparada se denominó Sn/TCA.

- Impregnación del precursor de Pt: Se prepararon tres catalizadores bimetálicos. Para ello se utilizaron dos precursores diferentes, uno con cloro y otro sin cloro, y se varió también el disolvente empleado, en un caso acuoso y en otro orgánico (acetona). Los catalizadores fueron los siguientes:

a) ***Pt(ClW)Sn/TCA***: se utilizó una disolución acuosa de H_2PtCl_6 (Aldrich) en agua ultrapura para impregnar la muestra Sn/TCA. El exceso de disolución fue eliminado mediante flujo de nitrógeno y, a continuación, la muestra se secó a 383 K en aire.

b) ***Pt(ClA)Sn/TCA***: el proceso de preparación fue similar al anterior, pero el precursor de platino se disolvió en acetona.

c) ***Pt(NW)Sn/TCA***: se utilizó una disolución acuosa de $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ (Aldrich) en medio básico (pH = 9) para impregnar las muestras Sn/TCA. El

exceso de disolución fue eliminado mediante flujo de nitrógeno y después se secó la muestra a 383 K en aire.

- También se prepararon muestras que sólo contenían platino sobre la tela de carbón activado. El procedimiento fue igual que el utilizado en la fase de depósito de Pt y los catalizadores resultantes fueron denominados Pt(ClW)/TCA y Pt(NW)/TCA.

En las Figuras 2.1 y 2.2 aparecen las imágenes SEM de las fibras de la tela original (Fig. 2.1), y una vez que las fases activas han sido soportadas (Fig. 2.2).

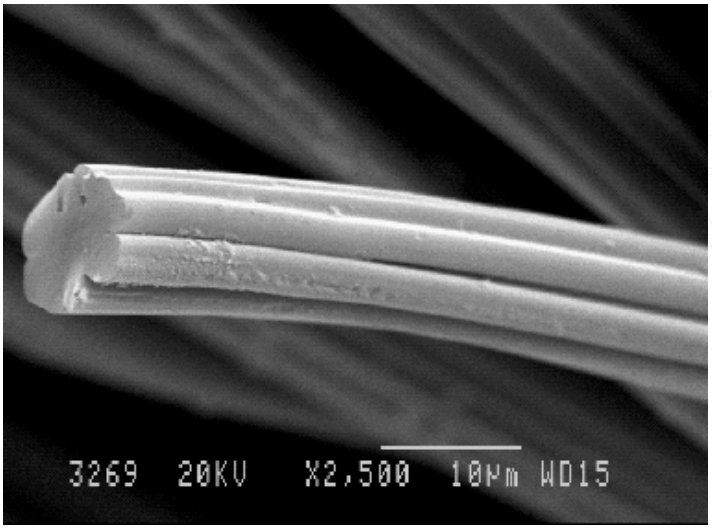


Fig. 2.1. Fibra de la tela de carbón original.

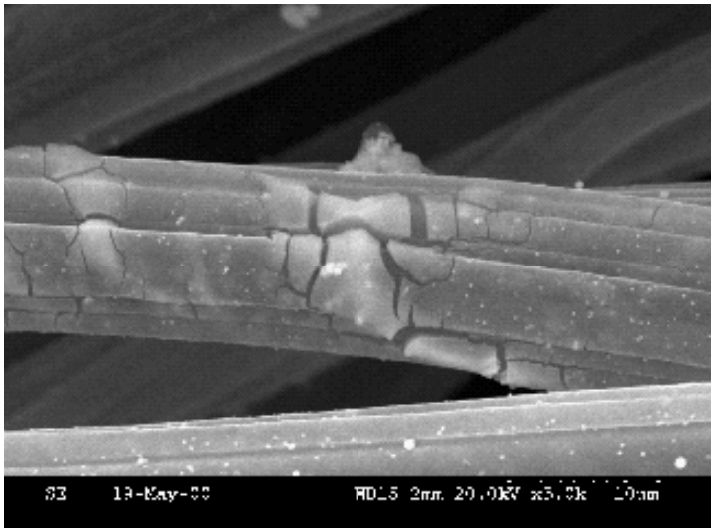


Fig. 2.2. Fibra del catalizador Pt(ClW)Sn/TCA.

2.2.2. Caracterización de los catalizadores.

Reducción y Descomposición a Temperatura Programada (RTP y DTP):

La caracterización de los grupos oxigenados de la tela de carbón activado se llevó a cabo mediante experimentos de descomposición a temperatura programada (DTP). El estudio de la reducibilidad de los catalizadores en hidrógeno, se realizó mediante reducción a temperatura programada (RTP). Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U conectado a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200, MS-Cube, VariCube. Se usó una corriente de helio puro en el caso de los DTP y de 5% H_2/He en los RTP. En todos los casos, el flujo total se fijó en 50 $ml \cdot min^{-1}$, la cantidad de muestra fue de unos 0.15 g y la velocidad de calentamiento de 5 $K \cdot min^{-1}$.

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):

La caracterización se realizó en un espectrómetro VG-Microtech Multiab 3000 equipado con un analizador de electrones hemiesférico y una fuente de rayos X, Mg Kα ($h\nu$ = 1253.6 eV, 1 eV = $1.6302 \cdot 10^{-19}$ J) de 300 W. Las muestras fueron introducidas en una cámara de pretratamiento y reducidas en H_2 puro durante 1 h a 523, 623 ó 723 K antes de ser transferidas a la cámara de análisis. Antes de registrar el espectro, las muestras se mantuvieron en la cámara de análisis hasta que la presión residual alcanzó los $5 \cdot 10^{-9}$mbar. Los espectros se registraron a una energía de paso de 50 eV. Las intensidades se estimaron calculando la integral de cada pico una vez sustraído el fondo y ajustando la curva experimental a combinaciones de curvas Lorenzianas (30%) y Gausianas (70%).

Todas las energías de ligadura están referidas a la línea C1s a 284.6 eV, y los valores de energía de ligadura tienen una precisión de ± 0.2 eV.

2.2.3. Comportamiento catalítico.

El comportamiento catalítico de las muestras en la hidrogenación de crotonaldehido en fase vapor se determinó en un reactor diferencial a presión atmosférica. Los catalizadores (entre 0.05 y 0.15 g) se redujeron *in situ* a 523, 623 ó 723 K en un flujo de hidrógeno (50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) durante 4h y, a continuación, se enfriaron en H_2 hasta la temperatura de reacción. En la mezcla de reacción (flujo total: 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$, H_2/crotonaldehido = 26) se incorporaba el reactivo al pasar el H_2 a través de un saturador termoestabilizado a 293 K, que contenía el aldehído insaturado. La concentración de los reactivos y productos a la salida del reactor se determinó mediante un cromatógrafo de gases con una columna semi-capilar Carbowax 20 M 58/90.

2.3. Resultados y discusión.

2.3.1. Caracterización del soporte.

En la Figura 2.1 se presentan las curvas de descomposición a temperatura programada (DTP) de la tela de carbón activado. Estas curvas muestran que la tela no contiene una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, ya que al integrar los picos correspondientes a la emisión de CO y CO_2 en función de la temperatura se obtienen valores de sólo 387 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO y 82 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO_2, respectivamente. En general, se considera que los grupos que descomponen a bajas temperaturas para dar CO_2 proceden de grupos ácidos como los carboxílicos o lactonas. A mayores temperaturas descomponen los grupos oxigenados que no son tan ácidos tales como los fenoles,

neutros como los carbonilos o incluso básicos como éteres o quinonas, y dan lugar a CO. Así, la pequeña cantidad de grupos oxigenados que descomponen como CO_2 indica la poca acidez de la superficie del soporte en estudio. El carácter de la superficie del carbón influye mucho en su interacción con los precursores de los metales que se utilizan para introducir la fase activa en los catalizadores y, como se verá más adelante, tiene un efecto en el contenido en metal de los catalizadores.

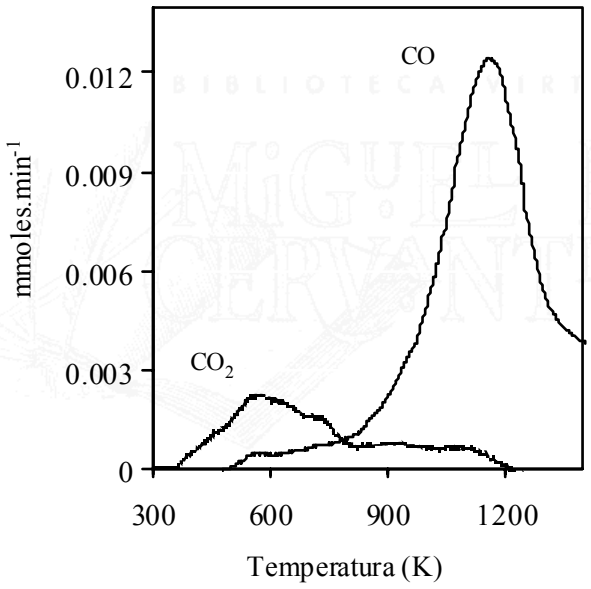


Fig. 2.1. DTP de la TCA.

2.3.2. Caracterización de los catalizadores.

2.3.2.1. Sn/TCA.

La muestra Sn/TCA contiene un 1% en óxido de estaño muy bien disperso sobre la superficie de la tela de carbón activado. Esta buena dispersión del óxido de estaño sobre la tela se pudo apreciar en los experimentos de XPS que se analizan más adelante, mediante el análisis de Difracción de Rayos-X, en el que el óxido de estaño aparecía sin

estructura cristalina sino amorfa, y mediante el análisis del área superficial. Así, al realizar isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, la disminución de la superficie BET respecto a la de la tela original (1200 $m^2 \cdot g^{-1}$) era de tan sólo el 2%.

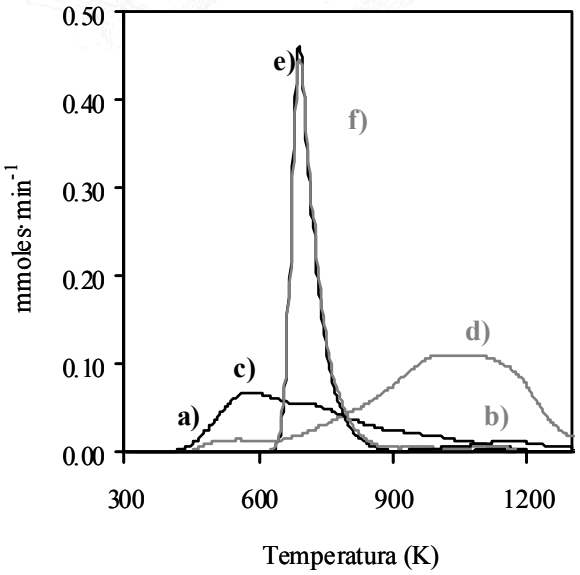
BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Las especies de estaño depositadas sobre la tela se caracterizaron mediante experimentos de DTP del oxalato de estaño puro y de la muestra Sn/TCA antes de ser tratada en atmósfera inerte; a esta muestra se la denominará Sn/TCA(*F*). En la Figura 2.2 aparecen las curvas correspondientes a la evolución de CO_2 y CO de la tela de carbón, TCA (a y b), de la muestra Sn/TCA(*F*) (c y d) y de una muestra de oxalato de estaño puro (e y f). Como puede apreciarse, hay grandes diferencias entre los picos de desorción generados por las diferentes muestras. De la tela de carbón evoluciona una cantidad de CO y CO_2 muy pequeña en comparación con la muestra Sn/TCA; la tela producía 387 y 82 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO y CO_2, como se vio anteriormente, y la muestra Sn/TCA produce 4738 y 2561 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO y CO_2, respectivamente. Estos resultados coinciden con los obtenidos en la caracterización mediante XPS, en los que se puede apreciar un importante incremento en la cantidad de oxígeno superficial entre la TCA y la Sn/TCA, incluso teniendo en cuenta que la muestra con estaño que se analizó por XPS ya no era la Sn/TCA (*F*), sino que había sido sometida al tratamiento en He a 623 K. A pesar de las

diferencias cuantitativas, las curvas de evolución de CO_2 de la tela (a) y de la muestra

Fig. 2.2. DTP de TCA (CO_2: **a** y CO: **b**), Sn/TCA(*F*) (CO_2: **c** y CO: **d**), y Sn(C_2O_4) (CO_2: **e** y CO: **f**).

Sn/TCA (*F*) (c) son muy parecidas, presentan perfiles similares (ver Figura 2.1) y un máximo a 580 K. Las curvas que corresponden a la evolución CO son menos parecidas, porque el máximo de la curva de la TCA (b) aparece a 1167 K, mientras que el pico correspondiente a la emisión de CO de la muestra Sn/TCA(*F*) (d) es más ancho y se centra a temperaturas entre 990 y 1130 K. Por otra parte, los perfiles obtenidos con el oxalato de estaño puro son completamente diferentes. Se trata de dos picos agudos, de la misma intensidad, con el máximo situado también a la misma temperatura, 692 K. Estos resultados apuntan a que durante el proceso de impregnación de la tela de carbón con la



disolución de oxalato de estaño en medio nítrico, se produce la transformación de dicho compuesto en nitrato de estaño. El nitrato descompone a temperaturas inferiores a 373 K dando lugar al óxido de estaño y a NO. Así pues, al secar la muestra en la estufa queda

depositado el óxido de estaño pero, además se origina NO capaz de oxidar la superficie de la tela y crear la gran cantidad de grupos oxigenados superficiales que aparecen en el análisis de DTP.

Se ha mencionado anteriormente que una de las variables de preparación estudiadas ha sido el disolvente del precursor de platino (agua o acetona). Como se discutirá más adelante, el uso de uno u otro disolvente afectará de forma importante a las características del catalizador. Concretamente, se observó una apreciable disminución de la cantidad de estaño superficial en los catalizadores que habían sido preparados mediante impregnación del precursor de Pt en disolución acuosa. Con objeto de analizar el origen de ese fenómeno, se realizó un análisis comparativo, mediante XPS, de la muestra Sn/TCA y de la misma muestra tras ser tratada con agua. Así, una porción de Sn/TCA (0.2 g) fue introducida en 10 ml de agua ultra pura, y el líquido se evaporó burbujeando N_2 durante 60 h. Finalmente, la muestra se secó en aire a 383 K durante 10 h. La muestra así obtenida se denominó Sn/TCA (H_2O). Las muestras Sn/TCA y Sn/TCA (H_2O) fueron analizadas por XPS, tras un tratamiento previo de vacío a temperatura ambiente (muestras frescas). Los espectros correspondientes al nivel Sn $3d_{5/2}$ aparecen en la Figura 2.3. En el

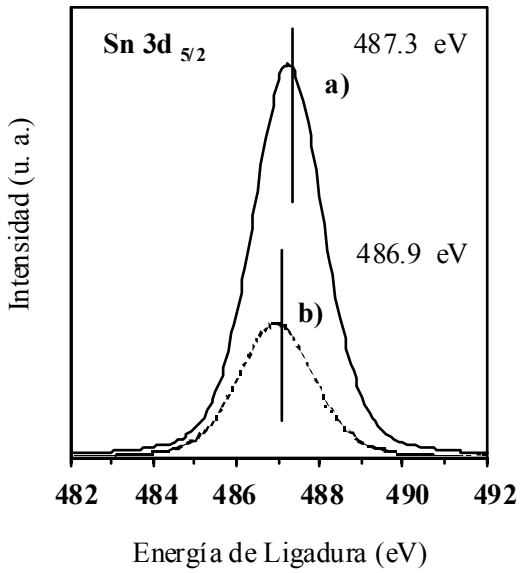


Fig. 2.3. XPS de la región Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Sn/TCA (a) y Sn/TCA (H_2O) (b).

análisis de la muestra Sn/TCA se detectó un intenso pico en la región del espectro correspondiente al Sn $3d_{5/2}$ centrado a 487.3 eV, que indica la presencia de especies de estaño oxidadas bien dispersas. Sin embargo, la energía de ligadura es algo superior a la que aparece en la bibliografía para el Sn(IV) en SnO_2 (486.7 eV) [27]. Para la muestra que fue mojada en agua ultra pura se observa un ligero desplazamiento del pico hasta una energía de ligadura de 486.9 eV. Además, la intensidad del pico ha disminuido de forma importante en comparación con el obtenido para la muestra Sn/TCA. De hecho, la relación atómica Sn/C obtenida por XPS pasa de 0.22 en Sn/TCA a sólo 0.08 en Sn/TCA (H_2O). Así pues, se observa que al mojar la muestra de óxido de estaño sobre TCA se produce un importante descenso en la cantidad de estaño superficial. También se producen algunos cambios en la región O1s del espectro de XPS, que se muestra en la Figura 2.4 para la tela de carbón activada original (a) y para las muestras Sn/TCA (b) y Sn/TCA (H_2O) (c).

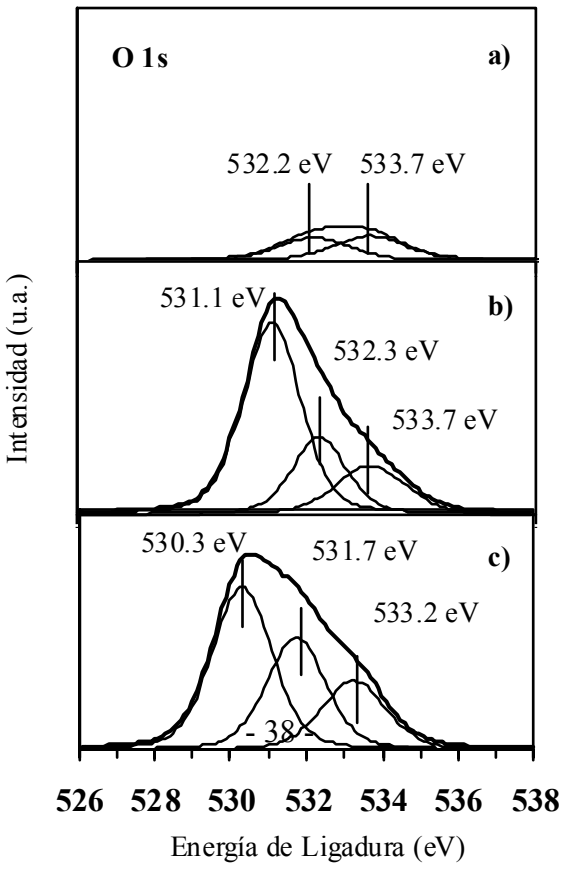


Fig. 2.4. XPS de la región O1s de la TCA (a), Sn/TCA (b) y Sn/TCA (H_2O) (c).

En el espectro O1s correspondiente a la tela original aparece una banda ancha y poco intensa que corresponde al oxígeno presente en forma de complejos superficiales. La banda puede deconvolucionarse en dos contribuciones, a 532.2 y 533.7 eV, que se asignan a grupos oxigenados superficiales del carbón, enlaces C=O de grupos carboxílicos y cetonas, y enlaces C-O, respectivamente [28, 29]. En el caso de la muestra Sn/TCA (Figura 2.4b), la banda O1s puede deconvolucionarse en tres contribuciones, centradas a 531.2, 532.5 y 533.1 eV, cada una de ellas correspondiente a diferentes especies de oxígeno. Mientras que las dos menos intensas corresponden a complejos oxigenados superficiales del soporte carbonoso, el pico más intenso, a 531.1 eV, se debe claramente a especies de oxígeno relacionadas con el estaño, aunque la energía de ligadura es ligeramente superior a la que se reconoce para iones O^{2-} en el SnO_2 (530.5 eV) [27]. En el espectro XPS correspondiente a la muestra Sn/TCA (H_2O), las tres contribuciones resultantes de la deconvolución de la banda experimental aparecen a 530.3, 531.7 y 533.2 eV. El pico más intenso, a 530.3 eV, se asigna a iones O^{2-} en la red del SnO_2; los otros dos corresponden a grupos oxigenados del soporte del tipo hidroxilo (531.7 eV) y carboxilo (533.2 eV).

Aunque las diferencias en las energías de ligadura del oxígeno no son muy notables, al igual que sucede con las del estaño, sí que parecen indicar que ha tenido lugar algún tipo de alteración en la muestra al ser sometida al tratamiento en agua. Al comparar los espectros de la región O1s de la tela original y de la muestra Sn/TCA se puede observar

que los grupos oxigenados de la tela de carbón activada son similares a los generados al depositar el oxalato de estaño en disolución acuosa sobre ella, ya que los picos de XPS coinciden perfectamente en uno y otro caso. En la muestra que ha sido mojada, se produce un desplazamiento de los picos a energías de ligadura algo menores, aunque se aprecia claramente su contribución. Además, la cantidad relativa de oxígeno superficial, O/C, aumenta. La relación atómica O/Sn que se obtiene para la muestra Sn/TCA es 0.7 y, sin embargo, la relación atómica O/Sn de la muestra mojada es mucho mayor, 3.9. significativamente entre estas muestras de 0.56 a 0.72, de manera que la relación atómica Sn/C disminuye mucho, desde 0.22 hasta 0.08.

Estos datos, que se resumen en la Figura 2.5, indican que se ha producido una sinterización de las especies de estaño soportado debido a un proceso de hidratación, a la vez que en la superficie del SnO_2, y en menor grado en la del carbón, se produce una hidroxilación. Estos resultados son muy interesantes, ya que la preparación de catalizadores se suele llevar a cabo mediante la impregnación de los precursores de los metales en disolución acuosa. A lo largo del capítulo se estudiará cómo la diferencia de disolvente afecta a las características del catalizador final y a su capacidad para reducirse a distintas temperaturas.

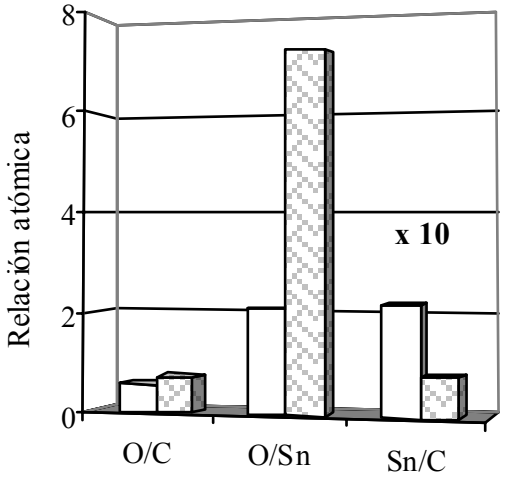


Fig. 2.5. Relación atómica O/C, O/Sn y Sn/C de las muestras Sn/TCA (□) y Sn/TCA (H_2O) (■)

2.3.2.2. Catalizadores bimetálicos.

Reducibilidad de los catalizadores: a) RTP

En la Figura 2.6 se han representado las curvas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura correspondientes a los experimentos de reducción a temperatura programada (RTP) realizados sobre las muestras Sn/TCA (a), Pt(ClW)/TCA (b) y Pt(ClW)Sn/TCA (c).

La curva b, obtenida con el catalizador monometálico Pt(ClW)/TCA, muestra dos pequeñas bandas centradas a 655 y 965 K, respectivamente. Como el platino se debe reducir a temperaturas menores, estos picos de consumo de hidrógeno pueden ser asignados a la reducción de los grupos superficiales oxigenados del soporte mediante el hidrógeno que ha sido previamente adsorbido en la superficie del platino y, a

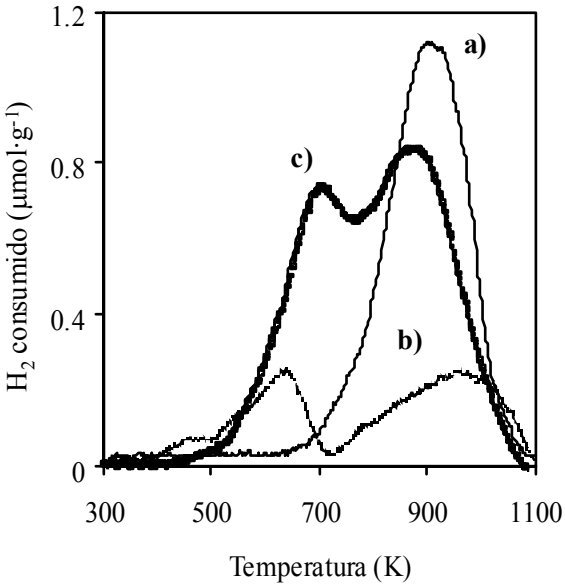


Fig. 2.6. RTP de las muestras Sn/TCA (a), Pt(ClW)/TCA (b) y Pt(ClW)Sn/TCA (c).

continuación, difunde por la superficie del soporte. El perfil RTP de la muestra Sn/TCA (curva a) muestra un solo pico de reducción, centrado a 915 K, que corresponde a la reducción del óxido de estaño a estaño metálico. Por otro lado, el perfil RTP del catalizador Pt(ClW)Sn/TCA (c) presenta dos bandas superpuestas centradas a 710 y 875 K, respectivamente. El pico a menor temperatura se asigna a la reducción del óxido de estaño más cercano al platino. Esta reducción se produce gracias a que las moléculas de hidrógeno adsorbidas en la superficie del platino son capaces de difundir como tales o, una vez disociadas en sus átomos, hacia el óxido. El segundo pico de consumo de hidrógeno aparece a una temperatura cercana a la del pico obtenido para la muestra que contenía sólo óxido de estaño sobre la tela de carbón activado, Sn/TCA, y se asigna a la reducción del SnO_2 que no está interaccionando con el platino.

Mediante estos experimentos se comprueba que la presencia de platino favorece la reducción del estaño, ya que en la superficie del Pt se produce la disociación de las

moléculas de hidrógeno y los átomos, que son más reactivos, difunden por la superficie del catalizador y son capaces de reducir las partículas de SnO_2 cercanas al Pt.

Reducibilidad de los catalizadores: b) XPS.

El estado del platino en los catalizadores mono y bimetálicos sometidos a un proceso de reducción se puede observar en la Figura 2.7. En ella se representan los espectros XPS de los catalizadores preparados a partir del precursor clorado, Pt(ClW)/TCA y Pt(ClW)Sn/TCA, sin tratamiento térmico, y tras ser sometidos *in situ* a reducción en H_2 a 523 K durante 1h.

El estudio de XPS muestra una banda en la región del Pt $4f_{7/2}$ centrada a 72.8 eV para el catalizador Pt(ClW)/TCA fresco. Este es un valor muy bajo, teniendo en cuenta el precursor utilizado, H_2PtCl_6, ya que la energía de ligadura del nivel Pt $4f_{7/2}$ del Pt (IV) coordinado a seis átomos de cloro es de 75.3 eV para el compuesto K_2PtCl_6 [30]. Incluso con otros elementos en su esfera de coordinación, la energía de ligadura del Pt (IV) es considerablemente mayor que la obtenida, y se encuentra en torno a valores de 74.8 eV para el PtO_2, 74.4 eV para el $Pt(OH)_4$ y 73.6 eV para el $Pt(OAc)_2$ [30]. De hecho, la energía de ligadura obtenida concuerda con los valores encontrados en la bibliografía para el Pt(II) en el K_2PtCl_4 [30]. La reducción del precursor de platino H_2PtCl_6 en el proceso de impregnación de carbones activados ya fue observada en 1991 por Van Dam y col. [31], que proponían un modelo según el cual los sitios activos del carbón actuaban como lugares de reducción.

El análisis XPS del catalizador bimetálico, Pt(ClW)Sn/TCA, fresco, refleja una energía de ligadura algo inferior (72.5 eV) a la del monometálico (72.8 eV), lo que indica un mayor grado de reducción. Un efecto similar ha sido observado en la preparación de catalizadores Pt-Sn soportados en negros de carbón pregrafitizados [32], y fue explicado en base a reacciones redox entre las especies de Pt(IV) y Sn(II), que dan lugar a Pt(II) y Sn(IV). Cuando las muestras son sometidas a un tratamiento de reducción en H_2 a 523 K durante 1h las curvas se desplazan hacia energías de ligadura mas bajas, pero los

desplazamientos no se corresponden con los que se producirían si el Pt llegase hasta estado de oxidación cero (71.1 eV [33]), aunque hay autores que han encontrado el Pt(0) a energías más parecidas, como Hufner a 71.3 eV [33]. La energía de ligadura de la muestra sin estaño, Pt(ClW)/TCA, es de 71.4 eV, mientras que la del catalizador bimetálico es de 72.0 eV. Esa energía no se corresponde con la del Pt en los estados de oxidación cero o dos, sino que correspondería a un estado de oxidación intermedio, platino metálico en un estado deficiente en electrones, inducido por la presencia del estaño. También podría asociarse a la presencia de aleación Pt-Sn. De hecho, Crabb [34]

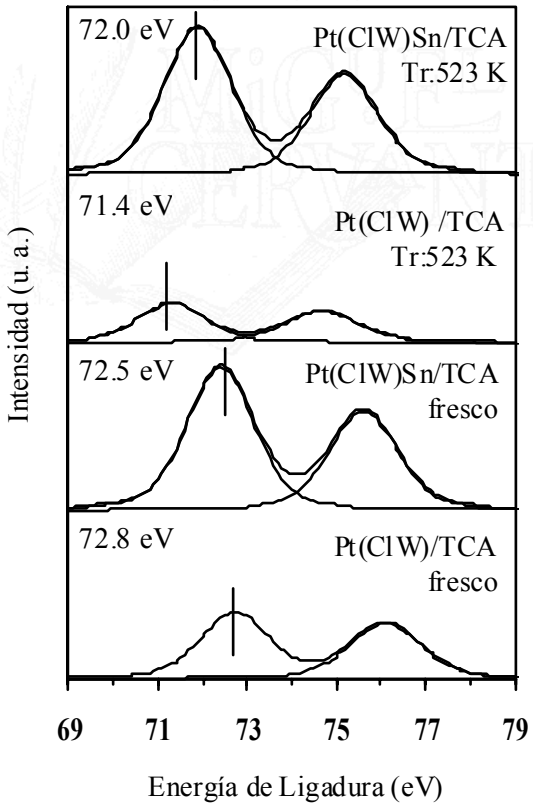


Fig. 2.7. XPS de la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt(ClW)/TCA y Pt(ClW)Sn/TCA frescas y reducidas a 523 K.

encontraba valores de energía de ligadura en la región Pt $4f_{7/2,}$ de 71.8 eV para catalizadores PtSn/C preparados mediante química organometálica superficial, método por el cual se sitúan los átomos de Sn directamente sobre los de Pt, de manera que se favorece mucho su interacción y, por tanto, la formación de aleación.

También se refleja en la intensidad de los picos que el tratamiento de reducción a 523 K tiene un efecto mucho mayor en el catalizador monometálico que en el bimetálico. En el catalizador Pt(ClW)/TCA se produce una importante disminución de la cantidad de platino superficial, mientras que en el catalizador bimetálico esa cantidad se mantiene constante. En los catalizadores de platino, este efecto promotor del Sn, que actúa como inhibidor de los procesos de sinterización, ha sido ampliamente observado [35,48].

2.3.3. Efecto de precursores y disolventes.

2.3.3.1. Muestras frescas.

Se prepararon tres tipos de catalizadores bimetálicos con dos precursores distintos, uno clorado (H_2PtCl_6) y otro sin cloro ($[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$), y utilizando diferentes disolventes, acetona y agua. Para determinar cómo afectan las distintas condiciones de preparación a sus características finales, se han caracterizado los catalizadores mediante XPS tras distintos tratamientos de reducción. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

La Figura 2.8 muestra los espectros XPS en la región del Pt $4f_{7/2}$ de las muestras frescas. Las bandas muestran las grandes diferencias entre las energías de ligadura de las muestras preparadas a partir de los distintos precursores. La muestra Pt(ClA)Sn/TCA tiene un pico a 72.8 eV y la preparada a partir del mismo precursor, pero utilizando agua como disolvente aparece a 72.5 eV, como ya se comentó anteriormente. Ambas energías de ligadura corresponden al Pt en estado de oxidación (II).

Cuando el precursor es el nitrato las características del pico de XPS cambian notablemente tanto en la intensidad como en la posición. La banda del catalizador Pt(NW)Sn/TCA aparece a 73.6 eV, cerca de 1 eV más que la energía de ligadura

correspondiente a las muestra Pt(Cl)Sn/TCA. Esta energía de ligadura corresponde al Pt (II) en un entorno de NH_4^+ similar al del Pt $4f_{7/2}$ en el $Pt(NH_3)_4Br_2$ que es de 73.2 eV [30]. También se observa que la relación Pt/C es mucho mayor, concretamente 7.7 veces mayor que la del Pt(ClW)Sn/TCA y 5 veces mayor que la del Pt(ClA)Sn/TCA.

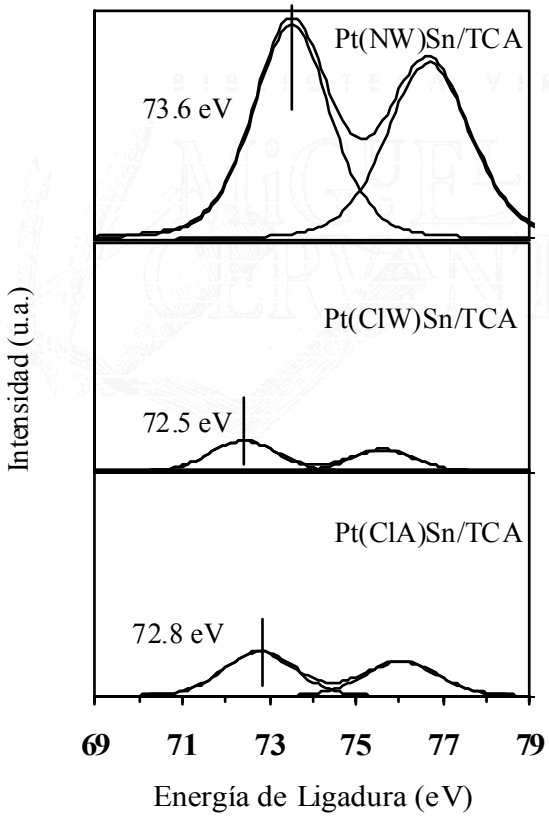


Fig. 2.8. Espectros XPS en la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt(NW)Sn/TCA, Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(ClA)Sn/TCA frescas.

Esto se debe a que los iones que interaccionan con la superficie de la tela son distintos según el precursor utilizado, no sólo en cuanto a la presencia de cloro, sino en su carga y disposición espacial. En el caso del H_2PtCl_6 se tiene el complejo $[PtCl_6]^{2-}$, que presenta una distribución octaédrica y carácter aniónico. Para el $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ se tiene el complejo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, que presenta una distribución plano cuadrada y carácter catiónico. Así pues, es lógico que la interacción con la superficie de la tela de carbón activado sea distinta. Kim y col. [36,37] estudiaron la adsorción de los dos precursoresy llegaron a la conclusión de que existían varios mecanismos de adsorción en función del pH. El precursor catiónico es adsorbido en la superficie del carbón mediante intercambio iónico con los protones superficiales y/o mediante fuerzas electrostáticas entre el complejo de Pt y los sitios superficiales cargados negativamente. Sin embargo, la interacción del precursor aniónico con el soporte es más compleja y se ve muy influenciada por la naturaleza de los grupos superficiales oxigenados. A valores de pH de la disolución por debajo de su punto isoeléctrico, los soportes adsorben aniones tales como el hexacloroplatinato. En cambio, a valores de pH de disolución por encima del punto isoeléctrico, el mecanismo dominante es la adsorción de cationes como el tetraminplatino (II) [38].

El efecto del disolvente utilizado al preparar el catalizador no parece importante al analizar la región XPS del Pt. Sin embargo, al observar la del Sn $3d_{5/2}$ se aprecia que las diferencias son muy notables. En la Figura 2.9 se presentan los espectros de las muestras frescas. Los dos catalizadores preparados con una disolución acuosa tienen el mismo espectro de XPS. En cambio, en el espectro del catalizador preparado con acetona aparece una banda con una intensidad 10 veces mayor. Aquí se refleja la importancia que tiene el disolvente del precursor a la hora de preparar un catalizador. Los resultados concuerdan con los obtenidos en el estudio previo con las muestras de estaño, en el que se observaba que al mojar en agua la muestra Sn/TCA, se producía su sinterización debido a un proceso de hidratación. Así, al preparar los catalizadores mediante impregnación del

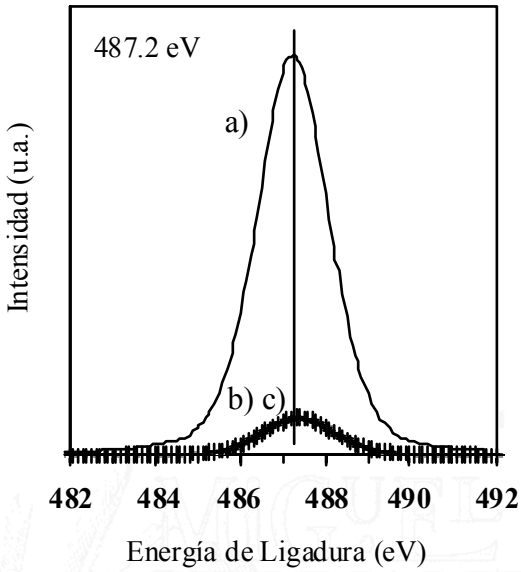


Fig. 2.9. XPS de la región Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt(ClA)Sn/TCA (a), Pt(ClW)Sn/TCA (b) y Pt(NW)Sn/TCA (c).

precursor de Pt en disolución acuosa, se observa una apreciable disminución de la cantidad de estaño superficial. Las energías de ligadura, en cambio, no sufren apenas modificación y aparecen a 487.4 y 487.2 eV para las muestras preparadas con agua y acetona, respectivamente. Además, este valor es similar al de la muestra original que sólo contenía estaño (Sn/TCA), cuya banda aparece a 487.3 eV, lo que demuestra que la presencia del Pt en las muestras frescas no tiene un efecto apreciable en la energía de ligadura del estaño.

En estas muestras sin tratamiento térmico previo también se aprecia que la relación atómica Pt/Sn es en todos los casos mucho menor que la correspondiente a la composición másica, siendo el mayor valor el correspondiente al precursor sin cloro: Pt(NW)Sn/TCA: $73 \cdot 10^{-3}$; Pt(ClW)Sn/TCA: $9.1 \cdot 10^{-3}$; Pt(ClA)Sn/TCA: $1.4 \cdot 10^{-3}$.

Del estudio con los distintos precursores y disolventes se extraen varias conclusiones. En primer lugar que, en la impregnación del platino sobre la tela de carbón activado, la utilización de un disolvente orgánico, como la acetona, da lugar a muestras con un mayor contenido en estaño superficial, ya que la preparación en disolución acuosa produce la hidratación y sinterización de las especies de estaño, lo que disminuye la cantidad de estaño superficial. Por otra parte, se observa que, en las condiciones utilizadas, el precursor catiónico, $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, es el que mejor se ancla a la superficie de la tela de carbón con el óxido el estaño, ya que la cantidad de platino superficial resulta ser entre 5 y 8 veces mayor que la que poseen los catalizadores preparados a partir del precursor H_2PtCl_6.

2.3.3.2. Muestras reducidas a 523 K.

Los espectros de XPS de la región Pt 4 $f_{7/2}$ para las muestras reducidas a 523 K están representados en la Figura 2.10. La reducción a 523 K produce un descenso de las energías de ligadura, hasta valores en torno a 72.0 eV (72.0 eV para el Pt(ClW)Sn/TCA; 71.8 eV para Pt(ClA)Sn/TCA y 72.3 eV para el Pt(NW)Sn/TCA). El catalizador que sufre el proceso de reducción en mayor grado es el Pt(NW)Sn/TCA, ya que el descenso de energía de ligadura es de 1.3 eV. Aunque el estado de oxidación del Pt en todos los catalizadores frescos es (II), el Pt del catalizador NW, en ese entorno de cationes amonio, es el que presenta una mayor energía de ligadura. Sin embargo, al reducir las muestras a 523 K parece que los valores de energía de ligadura de los catalizadores preparados a partir de los distintos precursores en diferentes disolventes se igualan, y el Pt se encuentra en un estado electrónico similar. El análisis XPS de la región Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt(NW)Sn/TCA, Pt(ClA)Sn/TCA y Pt(ClW)Sn/TCA reducidas durante 1h en H_2 a 523 K aparece reflejado en la Figura 2.11. Lo más significativo es el efecto que tiene el disolvente utilizado en la preparación del catalizador. Al analizar los catalizadores frescos se podía apreciar que cuando se introducía el Pt en disolución acuosa se causaba la

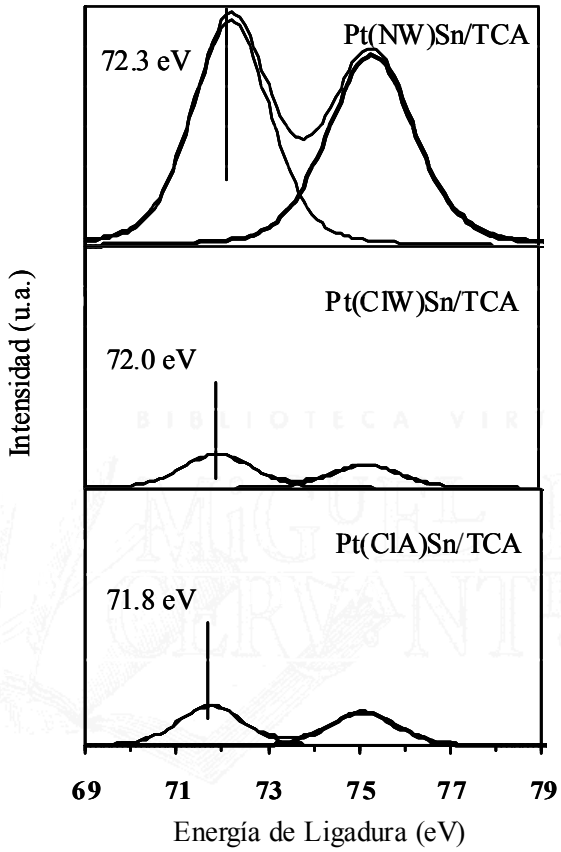


Fig. 2.10. XPS de la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt(NW)Sn/TCA, Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(ClA)Sn/TCA, reducidas a 523 K.

hidratación y sinterización del óxido de estaño depositado en la tela de carbón. Al observar los XPS de la Figura 2.11 se puede apreciar que la muestra preparada con acetona también difiere de las preparadas en agua, ya que es la única en la que el óxido de estaño se ha reducido parcialmente. Un 21% del óxido de estaño aparece a energías de ligadura inferiores a 487.3 eV, energía a la que aparece el estaño en los catalizadores

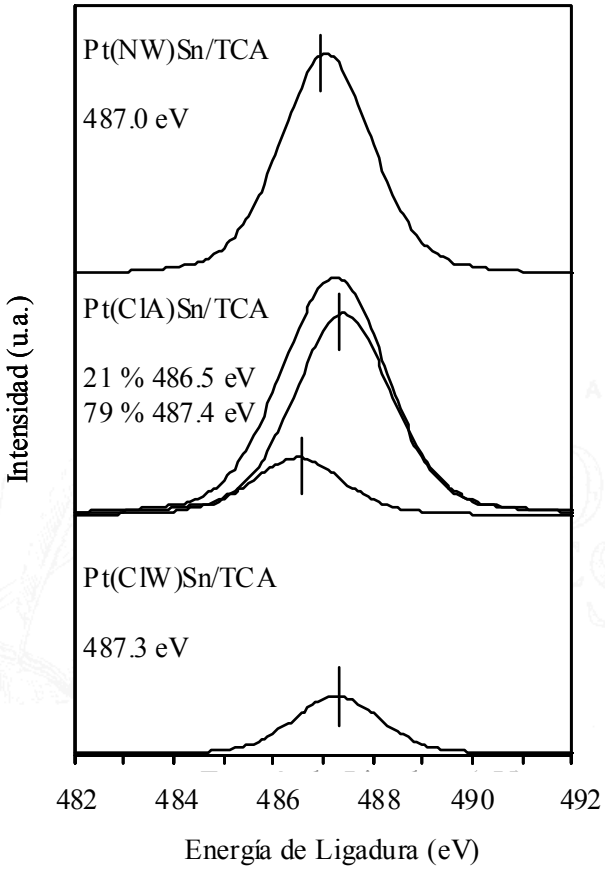


Fig. 2.11. XPS de la región Sn 3d5/2 de las muestras Pt(NW)Sn/TCA, Pt(ClA)Sn/TCA y Pt(ClW)Sn/TCA reducidas a 523 K.

completamente oxidados. Lamentablemente el XPS no distingue entre los estados de oxidación dos y cuatro del estaño, de manera que no se puede diferenciar bien la magnitud de la reducción hasta que el Sn llega a estado metálico, el cual aparece a una energía de ligadura de 486.5 eV.

La relación Sn/C disminuye mucho al reducir las muestras preparadas a partir del ácido hexacloroplatínico. En la muestra Pt(ClW)Sn/TCA permanece sólo el 29% del que

tenía la muestra fresca, y en la Pt(ClA)Sn/TAC permanece sólo el 14% del de la muestra fresca. Sin embargo, en la muestra Pt(NW)Sn/TAC la relación Sn/C aumenta hasta el 121% de la fresca. Los valores aparecen representados en la Figura 2.12. La relación atómica superficial entre oxígeno y estaño, O/Sn, en las muestras reducidas aumenta para las muestras Pt(ClW)Sn/TCA (2.9 veces mayor) y Pt(ClA)Sn/TAC (3.6 veces mayor). Sin embargo, en la muestra Pt(NW)Sn/TCA permanece prácticamente invariable.

Los resultados indican que las especies de estaño se aglomeran y queda menos superficie expuesta. Sin embargo, los grupos oxigenados superficiales del carbón apenas sufren ninguna variación. La relación Pt/C, que nos da una estimación de la dispersión del metal sobre la superficie del catalizador, apenas se modifica con el proceso de reducción. La muestra que más varía es la preparada con acetona, Pt(ClA)Sn/TAC, en la que la relación disminuye hasta el 64 % del valor previo a la reducción.

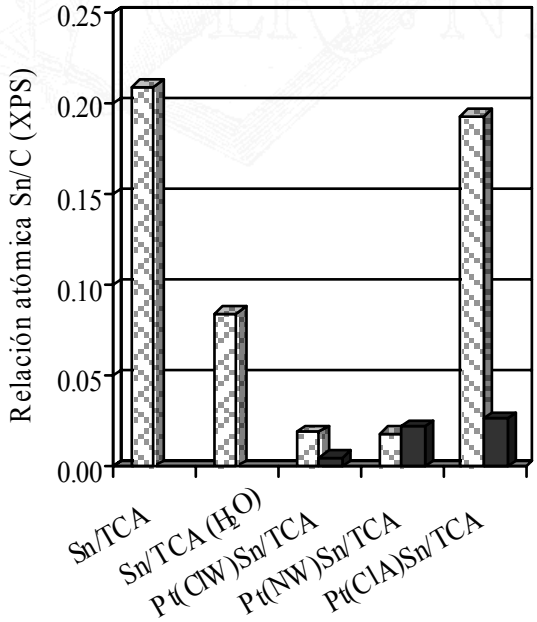


Fig. 2.12. Relación atómica Sn/C de las muestras Sn/TCA y Sn/TCA (H_2O) frescas y de las muestras Pt(ClW)Sn/TAC, Pt(NW)Sn/TAC y Pt(ClA)Sn/TAC frescas (■) y reducidas a 523 K (■).

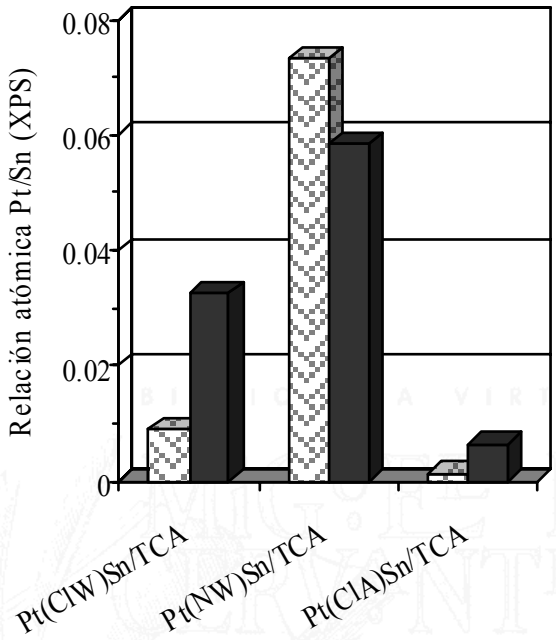


Fig. 2.13. Relación atómica Pt/Sn de las muestras Pt(ClW)Sn/TAC, Pt(NW)Sn/TAC y Pt(ClA)Sn/TAC frescas (■) y reducidas (■) a 523 K.

Al observar la relación XPS entre los dos metales, relación Pt/Sn, la muestra que tiene un comportamiento más diferente es de nuevo la que no tiene cloro. En esta muestra, Pt(NW)Sn/TCA, la relación disminuye hasta el 80% de la que tiene la muestra fresca, mientras que en las muestras preparadas a partir de H_2PtCl_6 la relación aumenta debido a la sinterización del óxido de estaño. Como se puede observar en la Figura 2.13 la muestra que mayor relación Pt/Sn presenta, tanto fresca como reducida a 523 K, es la preparada a partir del $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$.

2.3.2.2. Muestras reducidas a 623 y 723 K.

Dos de las muestras, las preparadas en disolución acuosa a partir de los distintos precursores, fueron estudiadas tras ser sometidas a tratamientos de reducción a las

temperaturas de 623 y 723 K, con el objetivo de evaluar cómo afectan estos tratamientos al estado de oxidación de los metales en los catalizadores y a su dispersión sobre la superficie de la tela de carbón.

En la Figura 2.14 se presentan los espectros XPS de la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K. Las bandas reflejan que el proceso de reducción del platino se produce en ambos catalizadores antes de los 523 K, y que a partir de esa temperatura los tratamientos no alteran su estado de oxidación. Sin embargo, las energías de ligadura (71.8 eV) no son tan bajas como cabría esperar teniendo en cuenta que los resultados encontrados en la bibliografía para el Pt (0) están en torno a 71.1 eV [30], lo que indica que el platino se podría encontrar en un estado deficiente en electrones.

En la Figura 2.15 aparecen representadas las bandas de XPS de la región del Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K. En la Figura se puede apreciar que el óxido de estaño permanece completamente oxidado hasta 523 K. Sin embargo, al someter las muestras a tratamientos de reducción a temperaturas superiores a 523 K, se produce el desdoblamiento de la banda en dos contribuciones. La que aparece a menores energías de ligadura, entre 486.0 y 486.5 eV, se atribuye al estaño metálico, y la que aparece a energías entre 487.4 y 487.9 eV pertenece al estaño oxidado. Cabe destacar que los porcentajes de estaño oxidado y reducido se mantienen constantes para las dos temperaturas de reducción, 623 y 723 K, siendo del 70% de Sn^0 para la muestra Pt(ClW)Sn/TCA, y del 78% para Pt(NW)Sn/TCA. Es decir, que un aumento de 100 grados en el tratamiento de reducción no produce una mayor reducción de las especies de estaño oxidado soportadas sobre la tela de carbón activado. Por el contrario, la relación atómica (obtenida del análisis de XPS) entre los dos metales, Pt/Sn, sufre una considerable variación en función de la temperatura del tratamiento de reducción a la que se somete la muestra. En la Figura 2.16 se puede observar que las tendencias de los dos catalizadores son muy distintas. Los valores de relación superficial entre los metales en la muestra Pt(ClW)Sn/TCA pasan por un máximo a la temperatura de

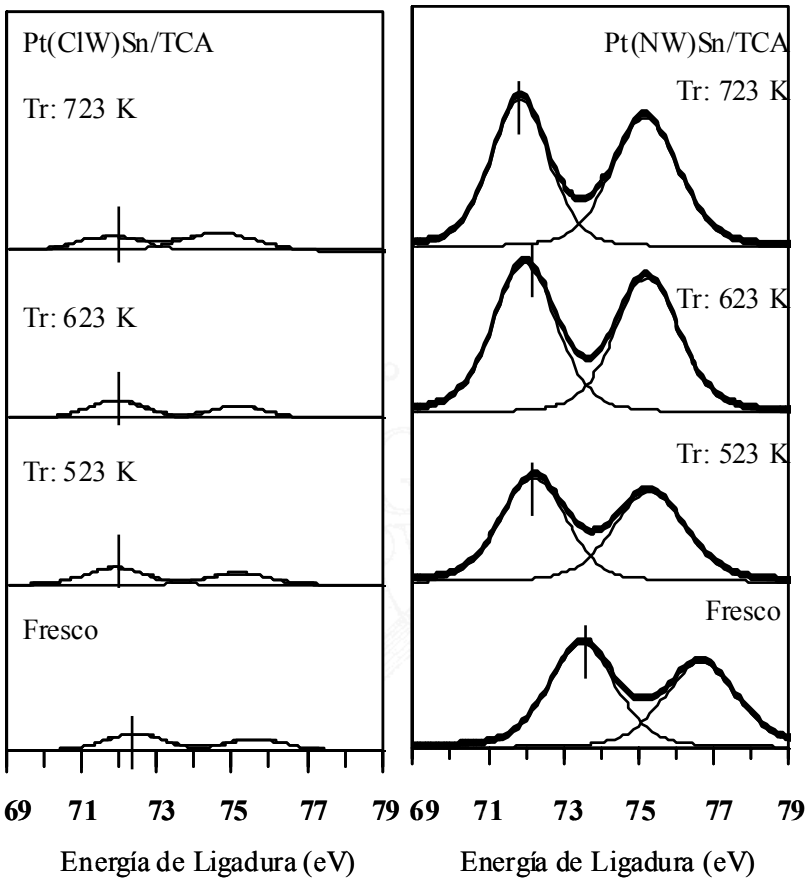


Fig. 2.14. XPS de la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K.

reducción de 623 K, mientras que en el catalizador Pt(NW)Sn/TCA la relación Pt/Sn superficial se mantiene bastante similar en las muestras fresca y reducida a 523 K. A partir de 623 K, la relación Pt/Sn aumenta de forma directa, lo que está directamente relacionado con el descenso de la cantidad de estaño superficial. La reducibilidad del estaño se ve muy afectada por las características del soporte. Una fuerte interacción entre los óxidos de estaño y la superficie del soporte inhibe, mientras que una débil interacción

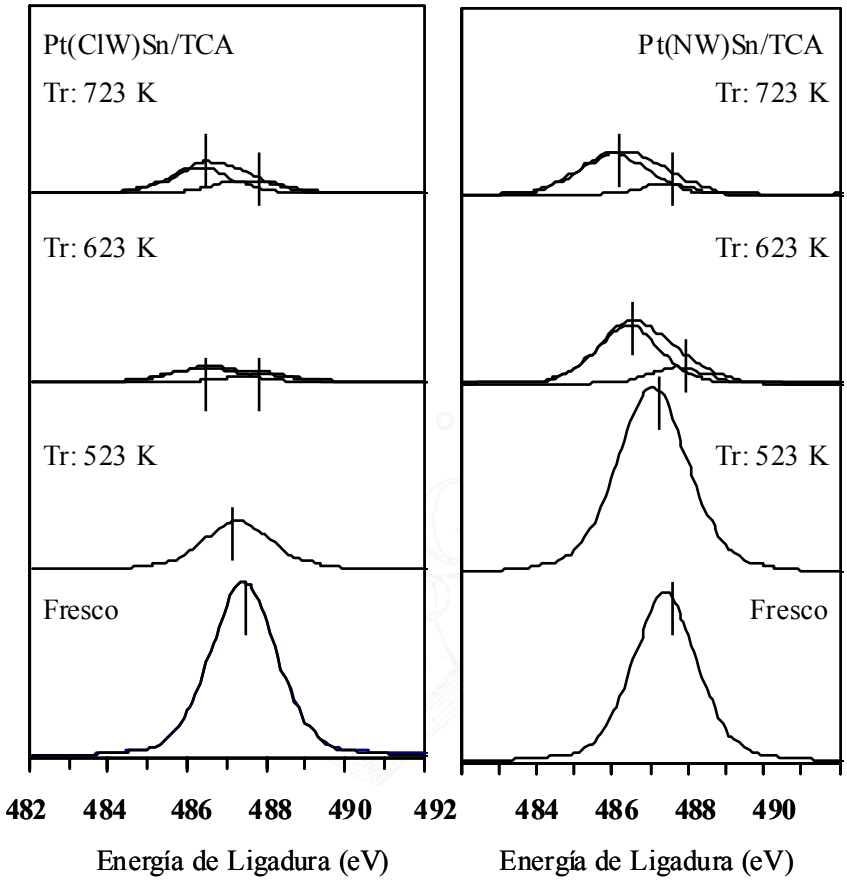


Fig. 2.15. XPS de la región del Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K.

favorece la reducción del Sn [39,40,41]. Además, la buena dispersión del SnO_2 sobre el soporte dificulta la reducción a estaño metálico porque aumenta la interacción entre los óxidos y la superficie del soporte. Sin embargo, los valores encontrados en la literatura concuerdan bastante bien con los determinados experimentalmente. Por ejemplo, la reducción de un catalizador 5% Pt/SnO_2 a 573 K no originó nada de estaño metálico [42] mientras que a 708 K se produjo un 30-40% de Sn^0 [43].

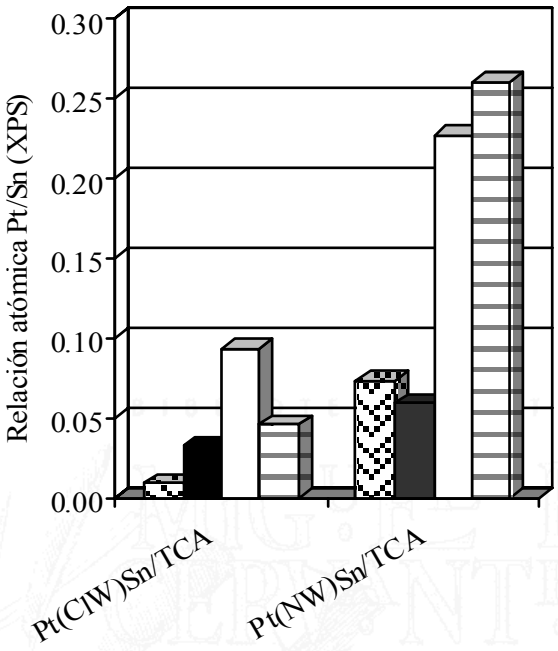


Fig. 2.16. Relación atómica Pt/Sn de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA frescas (■),y reducidas a 523 K (■), a 623 K (□) y a 723 K (□).

Una vez que los dos metales se encuentran reducidos existe la posibilidad de que se produzca la formación de aleación, aunque hay distintos factores que controlan el proceso. Éste puede consistir en la reducción del SnO_2 (cristalitos) en Sn^0 líquido (pf 505 K) [44], que es muy móvil por la superficie del soporte [45], y la disolución del Sn^0 en las partículas de Pt^0. En nuestras muestras, el platino se encuentra reducido a partir de 523 K y el estaño comienza a estarlo a partir de 623 K, de manera que a partir de esta temperatura existe la posibilidad de que los dos metales se encuentren formando una aleación. El efecto de esa aleación, así como de las otras características de los catalizadores se analizarán mediante estudio del comportamiento catalítico de las muestras en la reacción test de hidrogenación de crotonaldehido.

2.3.4. Comportamiento catalítico.

2.3.4.1. Actividad catalítica.

Se analizó el comportamiento catalítico de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase vapor. En la Figura 2.17 se representan los resultados de actividad tras los distintos tratamientos de reducción, en μmol/s por gramo de Pt, durante el transcurso de la reacción, para ambos catalizadores.

La actividad del catalizador preparado a partir del ácido hexacloroplatínico, Pt(ClW)Sn/TCA, se presenta en la Figura 2.17 a. En ella se puede observar que el catalizador muestra un comportamiento similar tras los diferentes tratamientos de reducción. Durante los primeros cien minutos de reacción se produce una progresiva desactivación del catalizador y, a continuación, los valores de actividad se mantienen más estables. En cuanto a la cantidad de crotonaldehido que es hidrogenado por el catalizador en función del tratamiento de reducción, la muestra que presenta una mayor actividad es la que ha sido reducida a 623 K, seguida de la de 723 K y a bastante distancia de la que ha sido sometida a reducción a 523 K. Según los resultados obtenidos mediante la caracterización por XPS, las muestras reducidas a mayores temperaturas tienen algo en común, y es que los dos metales del catalizador, tanto el platino como el estaño, se encuentran en estado reducido, lo que posibilita la formación de aleación. Por tanto, el hecho de que la mayor actividad catalítica se obtenga una vez sometido a tratamientos de reducción por encima de 523 K, parece indicar un efecto positivo de la presencia de aleación. Entre las dos muestras reducidas a mayor temperatura, la reducida a 623 K presenta mayores valores de actividad. En el análisis XPS reflejado en la Figura 2.16, se indica la relación superficial Pt/Sn, que en la muestra Pt(ClW)Sn/TCA es máxima para la temperatura de reducción de 623 K (0.0937), mientras que para la muestra reducida a 723 K la relación superficial es bastante menor (0.0454).

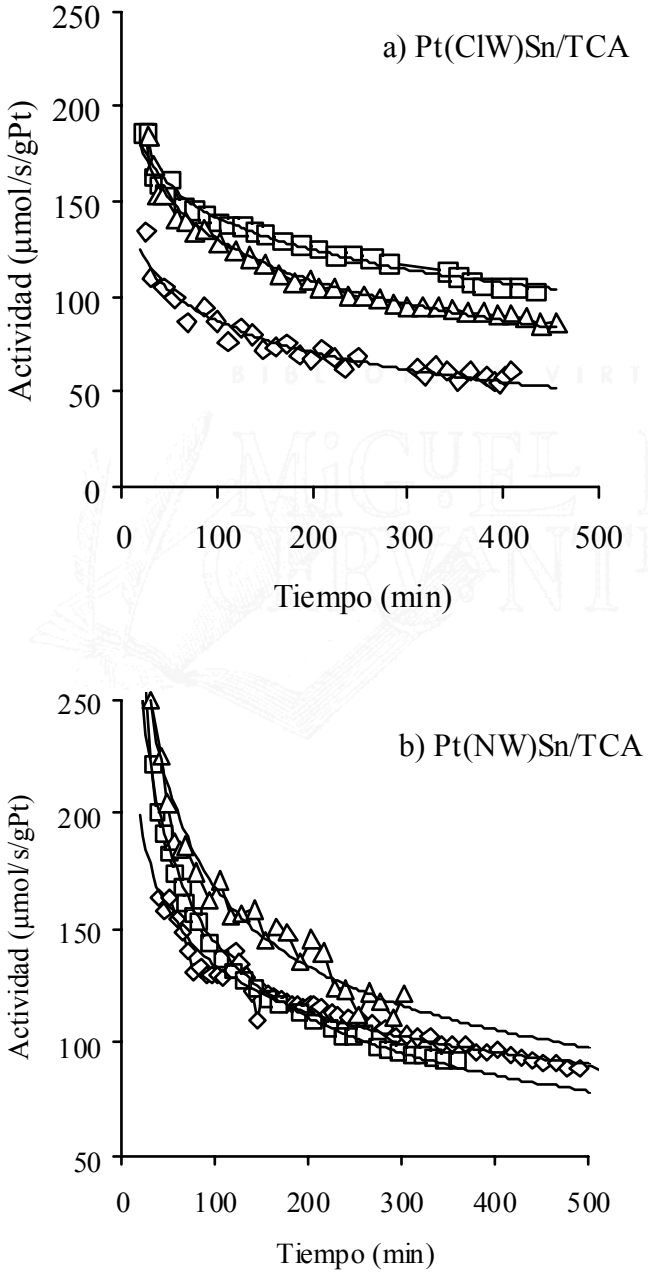


Fig. 2.17. Actividad de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA (a) y Pt(NW)Sn/TCA (b), reducidas a 523 K (◇), 623 K (□) y 723 K (△).

Así pues, de los resultados obtenidos se puede concluir que en el catalizador Pt(ClW)Sn/TCA la presencia de aleación Pt-Sn favorece la hidrogenación de crotonaldehido, y que las muestras que mejor actividad presentan son aquellas que tienen una mayor relación superficial Pt/Sn.

Los valores de actividad durante el transcurso de la reacción para la muestra preparada a partir del precursor nitrado, Pt(NW)Sn/TCA, se muestran en la Figura 2.17 b. Las curvas presentan un perfil algo distinto al de las muestras preparadas a partir del precursor clorado, ya que sufren una mayor desactivación durante las primeras fases de la reacción. De hecho, si se compara la pérdida de actividad de uno y otro catalizador en los primeros 100 minutos de reacción, se puede apreciar que la caída de actividad de las muestras ClW reducidas a 623 y 723 K es cerca de la mitad de la pérdida de actividad de las muestras Pt(NW)Sn/TCA. Las diferencias en los valores de desactivación son claras y parecen indicar que la presencia de cloro inhibe la desactivación del catalizador. Estos resultados concuerdan con los referidos en la literatura por Llorca y col. [46], que observaron que para catalizadores de Pt-Sn/SiO_2 en la reacción de deshidrogenación de n-hexano, la presencia de cloro favorecía la formación de aleación, y cuanto mayor era la cantidad de aleación presente en la superficie, menor era la pérdida de actividad. Los mismos resultados que encontraron Stagg y col. al estudiar la reacción de deshidrogenación de isobutano con catalizadores Pt-Sn/SiO_2 [48].

El comportamiento del catalizador tras haber sido sometido a los distintos tratamientos de reducción es similar al del otro. La muestra reducida a la menor temperatura, 523 K, cuando todavía no ha comenzado la reducción del estaño, es la que tiene menor actividad y un comportamiento diferente a las otras dos muestras. Y entre las dos reducidas a mayor temperatura, la que mejor se comporta es la que tiene una mayor relación superficial Pt/Sn, que en este caso es la reducida a 723 K (0.260) frente a la reducida a 623 K (0.227).

El comportamiento catalítico de los dos catalizadores es diferente. El preparado a partir del precursor nitrado presenta mayores valores de actividad en los primeros

momentos de la reacción; luego, sufre una fuerte desactivación y los valores de actividad se igualan o incluso quedan por debajo de los conseguidos con el catalizador clorado. La relación Pt/Sn superficial (Figura 2.16) de dicho catalizador es mucho mayor que la del catalizador Pt(ClW)Sn/TCA a casi todas las temperaturas de reducción, debido a que la cantidad de platino introducida es mayor, 0.8 frente a 0.3 %. Esta relación superficial parece que tiene una gran importancia en los valores de actividad que se consiguen, ya que dentro de los resultados de cada catalizador las muestras que presentan mejores valores de actividad son las correspondientes a las mayores relaciones Pt/Sn. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos por uno y otro catalizador, la relación directa entre la relación superficial Pt/Sn y la actividad ya no se cumple, y parece claro que existe otro factor que influye en los valores de actividad.

Así, las diferencias entre los catalizadores parecen ligadas a la presencia de cloro. El cloro está presente en la superficie del catalizador Pt(ClW)Sn/TCA fresco en un 0.24% atómico, según el análisis de XPS, y al aumentar la temperatura del tratamiento de reducción se elimina, de manera que a 523 K, si queda algo, está por debajo del límite de detección del XPS. Como ya se ha comentado anteriormente al hablar de la desactivación, hay varios autores que han asociado la presencia de cloro con la formación de aleación PtSn. Lieske y Volter [47] observaron que la presencia de cloro favorecía la formación de aleación entre el estaño y el platino, y Stagg y col. [48] propusieron que la adición de cloro a catalizadores Pt-Sn promueve tanto la formación de aleación como un mayor contacto entre el Pt y el Sn dispersos. También Arteaga y col. observaron el efecto del cloro en la formación de aleación Pt-Sn en catalizadores soportados sobre alúmina [49,50]. Asimismo, existen evidencias de la formación de aleación en catalizadores Pt-Sn/SiO_2 mediante DXR cuando los catalizadores habían sido clorados o los precursores metálicos contenían cloro [51,9,46,52].

Así pues, de los resultados obtenidos se puede deducir que en el catalizador preparado con el precursor de cloro se favorece la formación de aleación o, al menos, una mayor interacción entre los dos metales. La presencia de aleación inhibe la desactivación

de los catalizadores y constituye, junto con la relación superficial Pt/Sn, los factores que determinan la actividad de los catalizadores Pt-Sn sobre tela de carbón activado en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase vapor.

2.3.4.2. Selectividad.

El siguiente estudio se centra en la selectividad de los catalizadores hacia la hidrogenación del enlace carbonílico del crotonaldehido para dar el alcohol crotílico, que es el producto cuya formación está desfavorecida termodinámicamente y que tiene un mayor valor añadido. En las Figuras 2.18 a y b se representan los porcentajes de selectividad hacia el alcohol crotílico, obtenidos durante el transcurso de la reacción para los catalizadores Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA reducidos a diferentes temperaturas. En la Figura correspondiente al catalizador Pt(ClW)Sn/TCA (2.18 a) se puede apreciar que la muestra reducida a la mayor temperatura es la que presenta una mayor selectividad. Tanto la muestra reducida a 723 K como la reducida a 623 K presentan un perfil similar. Al principio de la reacción la selectividad aumenta rápidamente, y a partir de los 100-110 min. de reacción se estabiliza en un valor que permanece bastante estable hasta el final de la reacción. La muestra reducida a 523 K, sin embargo, tiene un comportamiento distinto al de las otras muestras. Su selectividad aumenta durante todo el tiempo de reacción, de manera que no alcanza un valor estable. El mismo tipo de comportamiento es el que se observa para el catalizador Pt(NW)Sn/TCA en la Figura 2.18 b. Las muestras sometidas a los distintos tratamientos de reducción presentan valores de selectividad hacia el alcohol crotílico menores, pero su comportamiento se parece al del otro catalizador en el sentido de que las muestras presentan mayor selectividad cuanto mayor es la temperatura de reducción, y en que las muestras reducidas a mayor temperatura tienen un comportamiento similar entre ellas y distinto del de la muestra reducida a 523 K. Como ya se ha comentado anteriormente, en las muestras reducidas a 523 K el estaño se encuentra en estado oxidado y no existe la posibilidad de que interaccione con el platino para formar la aleación Pt-Sn.

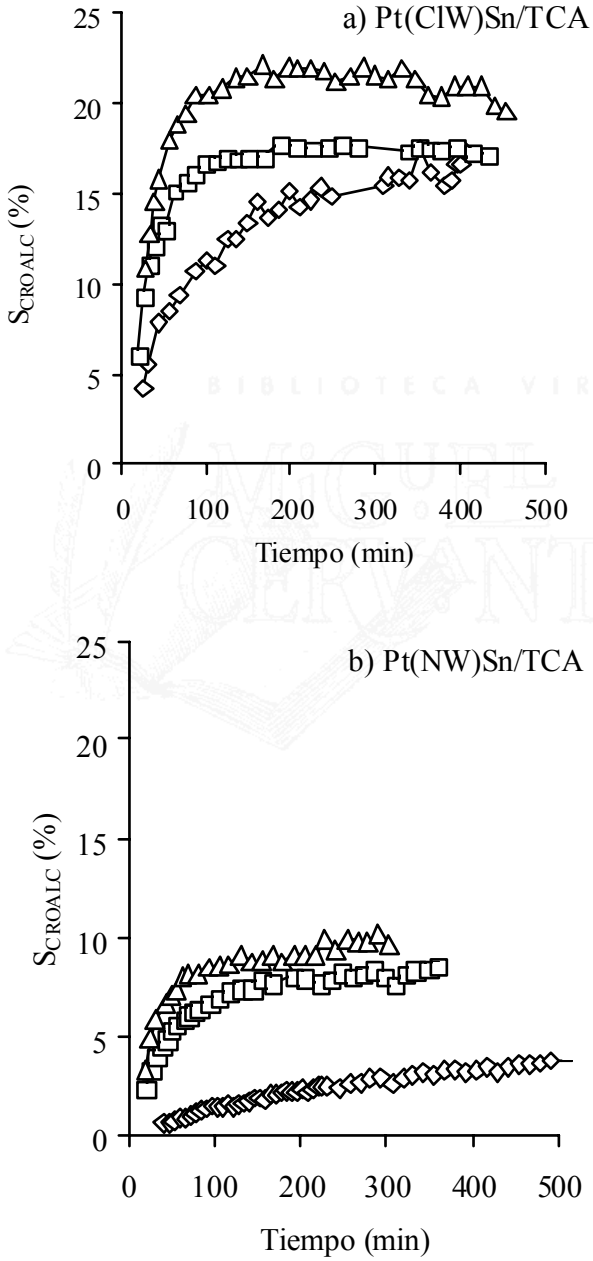


Fig. 2.18. Selectividad de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA (a) y Pt(NW)Sn/TCA (b), reducidas a 523 K (◇), 623 K (□) y 723 K (△).

Por ello las diferencias en su comportamiento se atribuyen a la ausencia de aleación. Cuando el tratamiento de reducción se realiza a temperaturas superiores a 523 K tanto el platino como el estaño se encuentran parcialmente reducidos, lo que posibilita la formación de aleación. Además, se ha comprobado que la presencia de cloro en el precursor del catalizador promueve una mayor interacción entre el platino y el estaño, lo que originaría que se formase más cantidad de aleación en el catalizador Pt(ClW)Sn/TCA que en el Pt(NW)Sn/TCA.

De los resultados obtenidos y representados en las Figuras 2.18 a y 2.18 b se concluye que existe una correlación entre los valores de selectividad y la presencia de aleación Pt-Sn en la superficie de los catalizadores. La presencia de aleación Pt-Sn en los catalizadores Pt-Sn/TCA favorece la selectividad hacia la formación de alcohol crotílico en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido.

Para apreciar mejor las diferencias en el comportamiento de los catalizadores preparados a partir de un precursor u otro se representó la selectividad hacia el alcohol crotílico frente al grado de conversión para los catalizadores Pt(ClW)Sn/TCA (Figura 2.19 a) y Pt(NW)Sn/TCA (Figura 2.19 b). El catalizador clorado alcanza elevados valores de selectividad tras la relativa desactivación inicial, y una vez que se ha estabilizado a bajos porcentajes de conversión. El catalizador Pt(NW)Sn/TCA presenta un comportamiento completamente distinto con bajos niveles de selectividad, pero altos porcentaje de conversión, que corresponden a las primeras fases de la reacción.

En ambos catalizadores se puede apreciar claramente que el comportamiento de las muestras sometidas al tratamiento de reducción a 523 K, temperatura a la que aún no se produce la aleación Pt-Sn, es distinto al de las muestras reducidas a mayores temperaturas.

Para profundizar en el estudio de la selectividad de los catalizadores Pt(ClW)Sn/TCA y Pt(NW)Sn/TCA se representa en las Figuras 2.20 a y 2.20 b, respectivamente, la selectividad hacia dos de los productos de hidrogenación del crotonaldehido, el alcohol crotílico y el butano, a los 100 min. de reacción. En realidad, los valores correspondientes

al butano incluyen también otros hidrocarburos ligeros, cuya señal sale junto con la del butano en el cromatógrafo. Como se puede observar, la producción de butano está favorecida en las muestras reducidas a 523 K, especialmente en la del catalizador Pt(NW)Sn/TCA, en la que la selectividad hacia el butano alcanza el 39%, mientras que hacia el alcohol crotílico es de sólo un 1%. La transformación del crotonaldehido en butano implica la hidrogenación de los dos dobles enlaces, tanto el olefínico como el carbonílico, y refleja que la reacción de hidrogenación se realiza de manera indiscriminada, sin ningún tipo de selectividad hacia el tipo de enlace.

Al formarse la aleación Pt-Sn se producen dos efectos distintos. En primer lugar se forma una nueva fase, la aleación platino-estaño, que posee una estructura ordenada en la cual los átomos de Pt y Sn están rodeados los unos por los otros y con un cierto enriquecimiento de la superficie de la aleación con átomos de estaño, como es predecible termodinámicamente. Esta aleación tiene unas características distintas de las del platino y el estaño por separado, tanto a nivel estructural como electrónico.

A lo largo de este Capítulo se ha comprobado que la presencia de aleación implica un menor grado de desactivación de la reacción de hidrogenación y una mayor selectividad hacia la formación del alcohol crotílico. Por otro lado, la formación de aleación supone la dilución, inducida por el Sn [46,53], que bloquea los átomos de Pt con bajo índice de coordinación. Se produce un efecto geométrico y se diluye el Pt superficial cambiando sus propiedades catalíticas. Así pues, en aquellos catalizadores en los que la formación de aleación es nula o improbable, la actividad viene gobernada por el número de átomos de platino en superficie. Dicha actividad es muy elevada, nada selectiva y cae rápidamente, ya que está sujeta a fuertes procesos de desactivación.

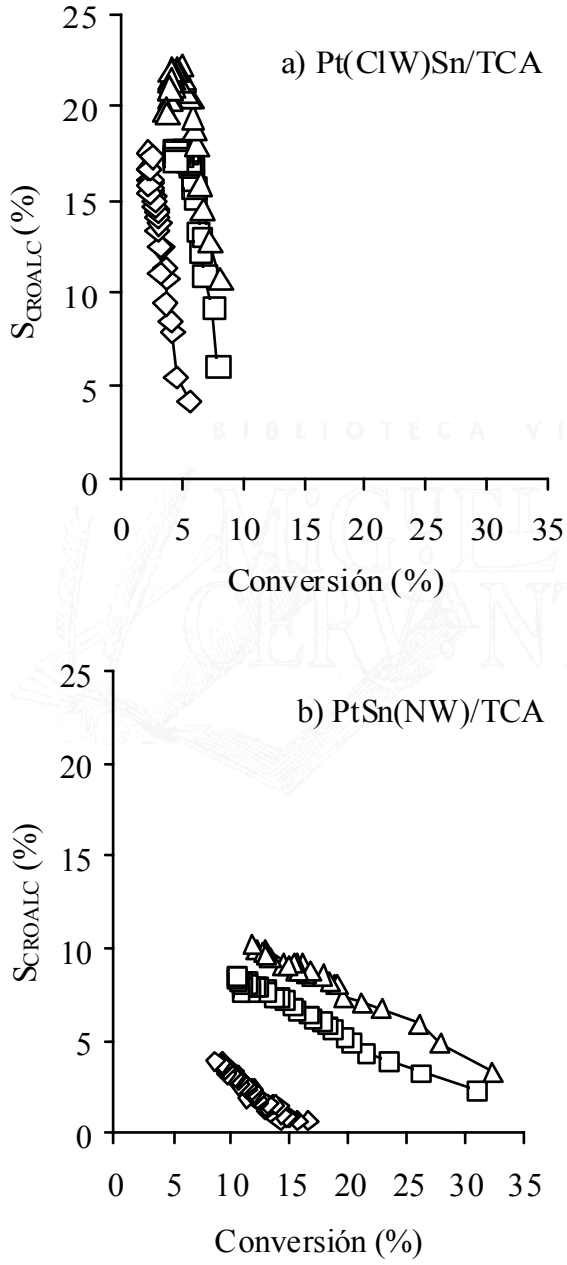


Fig. 2.19. Selectividad frente a conversión de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA (a) y Pt(NW)Sn/TCA (b), reducidas a 523 K (◇), 623 K (□) y 723 K (△).

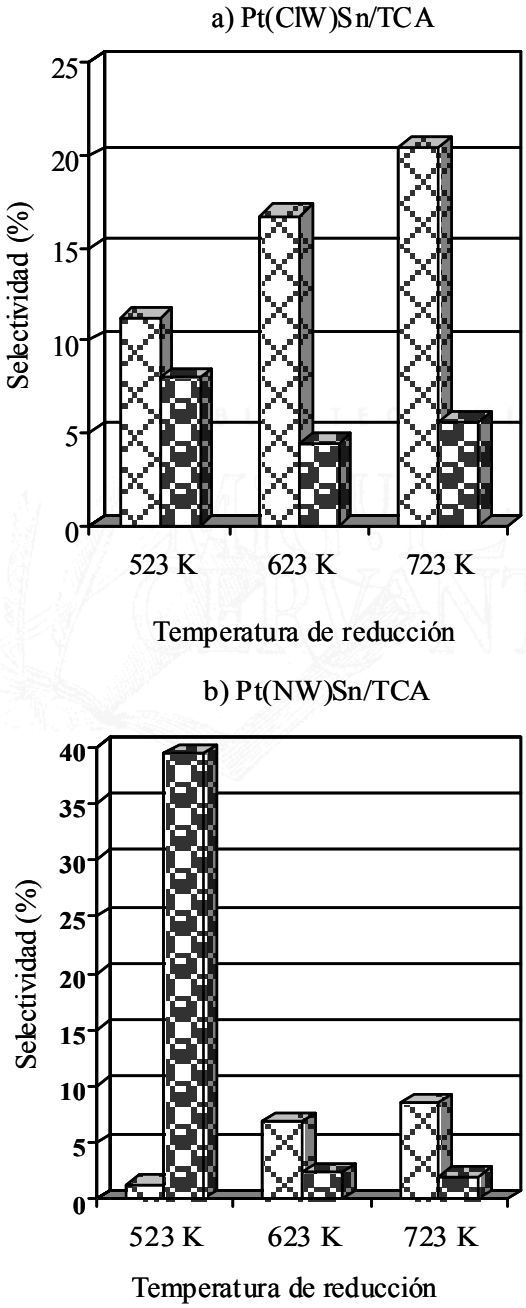


Fig. 2.20. Selectividad de las muestras Pt(ClW)Sn/TCA (a) y Pt(NW)Sn/TCA (b) hacia el alcohol crotílico (□) y el butano (■) a las distintas temperaturas de reducción.

2.4. Conclusiones.

Se prepararon muestras Pt-Sn sobre tela de carbón activado a partir de dos precursores distintos, ácido hexacloroplatínico y $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$, en disoluciones acuosas y de acetona. Las muestras fueron caracterizadas mediante reducción y descomposición a temperatura programada y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, y probadas en la reacción test de hidrogenación de crotonaldehido. Por las distintas técnicas se concluyó que:

- La preparación de los catalizadores en disolución acuosa provoca la sinterización de las especies de estaño debido a un proceso de hidratación, mientras que se produce la hidroxilación de la superficie del óxido de estaño y, en menor medida, la del carbón del soporte.

- La reducibilidad del estaño se ve favorecida por la presencia de platino, debido a que en la superficie del Pt se produce la disociación de las moléculas de hidrógeno y los átomos formados difunden por la superficie del catalizador y reducen las partículas de óxido de estaño cercanas.

- El estaño, en cambio, inhibe la completa reducción del Pt y provoca que, incluso tras elevadas temperaturas de reducción, el platino permanezca en un estado deficiente en electrones.

- El platino se encuentra en todas las muestras frescas en estado de oxidación (II), de manera que cuando el precursor es el H_2PtCl_6 se produce la reducción del Pt (IV) durante el proceso de impregnación, ya sea debido a que los sitios activos del carbón actúan como lugares de reducción o debido al Sn(II) que se oxida a Sn(IV). Al ser sometido a reducción a 523 K, el platino es reducido completamente y se encuentra en estado metálico independientemente del precursor utilizado.

- El estaño permanece oxidado hasta que la temperatura de reducción no supera los 523 K. Tanto a 623 como a 723 K presenta un porcentaje de estaño oxidado y reducido que permanece constante, en torno al 80% de Sn metálico, y no depende del precursor utilizado.

- A partir del tratamiento de reducción a 623 K se puede producir la aleación Pt-Sn, ya que los dos se encuentran en estado metálico.

- La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido está gobernada por la relación superficial Pt/Sn.

- La formación de aleación Pt-Sn se ve favorecida por la presencia de cloro en el precursor del catalizador. Así, en los catalizadores preparados a partir de H_2PtCl_6 se produce una mayor interacción entre los dos metales que en los preparados a partir de $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$.

- La presencia de aleación influye de tal manera que:

  · Favorece la estabilidad del catalizador frente a procesos de desactivación.

  · Aumenta la selectividad del catalizador hacia la formación de alcohol crotílico en la reacción de hidrogenación del crotonaldehido.

  · Disminuye la actividad global del catalizador al reducir los sitios activos de platino.

2.5. Bibliografía.

1 R. Srinivasan y B.H. Davis., Platinum metales Rev. 36, 151 (1992).

2 Universal Oil Products Company, U.S. Patent 3,745,112 (1973).

3 Y.X. Li y K.J. Klabunde, J.Catal. 126, 173 (1990).

4 J.L.Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova y J. Valyon. J. Catal. 174, 246-249 (1998).

5 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. Appl. Cat. A: General 148 (1996) 63-80.

6 A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo. App. Cat. A: General 192 (2000) 29-42.

7 Z. Huang, J.R. Fryer, C. Park, D. Stirling y G. Webb. J. Catal. 159, 340-352. (1996).

8 S.R. Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza. Appl. Catal. 45, 61 (1988).

9 Jordi Llorca, Pilar Ramírez de la Piscina, Joaquim Sales y Narcís Homs. J. Chem. Soc., Commun., 1994, 2555-2556.

10 K. Matusek, C. Kappenstein, M. Guérin y Z. Paál. Catal. Lett. 64 (2000) 33-36.

11 C. Vertes, E. Talas, I. Czako-Nagy, J. Ryezkowski, S. Göbölös, A. Vertes y J. Margitfalvi, J. Catal. 128, 1 (1991).

12 M.C. Hobson, S.L. Goresh y G.P. Khare. J. Catal. 142, 641 (1993).

13 R. Srinivasan, L.A. Rice y B.H. Davis. J. Catal., 129, 257 (1991).

14 Z. Huang, J.R. Fryer, C. Park, D. Stirling y G. Webb. J. Catal. 159, 340-352. (1996).

15 Y. Zhou, S.M. Davis, Catal. Lett. 15, 51 (1992).

16 R. Bacaud, P. Bussiere y F.J. Figueras, J. Catal. 69, 399 (1981).

17 Katerina Liberková, Raymonde Touroude. J. Molec. Catal. A. Chemical 180 (2002) 221-230.

18 E. Merlen, P.Beccat, J.C.Bertolini, P.Delichere, N. Zanier y B. Didillon. J. Catal. 159, 178-188 (1996).

19 M.T. Paffett, A.D. Logan, R.J. Simonson y B.E. Koel. Surf. Sci. 250, 123 (1991).

20 O.A. Barias, A. Holmen, E.A. Blekkan, J. Catal. 158 (1996) 1.

21 L. Yong-Xi, K.J. Klabunde, B.H. Davis, J. Catal. 128 (1991) 1.

22 G. Neri, C. Milone, S. Galvano, A.P.J. Pipers, J. Schwank. Appl. Catal. A: General 227 (2002) 105-115.

23 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso. Langmuir. 10 (1994) 750.

24 T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming, V. Ponec, J. Catal. 156 (1995) 31.

25 P. Claus, Top. Catal. 5 (1998) 51.

26 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, A. Tompos. Appl. Catal. A: General 5966 (2002) 1-15.

27 J.F.Woulder, W.F.Stikle, P.E.Sobol, H.D.Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin elmer, USA (1992).

28 J.L.Figueiredo, M.F.R.Pereira, M.M.A.Freitas, J.J.M.Órfao, Carbon 37 (1999) 1379-1389.

29 S.Biniak, G.Szymanski, J. Siedlewski y A. Swiatkowski. Carbon 35, 12, 1997, 1799-1810.

30 D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley and Sons, Vol. 1, 2nd Edition, 1993.

31 H.E. Van Dam y H. Van Bekkum, J. Catal. 131 (1991) 335-349.

32 F. Coloma, A. Sepulveda Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez Reinoso, Appl. Catal. A: Gen., 148 (1996) 63.

33 S. Hufner, G.K. Wertheim, J.H. Wernick. XPS core line asymmetries in metals. XPS core line asymmetries in metals, Vol 17, N°4, 417-422, 1975.

34 E.M.Crabb, R. Marshall y D.Thempsett. J. Electrochemical Society, 147(12) 4440-4447 (2000).

35 H. Armendáriz, A. Guzmán, J.A. Toledo, M.E. Llanos, A.Vázquez, G. Aguilar-Ríos. Appl. Catal. A: General 211 (2001) 69-80.

36 K.T. Kim, J.S. Chung, K.H. Lee, Y.G. Kim y J.Y. Sung. Carbon, 30 (1992) 467-475.

37 K.T. Kim, Y.G. Kim y J.S. Chung. Carbon, 31 (1993) 1289-1296.

38 J.R. Regalbuto, M. Schrier, X. Hao, W.A. Spieker, J.G. Kim, J.T. Miller y A.J. Kropf, Studies in Surface Science and Catalysis 143 E. Gaigneaux et al. (Editors) 2002 Elsevier Science B.V.

39 Y.X.Li, K.J.Klabunde y B.H.Davis, J. Catal., 69 (1981) 399.

40 K. Balakrishnan y J.Schwank, J.Catal., 127 (1991) 287.

41 B.A.Sexton, A.E.Hughes y K.Foger, J. Catal. 88 (1984) 466.

42 J.W.Curley y O.E. Finlayson, in "Catalysis and Surface Characterisation" (T.J. Dines, C.H. Rochester and Thomson, Eds.) RSC, Cambridge (1992) 276.

43 Y.Zhou y S.M.Davis in "Surface Science and Catalysis". "In Situ Probes and Reaction Kinetics" (D.J.Dwyer and F.M.Hoffmann, Eds.) ACS Symposium Series, 482, Chap. 10, Washington, DC, 1992.

44 Handbook of Chemistry and Physics, 73RD Edition, Editor David R. Lide, 1992-1993, CRS Press.

45 C. Kappenstein, M.Guérin, K.Lázár, K. Matusek y Z. Paál, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 2463.

46 J.Llorca, N.Homs, J.L.G.Fierro, J.Sales y P.Ramírez de la Piscina, J. Catal. 166 (1997) 44-52.

47 H.Lieske y J. Volter, J. Catal., 90 (1984) 96.

48 S.M. Stagg, C.A.Querini, W.E. Alvarez y D.E.Ressaco, J.Catal., 168 (1997) 75.

49 G.J. Arteaga, J.A.Anderson, S.M.Becker, C.H.Rochester, J. Molec, Cat. A: Chemical 145 (1999) 183-201.

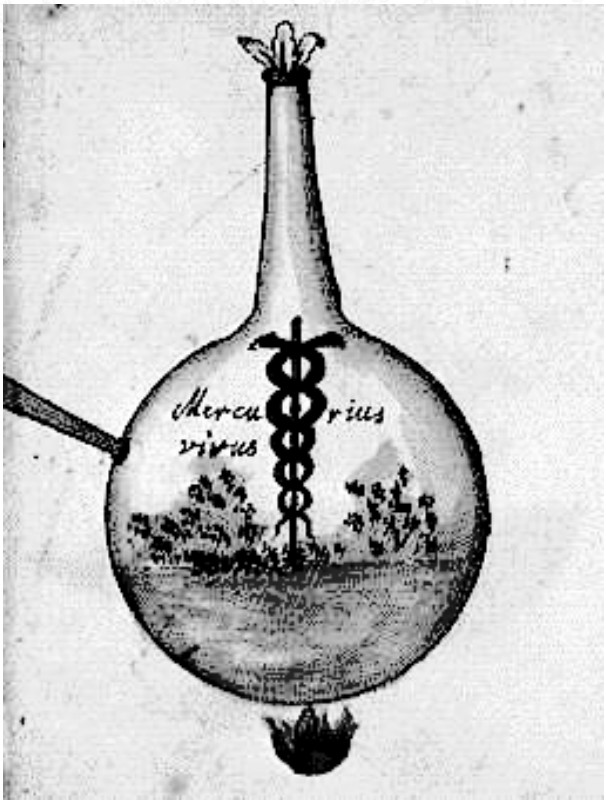
50 G.J. Arteaga, J.A.Anderson, C.H.Rochester, J. Catal. 187 (1999) 219-229.

51 J. Völter, H.Lieske y G.Lietz, React. Kinet. Catal. Lett. 16 (1981) 87.

52 R.Srinivasan y B.H.Davis, Appl.Catal., 87 (1992) 45.

53 J.Szanyi, S.Anderson y M.T.Paffett, J. Catal., 149 (1994) 438.

3.- Catalizadores $Pt-SnO_2$ / TCA.



3. Catalizadores Pt-SnO_2/TCA.

3.1. Introducción. 73
3.1.1. Oxidación de CO. 73
3.1.2. Estudio de *spillover*. 76
3.2. Experimental. 79
3.2.1. Preparación de los catalizadores. 79
3.2.2. Caracterización de los catalizadores. 80
3.2.2.1. Desorción de hidrógeno a temperatura programada. 80
3.2.3. Comportamiento catalítico. 81
3.2.3.1. Hidrogenación de crotonaldehido. 81
3.2.3.2. Oxidación de CO. 81
3.3. Resultados y discusión. 82
3.3.1. Caracterización. 82
3.3.1.1. Superficie específica. 82
3.3.1.2. Análisis químico. 83
3.3.1.3. Análisis por XPS. 84
3.3.2. Estudio de *spillover*. 89
3.3.2.1. Catalizador monometálico. 89
3.3.2.2. Catalizadores bimetálicos. Efecto del contenido en estaño. 92
3.3.2.3. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de reducción. 95
3.3.2.4. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de quimisorción. 98
3.3.3. Hidrogenación de crotonaldehido. 101
3.3.3.1. Actividad catalítica. 102
3.3.3.2. Selectividad. 104
3.3.4. Oxidación de CO. 108
3.3.4.1. Influencia de la temperatura de reducción. 108
3.3.4.2. Influencia del contenido en SnO_2. 111
3.4. Conclusiones. 114
3.5. Bibliografía. 116

3.1. Introducción.

3.1.1. Oxidación de CO.

Durante los últimos años se ha realizado una importante labor de investigación para desarrollar catalizadores eficientes en la oxidación de CO a bajas temperaturas. Al principio estos sistemas se utilizaron en láseres de CO_2 para recombinar el CO y el O_2 formados. Sin embargo, en los últimos años han aparecido muchas otras aplicaciones para las que estos catalizadores resultan útiles, tales como purificación del aire de ventilación de las industrias químicas, restaurantes e imprentas, reformado de vapor de agua, sensores selectivos al gas CO, pilas de combustible, oxidación de hidrocarburos a baja temperatura y control de emisiones de automóviles (catalizadores de tres vías). En cuanto a esta última aplicación, hay que tener en cuenta que durante el arranque frío de los coches se emiten a la atmósfera CO e hidrocarburos, que constituyen alrededor del 80-90% del total de las emisiones de los automóviles. A pesar de que la duración del periodo de arranque en frío se puede acortar mejorando el calentamiento de los catalizadores, el uso de catalizadores activos en la oxidación a baja temperatura puede reducir mucho la cantidad de estas emisiones.

La primera patente relacionada con la oxidación selectiva de CO fue presentada por Engelhard en 1963, y utilizaba un catalizador de Pt/alúmina [1]. A partir de entonces han aparecido otras muchas patentes que reflejan el uso de estos catalizadores en la industria [2].

La oxidación catalítica de CO sobre Pt (111) es una de las reacciones más estudiadas sobre superficies cristalinas debido, en parte, a que responde a un modelo simple, y en parte a su importancia práctica. La oxidación de CO sobre Pt metálico transcurre mediante un mecanismo de Langmuir – Hinshelwood entre O y CO adsorbidos, que reaccionan para formar CO_2, el cual desorbe rápidamente. El CO actúa como inhibidor de la reacción porque la molécula cubre la superficie haciendo imposible la adsorción disociativa de O_2. A partir de cierta temperatura, parte del CO se desorbe, permitiendo

que el O_2 se adsorba y se produzca la oxidación. Así pues, la energía de activación, E_a, para el paso de la reacción $CO + O \rightarrow CO_2$ depende del grado de recubrimiento de CO y de oxígeno [3]. Sin embargo, cuando la oxidación catalítica de CO se lleva a cabo a bajas temperaturas el proceso no transcurre por el mismo mecanismo.

Los esfuerzos por desarrollar catalizadores para la oxidación de CO a baja temperatura comenzaron en 1983, cuando Stark y col. [4,5] demostraron que el platino depositado sobre óxido de estaño era muy efectivo. A partir de entonces se han preparado distintos tipos de catalizadores para esta reacción. La mayor parte de los que exhiben elevadas actividades están constituidos por un metal noble disperso en un óxido reducible que actúa como soporte. Haruta y col [6,7] demostraron que catalizadores de oro soportado en varios óxidos parcialmente reducibles, como Fe_2O_3, Co_3O_4 y TiO_2, eran efectivos en este tipo de aplicaciones. Gardner, Hoflund y colaboradores [18,19] examinaron una amplia variedad de catalizadores, entre los que se encontraban metales tales como Ag, Pt, Pd, Ru y Au soportados sobre óxidos reducibles como SnO_2, MnO_2, CeO_2 y Fe_2O_3.

Entre todos ellos, los sistemas de catalizadores basados en Pt y SnO_2 soportados han demostrado ser muy efectivos en la oxidación de CO [8,9]. Margitfalvi y col. soportaron este tipo de sistemas en SiO_2, utilizando para su preparación técnicas de reacción superficial controlada [10]. También se han utilizado como soportes otro tipo de materiales, tales como los negros de carbón [11] o carbón activado [12,13]. El estudio de este tipo de catalizadores resulta muy interesante, ya que ninguno de los componentes presenta una actividad catalítica significativa por sí mismo, ni el metal ni el soporte, de manera que los autores sugieren distintos tipos de sinergia entre la fase metálica y el óxido de estaño. Así, se han propuesto varios mecanismos para la oxidación de CO sobre catalizadores Pt/SnO_x. Los más significativos aparecen representados en la Figura 3.1.

- Bond y col. propusieron un mecanismo bifuncional basado en la difusión de moléculas de CO y de oxígeno desde el metal noble hasta el óxido de estaño [14].

- Sheintuch y col. también consideraron que se produce una difusión superficial, pero postularon que la única especie que difunde es el CO [15].

- Boulahouache y col. explicaron el efecto positivo de los catalizadores mediante la adsorción disociativa de oxígeno en el SnO_2, seguido de difusión de los átomos de O hacia los sitios del Pt donde el CO se encuentra quimisorbido [16]. Grass y col. también consideran un mecanismo de reacción en el que la interfase Pt-SnO_2 es decisiva para la activación del CO [17].

- Schryer y col. [18,19] atribuyeron la actividad de estos catalizadores a la formación de aleación Pt-Sn.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

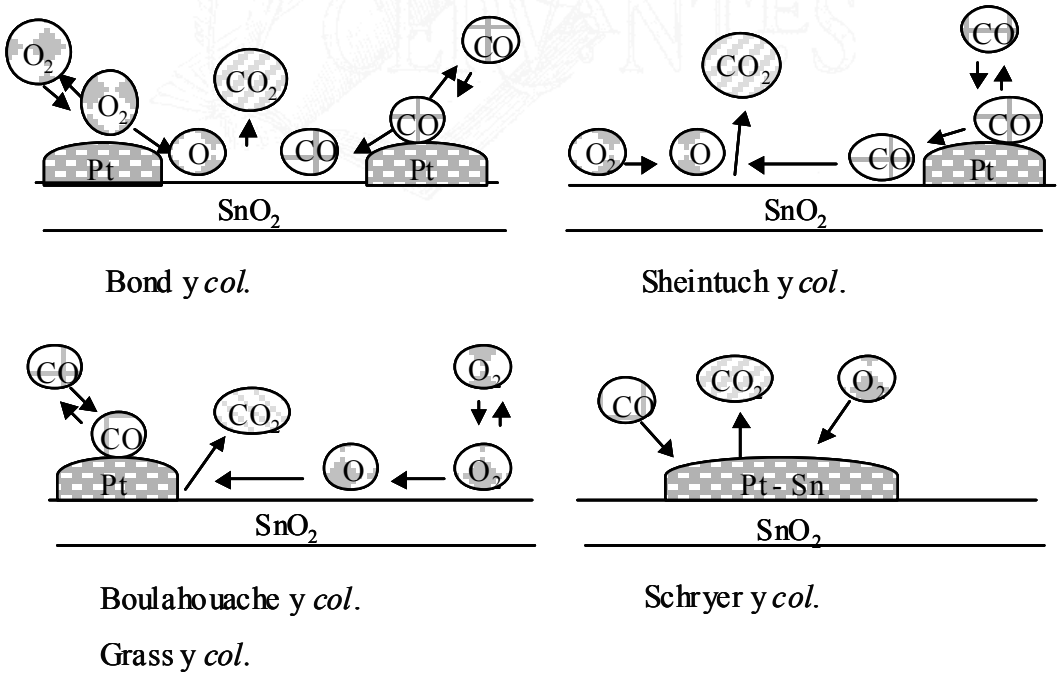


Fig. 3.1. Modelos sobre el mecanismo de oxidación de CO en sistemas Pt/SnO_2.

En este Capítulo se estudiará la reacción de oxidación de CO en catalizadores de platino y óxido de estaño soportados en tela de carbón activado, haciendo especial hincapié en el papel del soporte (del que no hay referencias en este campo y resulta totalmente novedoso), en la cantidad de óxido de estaño soportado sobre las telas de carbón activado, y en su interacción con el platino y la posibilidad de formación de aleación PtSn.

En los catalizadores de metales soportados se conocen una serie de efectos que son capaces de modificar sus propiedades: 1) la interacción fuerte metal-soporte (en inglés strong metal-support interaction, SMSI); 2) la orientación de los cristalitos de metal en la superficie de la estructura; 3) la formación de defectos en el metal y el soporte; y 4) el fenómeno de *spillover* entre el metal y el soporte [20]. Todos estos efectos condicionan el comportamiento de nuestros catalizadores, así que para profundizar en el conocimiento del sistema catalítico hemos decidido estudiar dos de ellos: el SMSI, que se examina en el Capítulo 4, y el fenómeno de *spillover* de hidrógeno que se produce en el sistema platino – óxido de estaño sobre tela de carbón activado, y que se estudia en este Capítulo como método de caracterización de los catalizadores preparados.

3.1.2. Estudio de *spillover*.

El *spillover* se define como el transporte de una fase activa adsorbida o formada en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor) que, en esas mismas condiciones, no adsorbería o formaría dicha especie. Esto puede dar como resultado la reacción de dichas especies en la segunda fase (aceptor) con otras moléculas adsorbidas y/o la reacción y/o activación de la segunda fase [21].

Así pues, para que se produzca este fenómeno tiene que existir una especie que se transporte, una fase dadora y una aceptora. Respecto a las especies que son transportadas, los efectos de *spillover* han sido observados con diversas especies pequeñas tales como hidrógeno y sus isótopos, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, y especies orgánicas [22]. La especie que más ha sido estudiada es, con mucho, el hidrógeno, ya que participa

en una gran cantidad de reacciones de interés para diversas industrias. Lo que no se sabe bien todavía, y resulta un tema controvertido, es la naturaleza del hidrógeno que se transporta desde la fase dadora hacia la aceptora. Mediante distintas técnicas se han obtenido pruebas de que las especies que difunden pueden ser átomos, especies H_3, pares de iones, radicales H^* y protones H^+ [22]. Sin embargo, parece ser que la naturaleza física de las especies que difunden, especialmente su carga, sólo puede ser descrita considerando su interacción con la especie aceptora.

En cuanto a las especies aceptoras, es posible encontrar detalles referentes a las teorías de difusión superficial y cálculos para el *spillover* de hidrógeno en carbón [23,24], Al_2O_3, SiO_2, zeolitas [25], WO_3 y MoO_3 [26], SO_4^{2-}-ZrO_2 [43,27], ZrO_2 [28]. En estos soportes, la naturaleza de los sitios aceptores del H_2 varía de un material aceptor a otro, y sólo se ha conseguido su identificación en unos pocos casos. Respecto a la alúmina, la sílice y las zeolitas, se considera que los grupos hidroxilos de la superficie pueden actuar como sitios aceptores del H_2 [29,30,31]. En el caso del carbono, se sabe que la superficie contiene grupos funcionales oxigenados, carboxílicos, lactonas y fenoles de diversa acidez, que son sitios ácidos tanto de Lewis como de Brønsted, y pueden actuar como sitios aceptores [32].

Algunos autores relacionaron los fenómenos de *spillover* con la acidez de las fases aceptoras. Sin embargo Martín y col. estudiaron el *spillover* sobre óxidos inorgánicos con distinta acidez y no encontraron una correlación simple entre el H_2 difundido y la acidez de las fases aceptoras. Concluyeron así que había otros factores que afectan a los fenómenos de *spillover* tales como el tipo de enlaces O-H y/o la densidad superficial de O-H [33]. Más recientemente, Hattori [27] ha relacionado los sitios aceptores con ácidos de Lewis que actúan de la siguiente manera: el átomo de hidrógeno sale del metal, difunde por la superficie del soporte hasta un sitio ácido de Lewis, donde pierde un electrón y se convierte en un protón. El protón se estabiliza en el átomo de oxígeno cercano al sitio ácido de Lewis. El electrón atrapado en el sitio de Lewis puede reaccionar con un segundo átomo de hidrógeno para formar un hidruro, que se estabiliza en el sitio

ácido de Lewis. En conjunto, la molécula de hidrógeno se convierte en un protón y un hidruro, y el sito de Lewis pierde su función. El sitio ácido protónico así formado puede actuar como sitio catalíticamente activo en reacciones catalizadas en medio ácido.

Muchos autores han estudiado los fenómenos relacionados con el *spillover* de H_2 en el mundo de la catálisis heterogénea. Este efecto se relaciona con un aumento en las propiedades de adsorción e intercambio isotópico, con la promoción del efecto SMSI, etc. Respecto a su influencia en los procesos catalíticos, se ha hablado de su efecto para mantener limpias las superficies de los catalizadores, creando o regenerando sitios activos a través de un mecanismo de control remoto, aumentando la actividad e inhibiendo la desactivación, tal y como se observa en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación [21]. En general, se ha estudiado el *spillover* desde dos puntos de vista, uno en el cual el fenómeno producía cambios estructurales o inducía nuevos comportamientos catalíticos en las diversas fases, y otro en el que era el propio hidrógeno difundido el que reaccionaba y participaba en el proceso catalítico. Respecto a este último papel, tanto Antonucci y col. [34] como Ceckiewicz [35] encontraron un importante aumento de la actividad catalítica en la hidrogenación de benceno en catalizadores de Pt/γ-Al_2O_3 debido al H_2 de *spillover*. Y se ha demostrado que el hidrógeno de *spillover* reacciona con otras especies orgánicas adsorbidas, participando, por ejemplo, en la hidrogenación de etileno [36] e isobuteno [37].

Mäki-Arvela y col. [38] estudiaron la reacción de hidrogenación de citral, en la cual el producto deseado es el citronelol, aunque se producen varias reacciones colaterales tales como la acetalización y ciclación. Con catalizadores soportados en alúmina comprobaron que al tener lugar el *spillover* de H_2, toda la superficie del soporte se cubre de hidrógeno y se suprimen las reacciones de acetalización.

En los catalizadores desarrollados para la oxidación de CO se cuenta con una fase dadora, el platino y dos fases aceptoras, el carbón activado en forma de tela y el óxido de estaño, del cual no se han encontrado estudios previos relativos a fenómenos de *spillover*,

pero que previsiblemente, como otros óxidos, podría estabilizar bien las especies de hidrógeno que han sufrido este proceso. El estudio de los procesos de *spillover* nos ayuda a profundizar en el conocimiento del sistema catalítico y, puesto que el sistema se había probado en la hidrogenación de aldehídos α,β-insaturados, aporta información sobre la migración del hidrógeno por la superficie del soporte, sobre las fases intermedias del soporte y sobre el efecto de la superficie del soporte en la estabilización de las especies de hidrógeno.

3.2. Experimental.

3.2.1. Preparación de los catalizadores.

Se prepararon catalizadores bimetálicos Pt-Sn y los monometálicos de Pt y Sn para poder comparar las características de cada metal por separado. Todos fueron soportados en la tela de carbón activado. Los contenidos de platino se mantuvieron inferiores al 1% en peso, pero los de óxido de estaño se elevaron nominalmente hasta el 12%. En este caso, cabe destacar el interés que presenta la comparación entre las muestras con un 1% de metal (más convencionales) y aquellas en las que el contenido en óxido de estaño es del 6 y 12% ya que, como se ha indicado en la introducción, parece ser que el sistema especialmente activo en la oxidación de CO a baja temperatura es el de Pt/SnO_x, de manera que la preparación de dichas muestras posibilita el estudio de sistemas con contenidos en SnO_2 muy diferentes. Se utilizó el mismo método de preparación que el descrito en el Capítulo II:

- Impregnación del Sn: Las telas de carbón activado fueron impregnadas con una disolución acuosa preparada mediante la disolución de oxalato de estaño (Aldrich 98%) en ácido nítrico al 5%, en las cantidades necesarias para conseguir que los catalizadores contuviesen 1, 6 y 12% de SnO_2 en peso. Para estabilizar las especies de Sn se trataron las muestras, una vez secas, en atmósfera inerte (He) a 623 K durante 3h. Así se obtuvieron los soportes 1Sn/TCA, 6Sn/TCA y 12Sn/TCA.

- Impregnación del precursor de Pt: se utilizó una disolución acuosa de H_2PtCl_6 (Aldrich) en agua ultrapura para impregnar las muestras xSn/TCA. El exceso de disolución fue eliminado mediante una corriente de nitrógeno, y a continuación se secaron las muestras a 393 K en aire. Así se obtuvieron los catalizadores Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA.

También se preparó una muestra que sólo contenía platino sobre la tela de carbón activado. El procedimiento fue igual que el utilizado en la fase de depósito de Pt y el catalizador resultante fue denominado Pt/TCA.

3.2.2. Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante XPS y RTP según la metodología descrita en el Capítulo II. También se analizaron las muestras cristalinas mediante Difracción de Rayos X (DRX). Asimismo, se realizaron isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, en un equipo automático Omnisorp, desgasificándose las muestras durante 4h a 523 K hasta 10^{-5} Torr.

3.2.2.1. Desorción de hidrógeno a temperatura programada.

Se llevó a cabo el estudio de los fenómenos de *spillover* mediante experimentos de desorción de hidrógeno a temperatura programada (H_2-DTP) en los que se determinaron los productos desorbidos con un espectrómetro de masas Balzers MSC 200, MS-Cube, VariCube conectado en línea con el sistema de tratamiento térmico. Se realizaron dos tipos de experimentos distintos. El procedimiento que se llamará ***A*** consistía en reducir las muestras a distintas temperaturas bajo un flujo de hidrógeno de 50 ml·min^{-1} y, a continuación, enfriarlas en la misma atmósfera. Después se cambiaba el H_2 por He y, una vez reemplazado todo el gas de la superficie del catalizador, se realizaba el experimento de DTP a 10 K·min^{-1}. En el otro procedimiento, denominado ***B***, tras el tratamiento de reducción se cambiaba el gas (de H_2 a He) a esa misma temperatura y se barría la superficie con He durante 1.5 h. La muestra se enfriaba en He y, una vez a temperatura

ambiente, se remplazaba el gas por hidrógeno durante 30 min. Después se volvía a barrer la superficie con He y cuando la señal era estable se realizaba el experimento de DTP.

3.2.3. Comportamiento catalítico.

3.2.3.1. Hidrogenación de crotonaldehido.

Se estudió el comportamiento catalítico de las muestras en la hidrogenación de crotonaldehido (2-butenal) en fase vapor. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor diferencial de cuarzo en forma de U, a presión atmosférica. Previamente, los catalizadores (entre 0.05 y 0.15 g) fueron sometidos a tratamientos de reducción *in situ* a temperaturas comprendidas entre 523 y 723 K en flujo de hidrógeno (50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) durante 4h, y se enfriaron en ese gas hasta la temperatura de reacción. La hidrogenación de crotonaldehido (Fluka, >99.5%) se llevó a cabo a 353 K con una mezcla de gases que contenía hidrógeno y crotonaldehido en una relación de 26 y un flujo total de 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$. La mezcla reactiva se preparó pasando el flujo de hidrógeno a través de un saturador con crotonaldehido que estaba termoestabilizado a 293 K. El análisis de los reactivos y productos a la salida del reactor se llevó a cabo mediante cromatografía de gases con una columna semicapilar Carbowax 20 M 58/90.

3.2.3.2. Oxidación de CO.

El estudio de la reacción de oxidación de CO se llevó a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U conectado a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200, MS-Cube, VariCube. Se utilizó una mezcla de gases de CO:O_2:He en la relación de 10:10:80 y un flujo total de 50 $ml \cdot min^{-1}$, de manera que con una cantidad de catalizador de 0.2 g, la velocidad espacial era 4 $ml \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$. Las muestras fueron reducidas *in situ* mediante un flujo de 50 $ml \cdot min^{-1}$ de H_2 durante 4h. A continuación se enfrió en el mismo gas y se barrió la superficie del catalizador con un flujo de He, hasta introducir la mezcla de reacción. Para obtener las curvas de *light-off* se registraron los gases reactivos y

productos con el espectrómetro de masas, en función de la temperatura, hasta alcanzar la conversión del 100%.

3.3. Resultados y discusión.

3.3.1. Caracterización.

3.3.1.1. Superficie específica.

La textura superficial de los materiales preparados tras depositar diferentes cantidades de óxido de estaño sobre el soporte de tela de carbón, se estudió mediante adsorción de N_2 a 77 K, determinando la superficie específica a partir de los datos de adsorción por aplicación de la ecuación BET. En la Figura 3.2. se representan las isotermas de adsorción obtenidas. Puede verse que la carga de un 1 y un 6% en peso de SnO_2 apenas produce variación en las isotermas, en comparación con la obtenida para la tela de carbón no impregnada. Sin embargo, para mayores cantidades de óxido de estaño depositado (12%), sí que se produce una significativa pérdida de superficie (16% menos que la de la tela sin impregnar). La forma de la isoterma así como el codo, que son similares a las otras isotermas, nos indican que la distribución de poros de mayor diámetro es parecida, aunque se ha producido el bloqueo de parte de la microporosidad, lo que se refleja en la pérdida de superficie específica. Los datos correspondientes a la superficie específica de las muestras se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Área BET (N_2, 77K) de las muestras con distinto contenido en óxido de estaño.

Muestra	TCA	1Sn/TCA	6Sn/TCA	12Sn/TCA
Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	1200	1133	1103	1004

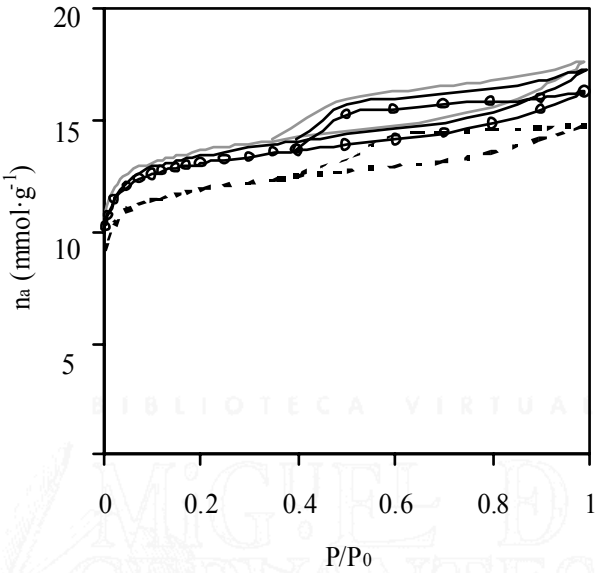


Fig. 3.2. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de las muestras TCA(—), 1Sn/TCA(—) 6Sn/TCA (○) y 12Sn/TCA (···).

A continuación se comprobó que al cargar el Pt mediante impregnación con ácido hexacloroplatínico, no se modifica la superficie específica de las muestras. De manera que los catalizadores Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, que se emplean a lo largo del estudio, presentan latextura superficial anteriormente descrita.

3.3.1.2. Análisis químico.

En la Tabla 3.2. se reflejan los análisis del contenido másico en Pt y Sn de las muestras bimetálicas preparadas con distintos contenidos en óxido de estaño: Pt1Sn/TCA, con un 1%; Pt6Sn/TCA con un 6%; y Pt12Sn/TCA con un 12% y con el mismo precursor de Pt (ácido hexacloroplatínico), determinados mediante Espectroscopía de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

Tabla 3.2. Análisis del contenido másico en Pt y Sn de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA determinado mediante ICP.

Muestra	Pt1Sn/TCA	Pt6Sn/TCA	Pt12Sn/TCA
% másico Pt	0.30	0.48	0.65
% másico Sn	1.0	5.7	10.0

Los resultados nos indican, que al aumentar la cantidad de óxido de estaño soportado sobre la tela de carbón activado se favorece la interacción con el precursor del Pt, (H_2PtCl_6), de manera que, a partir de disoluciones con la misma cantidad de platino, se consigue introducir en el catalizador porcentajes mayores. La variación de la cantidad de platino, es muy significativa. De hecho, se produce un aumento del 116% entre la muestra con 1 y 12% de óxido de estaño. Esto demuestra que el precursor de platino interacciona más fácilmente con la superficie del óxido de estaño que con los grupos oxigenados de la tela de carbón activado que, además, como se estudió en el Capítulo II, no son muy abundantes (387 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO y 82 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO_2, determinado mediante DTP).

3.3.1.3. Análisis por XPS.

En la Tabla 3.3 aparecen los valores de energía de ligadura de la región Pt $4f_{7/2}$ determinados mediante XPS, de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K.

Los resultados del análisis de XPS de la muestra Pt1Sn/TCA ya han sido comentados en el Capítulo II con la nomenclatura Pt(ClW)1Sn/TCA. La banda del Pt $4f_{7/2}$ de la muestra fresca aparece a una energía de ligadura de 72.5 eV, que indica que el Pt se encuentra en estado de oxidación (II), reducido desde el estado de oxidación (IV) del precursor por la acción conjunta de la superficie del carbón y del Sn (II) [39,40]. Al someter la muestra a un tratamiento de reducción a 523 K, la banda del platino se

Tabla 3.3. Energía de ligadura de la región Pt $4f_{7/2}$ de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, frescas y reducidas a 523, 623 y 723 K.

XPS del Pt $4f_{7/2}$	**Energía de Ligadura (eV)**			
Muestra	**Fresco**	**Tred. 523 K**	**Tred. 623 K**	**Tred. 723 K**
Pt1Sn/TCA	72.5	72.0	72.0	71.9
Pt6Sn/TCA	71.2	71.6	71.6	71.6
Pt12Sn/TCA	73.1	72.1	72.1	72.0

desplaza 0.5 eV a menor energía de ligadura, lo que indica la presencia de platino metálico en la muestra. A partir de esa temperatura, posteriores tratamientos en H_2 a mayores temperaturas (623 y 723 K) no aumentan el grado de reducción. Si se comparan estos valores con los del catalizador monometálico, Pt/TCA, (energía de ligadura de la región Pt $4f_{7/2}$ de la muestra fresca: 72.7 eV y de la reducida a 523 K: 71.4 eV) se observa que los datos del catalizador bimetálico se mantienen siempre superiores a los del monometálico. De estos resultados se deduce que la reducción completa del Pt se ve inhibida por la presencia de óxido de estaño, de manera que el platino permanece en un estado deficiente en electrones.

En las muestras con mayor contenido en SnO_2 también se observa este comportamiento. Como se puede observar en la Tabla 3.3, al aumentar la temperatura del tratamiento en H_2 a 523, 623 y 723 K, las energías de ligadura permanecen constantes lo que indica que el grado de reducción de los catalizadores no sufre variaciones.

En la Tabla 3.4 se presenta la energía de ligadura de la región Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723K. Los datos reflejan que los tres catalizadores frescos presentan una energía de ligadura en la región Sn $3d_{5/2}$ similar. Sin embargo, al aumentar la temperatura del tratamiento, los catalizadores sufren un mayor grado de reducción cuanto mayor es su contenido en óxido de estaño y en platino. Examinando las energías de ligadura del catalizador Pt1Sn/TCA se aprecia que el óxido de estaño se mantiene oxidado (487.4 eV) hasta que la temperatura

de reducción supera los 523 K. A partir de entonces comienza el proceso de reducción, de manera que el 66-70 % del óxido queda en un estado parcialmente reducido.

En el catalizador Pt6Sn/TCA la reducción sigue la misma tendencia. Hasta 623 K el óxido de estaño permanece totalmente oxidado, y a partir de esa temperatura se produce la reducción parcial del óxido de estaño. Sin embargo, en todos los casos, las energías de ligadura son inferiores a las del catalizador con menor contenido en SnO_2 (incluso 1 eV menores) y se aproximan más a las del estaño metálico que aparecen en el Handbook "Practical Surface Análisis" a 484.7 eV [41].

El catalizador con el 12% de óxido de estaño, Pt12Sn/TCA, es el que se reduce más fácilmente. Incluso a 523 K, el 9 % del total está parcialmente reducido, y cuando el tratamiento de reducción se eleva hasta 723 K, el 29% del estaño se encuentra en estado metálico.

Estos resultados contrastan con los obtenidos por Liberková y col. [42], en cuyos catalizadores de 5% Pt/SnO_2 encontraban estaño reducido a temperaturas tan bajas como 443 K. Probablemente las diferencias se deban a que nuestros catalizadores poseen contenidos en platino mucho menores.

Tabla 3.4. Energía de ligadura de la región Sn $3d_{5/2}$ de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA frescas y reducidas a 523, 623 y 723K.

XPS del Sn $3d_{5/2}$		**Energía de Ligadura (eV)**		
Muestra	**Fresco**	**Tred. 523 K**	**Tred. 623 K**	**Tred. 723 K**
Pt1Sn/TCA	487.4	487.3	486.5 [70%] 487.9 [30%]	486.3 [66%] 487.5 [34%]
Pt6Sn/TCA	487.2	487.0	485.5 [7%] 487.1 [93%]	485.5 [19%] 487.3 [81%]
Pt12Sn/TCA	487.2	485.3 [9%] 487.1 [91%]	485.5 [11%] 486.6 [89%]	484.9 [29%] 486.4 [71%]

La evolución de la relación atómica superficial Pt/Sn al aumentar la temperatura del tratamiento de reducción se puede observar en la Figura 3.3. En la gráfica se aprecia que dicha evolución es similar en las muestras con mayor contenido en óxido de estaño, y bastante diferente de la muestra Pt1Sn/TCA. En esta última se produce un aumento de la relación atómica Pt/Sn al aumentar la temperatura de reducción hasta que se alcanza el máximo a la temperatura de 623 K. En las muestras con mayor contenido en SnO_2 el perfil es distinto; la relación atómica se mantiene baja en los catalizadores frescos y reducidos a 523 K, pero sufre un gran aumento cuando la temperatura de reducción se incrementa hasta 623 K (87% para la muestra Pt6Sn/TCA y 73% para la muestra Pt12Sn/TCA). Sin embargo la máxima relación atómica Pt/Sn no corresponde a las muestras reducidas a 623 K, sino que la relación aumenta un poco más al ser sometidas al

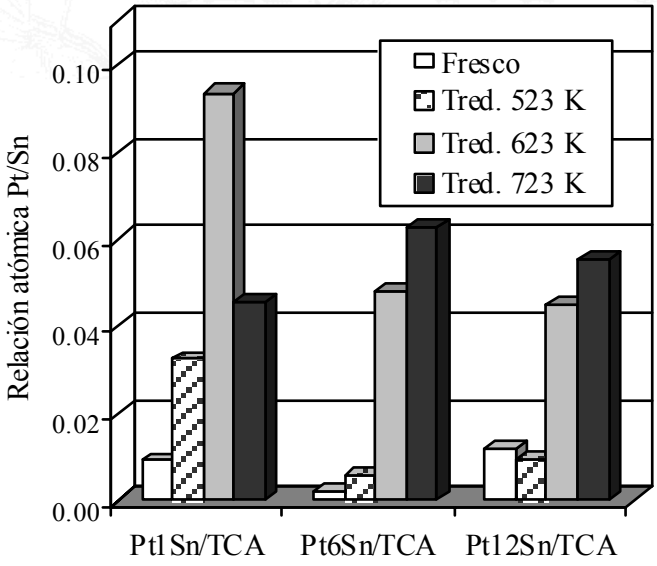


Fig. 3.3. Relación atómica superficial Pt/Sn determinada por XPS, de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, reducidas a 523, 623 y 723 K.

tratamiento de reducción a 723 K. Así, la mayor relación atómica Pt/Sn corresponde al catalizador Pt1Sn/TCA tras reducción a 623 K (0.094), seguido de la muestra Pt6Sn/TCA reducida a 723 K (0.063) y de la muestra Pt12Sn/TCA reducida a 723 K (0.056).

La variación de la relación Pt/Sn está muy condicionada por la evolución de la cantidad de estaño en la superficie del carbón, así que en la siguiente Figura 3.4 se ha representado la relación atómica superficial entre el estaño y el carbono, Sn/C. Las barras correspondientes al catalizador Pt1Sn/TCA han sido ampliadas 10 veces para que las diferencias entre un tratamiento de reducción y otro se puedan apreciar claramente. Las mayores relaciones atómicas son las de las muestras frescas, y al incrementar la temperatura de los tratamientos de reducción se puede observar que hay una importante

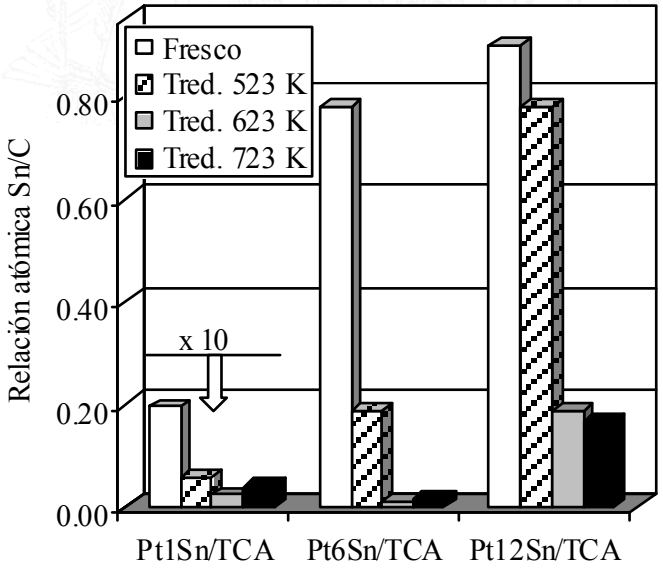


Fig. 3.4. Relación atómica superficial Sn/C determinada por XPS, de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, reducidas a 523, 623 y 723 K.

disminución de la relación Sn/C. Esa disminución es más significativa entre las muestras frescas y reducidas a 523 K para los catalizadores Pt1Sn/TCA y Pt6Sn/TCA, mientras que en el catalizador Pt12Sn/TCA la mayor disminución se produce al pasar de la muestra reducida a 523 K a la de 623 K. En el caso del tratamiento térmico a 523 K, la disminución de la relación superficial Sn/C se puede atribuir a la sinterización de las partículas de SnO_2. Sin embargo, a mayores temperaturas, parte del óxido de estaño comienza a reducirse, y hay que tener en cuenta que la temperatura de fusión del Sn^0 es de 505 K. Así pues, probablemente esas pequeñas partículas de Sn^0 que se vayan formando con el tratamiento de reducción, tendrán una elevada movilidad, lo que facilitará los procesos de sinterización y dará lugar a la significativa disminución de la relación Sn/C.

3.3.2. Estudio de *spillover*.

3.3.2.1. Catalizador monometálico.

Para determinar el grado en el que tiene lugar el fenómeno de *spillover* se van a utilizar experimentos de desorción de hidrógeno a temperatura programada. Este tipo de estudios son utilizados con bastante frecuencia [31,43,44,45,46] y en ellos lo que se cuantifica no es en realidad el hidrógeno que sufre el proceso de *spillover* difundiendo por la superficie del soporte. Lo que se cuantifica es el *reverse-spillover*. Este proceso fue observado por primera vez por Kuriacose al estudiar la desorción de hidrógeno de GeH_4 en contacto con platino [47]. Él descubrió que la formación de hidrógeno aumentaba hasta cuatro veces debido a que la presencia del Pt facilitaba la recombinación de los átomos de hidrógeno. El término *reverse-spillover* describe los procesos por los que el hidrógeno que ha difundido por la superficie del soporte sale de los sitios en los que se encontraba estabilizado, se recombina para formar hidrógeno molecular, y se reincorpora a la atmósfera, de manera que podemos detectarlo.

En la Figura 3.5. aparecen las curvas de H_2-DTP obtenidas con el catalizador monometálico Pt/TCA. Cuando el experimento se lleva a cabo por el método *A*, reduciendo la muestra a 523 K y enfriando en atmósfera de hidrógeno, aparece una curva con dos picos solapados correspondientes a la desorción del H_2 (curva a). El más intenso tiene el máximo a 623 K mientras que el otro aparece como un hombro a una temperatura algo superior (710 K). Según Miller, la desorción del hidrógeno quimisorbido sobre el Pt de cualquier tipo de catalizador, independientemente del soporte utilizado, tiene lugar aproximadamente a 448 K [31]. En nuestro caso, las temperaturas de desorción del hidrógeno son mucho mayores que las correspondientes a la quimisorción en Pt, así que se asignan a la desorción de especies de hidrógeno de los grupos oxigenados del soporte carbonoso [48]. Los dos picos diferenciados se pueden asociar a sitios superficiales con energías de desorción distintas, lo que indica la heterogeneidad de la superficie del catalizador.

Las especies de hidrógeno son prácticamente eliminadas al tratar el catalizador en He a 523 K tras la reducción (curva b). Sin embargo una cierta cantidad pueden ser restauradas si, tras la reducción a 523 K y la limpieza con flujo de He a la misma temperatura, se lleva a cabo la quimisorción a 303 K durante 30 min. (curva c). El tratamiento en hidrógeno a 303 K casi restaura la cantidad inicial de hidrógeno retenido en el soporte, aunque ahora se obtiene una banda con el máximo centrado a 710 K y un pequeño hombro a mayor temperatura.

Srinivas y col, observaron el *spillover* de hidrógeno sobre catalizadores de Pt/C a temperatura ambiente y obtuvieron valores de quimisorción, en catalizadores reducidos a 523 K, de hasta 700 átomos de H/átomo de Pt [24]. Sin embargo, estos resultados contrastan con los de Robell y col., que en 1964 habían obtenido una cantidad de hidrógeno quimisorbido en catalizadores de Pt/C a 523 K de 75 át H/ át Pt [49].

La cantidad de hidrógeno desorbido de nuestro catalizador se presenta en la Tabla 3.5. Los resultados indican la presencia de distintos sitios de anclaje para el hidrógeno

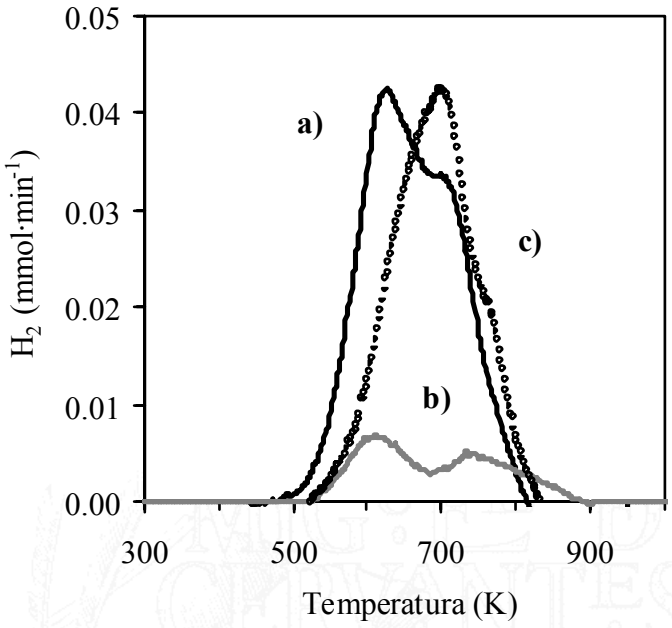


Fig. 3.5. Curvas de H_2-DTP del catalizador Pt/TCA tras los tratamientos ***A*** a 523 K (a), He a 523 K (b) y tratamiento ***B*** (c).

que difunde superficialmente. Estos sitios son modificados en el catalizador monometálico en función del tratamiento térmico en atmósfera de helio.

Como se vio en la Introducción, el anclaje del hidrógeno difundido en los catalizadores de carbón se asocia a los grupos oxigenados del carbón, que constituyen sitios ácidos en los cuales es posible estabilizar las especies de hidrógeno que han sufrido *spillover*. La tela de carbón activado y el catalizador Pt/TCA fueron caracterizados en el Capítulo II. En el apartado 2.3.1 de ese capítulo aparecían las curvas de desorción a temperatura programada, mediante las cuales se determinaba el contenido en grupos oxigenados superficiales del carbón. Los resultados obtenidos al integrar los picos correspondientes a la emisión de CO y CO_2 en función de la temperatura eran 387 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO y 82 $\mu mol \cdot g^{-1}$ de CO_2, respectivamente. Teniendo en cuenta que los

Tabla 3.5. Cantidad de H_2 desorbido del catalizador Pt/TCA tras distintos tratamientos.

Tratamiento	μmoles de H_2 desorbido	átomos de H/ átomos de Pt
A (curva a)	683.6	26.7
(curva b)	130.7	5.1
B (curva c)	596.7	23.3

grupos que descomponen a bajas temperaturas para dar CO_2 proceden de grupos ácidos como los carboxílicos o lactonas, se podría considerar que éstos serían buenos sitios aceptores del hidrógeno de *spillover*. Esta situación, sin embargo, se ve modificada al introducir la carga de platino mediante impregnación con ácido hexacloroplatínico.

Los experimentos de reducción a temperatura programada del catalizador Pt/TCA realizados en el Capítulo II apartado 2.3.2.2.a) indican también que existen dos bandas correspondientes a la reducción de grupos oxigenados del carbón presentes en la tela una vez que se ha depositado el platino. Estos grupos, cuyas temperaturas de reducción son 655 y 965 K, podrían constituir lugares de anclaje para las especies de hidrógeno que difunden por la superficie del catalizador a menor temperatura.

3.3.2.2. Catalizadores bimetálicos. Efecto del contenido en estaño.

Los catalizadores con distinto contenido en óxido de estaño fueron sometidos al proceso de quimisorción según el experimento ***A*** tras reducción a 523 K. Las curvas de desorción de H_2 están representadas en la Figura 3.6 y los experimentos de la muestra monometálica aparece también a efectos comparativos. Se puede observar que las curvas correspondientes a los catalizadores bimetálicos muestran una sola banda centrada en torno a 610 K, mientras que en el catalizador de Pt se obtiene una curva que corresponde a la superposición de dos picos, de los cuales el de baja temperatura aparece a

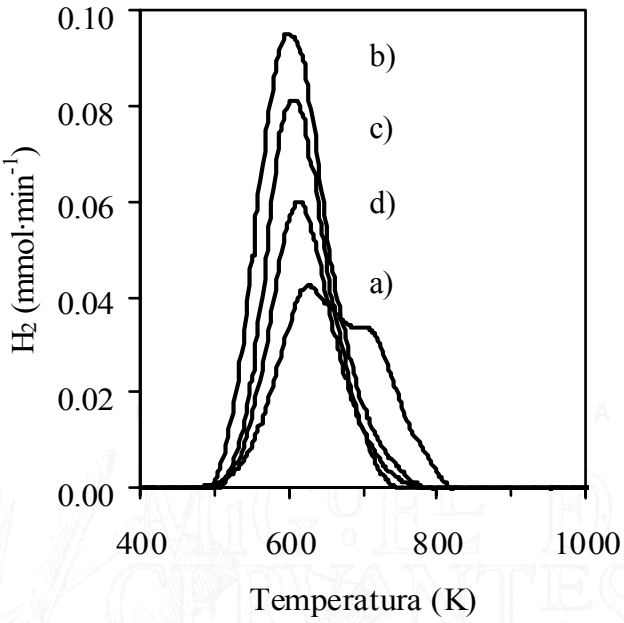


Fig. 3.6. Curvas de H_2-DTP de las muestras Pt/TCA (a), Pt1Sn/TCA (b), Pt6Sn/TCA (c) y Pt12Sn/TCA (d) tras el experimento *A* y reducción a 523 K.

temperaturas muy cercanas al pico de los Pt-Sn. La cantidad de hidrógeno desorbido de los catalizadores aparece en la Tabla 3.6. La cantidad de hidrógeno desorbido de los catalizadores Pt-Sn/TCA disminuye al aumentar el contenido en estaño, a pesar de que siempre es mayor que la cantidad correspondiente al primer pico del catalizador monometálico. Al tener en cuenta la relación entre los átomos de hidrógeno desorbidos y los átomos de Pt presentes en el conjunto del catalizador los resultados de cantidad de *spillover* resultan mucho más llamativos ya que, como se estudió en el apartado de caracterización, los catalizadores que contienen más Pt son los que tienen un mayor contenido en óxido de estaño.

El análisis de XPS revelaba que en los catalizadores reducidos a 523 K, la reducción del estaño sólo había comenzado ligeramente (un 9% de Sn metálico) en el catalizador

Tabla 3.6. Cantidad de H_2 desorbido de los catalizadores Pt/TCA, Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA tras el tratamiento *A*.

Muestra	μmoles de H_2 desorbido	átomos de H/ átomos de Pt
Pt/TCA	683.6	26.7
Pt1Sn/TCA	1107.5	72.0
Pt6Sn/TCA	820.8	33.4
Pt12Sn/TCA	710.0	21.3

BIBLIOTECA VIRTUAL

Pt12Sn/TCA. Por otra parte, el pico correspondiente al Pt $4f_{7/2}$ aparece cercano a 72.0 eV, una energía de ligadura algo superior a la del catalizador monometálico (71.4 eV), pero que indica la presencia de platino metálico. Así pues, se puede considerar que a esta temperatura, 523 K, no se ha producido todavía la aleación entre los metales. El platino se encuentra en estado metálico, pero el estaño aparece como óxido de estaño. De los resultados se puede concluir que la presencia de óxido de estaño en estos catalizadores crea nuevos sitios de anclaje para el hidrógeno de *spillover*, probablemente relacionados con grupos hidroxilo, que son los sitios que estabilizan las especies de hidrógeno que difunden por la superficie de los óxidos metálicos [24].

Sin embargo el SnO_2, a la vez que proporciona estos sitios de anclaje, bloquea algunos de los que posee el carbón activado en su superficie. De los dos conjuntos de sitios de anclaje que se observaron en la tela de carbón activado en el apartado anterior, la presencia de óxido de estaño, suprime aquellos que poseían una mayor energía de desorción.

Los experimentos demuestran que la migración superficial de las especies de hidrógeno se ve desfavorecida al aumentar el contenido en óxido de estaño de los catalizadores. De lo cual se deduce que grandes cantidades de óxido de estaño disminuyen la capacidad del platino para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno.

Así pues, se producen dos fenómenos contrapuestos al introducir óxido de estaño en los catalizadores Pt/TCA. Por un lado se crean nuevos sitios de anclaje para el hidrógeno de *spillover* pero, por otro, el óxido de estaño hace disminuir la capacidad del platino para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno.

3.3.2.3. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de reducción.

Una vez comprobada la eficiencia de los catalizadores con distinto contenido en óxido de estaño y al observar que el catalizador en el que se producía más *spillover* era aquel con un 1% en SnO_2, se estudió el efecto de la temperatura de reducción a la que se sometía el catalizador.

El efecto de la temperatura de reducción en el comportamiento catalítico es uno de los temas que más se han estudiado, y ciertos autores han establecido una relación entre dicha actividad catalítica y los efectos de *spillover* para algunas reacciones. Varios autores han observado que al someter los catalizadores a tratamientos de reducción a alta temperatura (> 773 K), tanto la actividad como los fenómenos de *spillover* disminuyen. Los procesos involucrados en esta desactivación todavía no están del todo claros, pero existen diferentes teorías: 1) la reducción a alta temperatura puede originar una quimisorción de hidrógeno mucho más fuerte [50]; 2) puede causar una pérdida de *spillover* porque se altera la transferencia de carga local desde el soporte al metal en el límite de las partículas [51]; 3) puede producir cambios en la morfología de los cristales de metal; 4) puede afectar a la reducción del soporte de manera que se forme aleación, como por ejemplo con el Al o Ti en el caso de alúmina y titania [52,53].

En el caso de nuestros catalizadores, es conocido que se puede formar aleación entre el Pt y el Sn a partir de 623 K, y se sabe la evolución con la temperatura de la relación superficial de los dos metales entre sí y con respecto al componente mayoritario, el carbono. Así pues, se puede intentar encontrar cuáles son los parámetros que condicionan los fenómenos de *spillover* al someter el catalizador Pt1Sn/TCA a los distintos

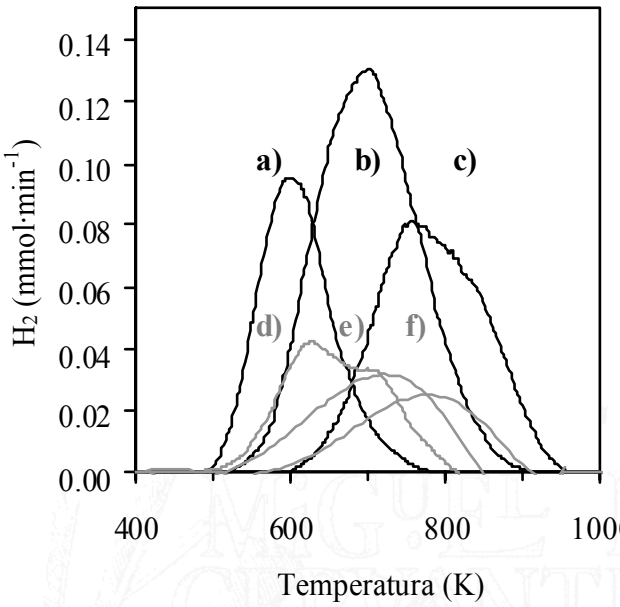


Fig. 3.7. Curvas de H_2-DTP de los catalizadores Pt1Sn/TCA (**a, b, c**) y Pt/TCA (**d, e, f**) tras experimento ***A*** y reducción a 523, 623 y 723 K, respectivamente.

tratamientos de reducción. En la Figura 3.7 se muestran las curvas de H_2-DTP y en la Tabla 3.7 aparecen los valores de cantidad de hidrógeno desorbido de los catalizadores Pt1Sn/TCA y Pt/TCA tras los tratamientos de reducción a las distintas temperaturas (523, 623 y 723 K), una vez enfriados en flujo de H_2 (experimento ***A***). Se puede observar que los picos de desorción de hidrógeno dependen de forma importante de la temperatura de reducción: se produce un ensanchamiento de los picos y el máximo es desplazado a mayores temperaturas al aumentar la temperatura del tratamiento. Esto es indicativo de la creación de nuevos y más efectivos sitios de anclaje para el hidrógeno que difunde por la superficie del soporte.

Tabla 3.7. Cantidad de H_2 desorbido de los catalizadores Pt/TCA, Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA tras el tratamiento *A*.

Muestra	T. red. (K)	μmoles de H_2 desorbido	átomos de H/ átomos de Pt
Pt/TCA	523	683.6	26.7
Pt/TCA	623	590.9	23.1
Pt/TCA	723	466.1	18.2
Pt1Sn/TCA	523	1107.5	72.0
Pt1Sn/TCA	623	2137.3	138.9
Pt1Sn/TCA	723	1426.0	92.7

Se ha demostrado mediante los análisis de XPS que la concentración superficial de átomos de platino no varía tras los distintos tratamientos de reducción y, además, su estado electrónico permanece sin cambios, ya que la energía de ligadura en la región Pt $4f_{7/2}$ es de 72.0 eV en todos los casos. Sin embargo, al aumentar la temperatura del tratamiento de reducción se producen cambios en el estado electrónico del estaño. Hasta 523 K el óxido de estaño de los catalizadores permanece como tal, pero a partir de esa temperatura se produce la reducción de alrededor del 70% del total. Esto posibilita la formación de fases aleadas Pt-Sn, que tienen un comportamiento diferente al del estaño y el platino por separado cuando interaccionan con el hidrógeno. En este sentido, las partículas de aleación se prevé que tengan una menor capacidad para disociar y quimisorber hidrógeno debido al efecto de dilución que ejerce el estaño. A pesar de ello, la cantidad de hidrógeno que difunde no disminuye con la formación de aleación, sino que incluso aumenta y el H_2 desorbe a mayores temperaturas. También es interesante resaltar que la mayor cantidad de H_2 desorbe de la muestra reducida a 623 K, lo que

corresponde a la mayor relación atómica superficial Pt/Sn, según indica el análisis de XPS (Figura 3.3).

Al realizar los mismos experimentos con la muestra monometálica Pt/TCA, se obtienen picos de desorción de hidrógeno muy pequeños. La curva de desorción de H_2 de la muestra Pt/TCA tras el tratamiento a 523 K presenta un perfil distinto al de las demás, ya que en la curva se pueden distinguir dos picos bien diferenciados.

Los resultados obtenidos indican que la presencia de las especies de estaño afecta a los fenómenos de *spillover* en dos sentidos. Por un lado, el óxido de estaño aporta nuevos sitios de anclaje para el hidrógeno que difunde; por otro, la interacción entre las especies metálicas inhibe la quimisorción y disociación de las moléculas de H_2.

3.3.2.4. Catalizadores bimetálicos. Efecto de la temperatura de quimisorción.

Para comparar el efecto de la temperatura de quimisorción se realizaron los experimentos ***A*** y ***B*** con las muestras con distinto contenido en óxido de estaño, reducidas a 523 K. En los experimentos ***A*** se realizó la quimisorción a la temperatura de reducción, 523 K, mientras que en los experimentos B, el proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente. En la Figura 3.8 se pueden observar las curvas de H_2-DTP y en la Tabla 3.8 aparece la cuantificación de los resultados, tras los dos tipos de experimentos. Los picos correspondientes al experimento ***A*** presentan un único máximo, ligeramente desplazado a mayores temperaturas cuanto mayor es el contenido en SnO_2 (603, 612 y 617 K) y la disminución en cuanto a cantidad que ya fue analizada en el apartado 3.3.2.2. Respecto a los picos correspondientes al experimento ***B***, también presentan máximos muy parecidos (625, 635 y 649 K) igualmente desplazados a mayores temperaturas cuanto mayor es el contenido en SnO_2 y ligeramente superiores a los del experimento ***A***. Sin embargo, la cantidad de *spillover* que se produce es siempre menor que la de los experimentos ***A*** (ver Tabla 3.8).

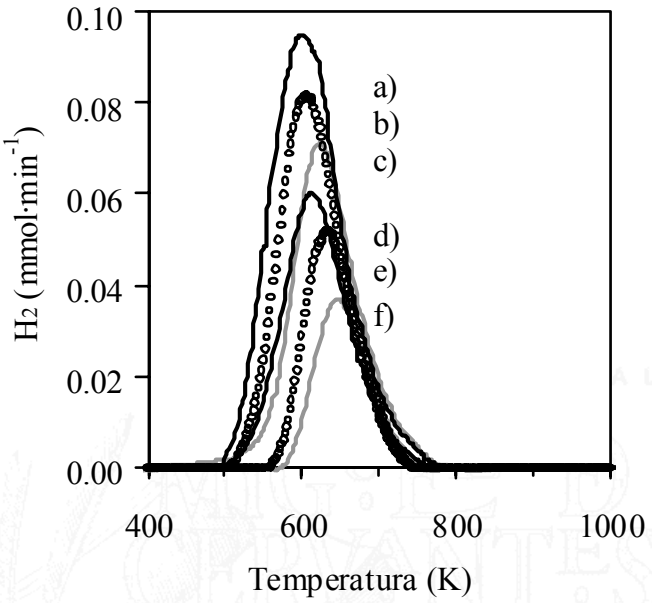


Fig. 3.8. Curvas de H_2-DTP de los catalizadores Pt1Sn/TCA (—), Pt6Sn/TCA (○) y Pt12Sn/TCA (—) reducidos a 523 K tras los tratamientos ***A*** (a, b, c) y ***B*** (d, e, f).

Los resultados indican que la creación de los sitios de anclaje se produce durante el proceso de reducción de los catalizadores. El tratamiento en He que se realiza a la temperatura de reducción en los experimentos del tipo ***B***, consigue estabilizar ligeramente esos sitios, de manera que la temperatura a la que se produce la desorción del hidrógeno desde ellos es algo superior a la de los casos en los que no se lleva a cabo este tratamiento. Una vez que se han formado los sitios de anclaje, el hidrógeno se estabiliza en ellos independientemente de la temperatura a la que se realice la quimisorción. Así, la temperatura de desorción desde esos sitios es la misma en los experimentos ***A***, cuando el H_2 está en contacto con la muestra a las distintas temperaturas, que en los experimentos ***B***, cuando sólo se realiza la quimisorción a temperatura ambiente. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno que difunde por la superficie del soporte sí que varía en función de

Tabla 3.8. Cantidad de H_2 desorbido de los catalizadores Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA reducidos a 523 K tras los tratamientos ***A*** y ***B***.

Muestra	Tratamiento	μmoles de H_2 desorbido	átomos de H/ átomos de Pt
Pt1Sn/TCA	***A***	1107.3	72.0
Pt6Sn/TCA	***A***	820.8	33.4
Pt12Sn/TCA	***A***	710.0	21.3
Pt1Sn/TCA	***B***	739.6	48.1
Pt6Sn/TCA	***B***	426.6	17.3
Pt1Sn/TCA	***B***	304.7	9.1

la temperatura, y en los experimentos del tipo ***A*** el fenómeno de *spillover* tiene lugar en mayor medida. Esto tiene su explicación en la cinética del proceso, cuanto mayor sea la temperatura de quimisorción, mayor será la velocidad de difusión del gas por la superficie hasta los sitios de anclaje y, en el tiempo en el que se produce la quimisorción, más hidrógeno sufrirá el proceso de *spillover*.

Comparando estos resultados con los obtenidos para el catalizador monometálico (Figura 3.5) se aprecia que la creación de los sitios de anclaje a 523 K es distinta para los catalizadores Pt-SnO_2 que para los de platino. En el caso del catalizador monometálico el tratamiento en He es capaz de alterar los sitios de anclaje de manera que las curvas de H_2-DTP son distintas tras los experimentos ***A*** y ***B***.

Del estudio de *spillover* se pueden extraer diversas conclusiones. En primer lugar se observa que la formación de los sitios en los cuales se ancla el hidrógeno de *spillover* se produce durante el proceso de reducción, cuando se alcanza la máxima temperatura. Esos sitios de anclaje presentan unas características mucho más homogéneas en los catalizadores de PtSn/TCA que en el catalizador monometálico, ya que en los catalizadores de PtSn los picos de H_2-DTP son siempre más estrechos y simétricos. La adición del óxido de estaño a los catalizadores de Pt sobre tela de carbón activado da lugar a la creación de nuevos y más efectivos sitos de anclaje para el hidrógeno que

difunde por la superficie del catalizador. Sin embargo, un exceso de SnO_2 (porcentajes del 6 y 12%) provoca una disminución en la capacidad del platino para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno.

Asimismo, la mayor relación Pt/Sn que se consigue a partir de temperaturas de reducción superiores a 523 K, lo que favorece la quimisorción y disociación de las moléculas de H_2. Así, los catalizadores reducidos a 623 K son aquellos en los que los procesos de *spillover* tienen lugar en mayor medida.

BIBLIOTECA VIRTUAL

3.3.3. Hidrogenación de crotonaldehido.

Como ya se vio en el Capítulo II, existen diversos factores que condicionan el efecto promotor del estaño en los catalizadores bimetálicos Pt-Sn, los cuales, en general, mejoran el comportamiento catalítico del platino en una gran variedad de reacciones y, en concreto, afecta muy positivamente a la hidrogenación de aldehidos α,β-insaturados como el crotonaldehido, que es la reacción estudiada en dicho Capítulo. Algunos autores, entre ellos Liberkova [42], sugieren que el factor más determinante en la mejora catalítica es la formación de aleación Pt-Sn, que produce la inhibición de la hidrogenación del doble enlace olefínico y contribuye al aumento de la selectividad hacia la formación del alcohol. Sin embargo, hay otros autores [40,54] que defienden la teoría de que es la interacción entre las especies iónicas de estaño y el aldehído reactivo la que aumenta la polarización del grupo carbonílico y favorece el ataque de los átomos de hidrógeno quimisorbidos en el Pt sobre ese grupo. Así, Marinelli y Claus [55,56] atribuyen el aumento de la selectividad observado en los catalizadores Pt-Sn soportados en SiO_2 a la presencia de especies de estaño oxidado, que activan la hidrogenación del enlace C=O. Asimismo, Margitfalvi y col. [57,58] han postulado que, en los catalizadores de Sn-Pt soportados, la interacción Sn^{n+}-carbonilo es la responsable de la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O. Esta interacción requiere de la formación de sitios Sn^{n+}–

Pt^{-}, es decir especies iónicas Sn^{n+} estabilizadas bien en un sitio metálico o en la interfase metal-soporte.

Las muestras preparadas para el estudio de la oxidación de CO a baja temperatura, al tener contenidos tan distintos en óxido de estaño, nos brindan la posibilidad de profundizar en el conocimiento de los efectos de las especies iónicas de estaño en catalizadores de Pt-Sn soportado, para la reacción de hidrogenación de crotonaldehido.

3.3.3.1. Actividad catalítica.

Se analizó el comportamiento catalítico de las muestras PtxSn/TCA en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en fase vapor. Para evaluar el efecto del contenido en óxido de estaño en la actividad de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de crotonaldehido, se utilizó la temperatura de reducción que era óptima en el estudio con catalizadores con el 1% en SnO_2, trabajado en profundidad en el Capitulo II. Así, se comparan los resultados del comportamiento catalítico tras reducción a 623 K. En la Figura 3.9 se representan los resultados de actividad, en μmol/s y por gramo de Pt, durante el transcurso de la reacción, para los tres catalizadores con los distintos contenidos en óxido de estaño (1, 6 y 12%). En ella se puede observar que los tres catalizadores muestran un comportamiento muy distinto. El catalizador Pt1Sn/TCA presenta unos valores de actividad mucho mayores (entre 34 y 13 veces mayor a los 100 min. de reacción) durante todo el transcurso de la reacción, que los catalizadores Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA. En cuanto a la desactivación, el catalizador con el 1% en óxido de estaño sufre un importante proceso de desactivación, mayor en los primeros minutos, pero que continúa durante todo el transcurso de la reacción. De tal manera que entre los 20 min. y los 200 min. de reacción el catalizador Pt1Sn/TCA sufre una pérdida de actividad del 33%. Sin embargo la actividad de los catalizadores con el 6 y 12% en SnO_2 se mantiene muy baja, pero constante durante todo el transcurso de la reacción.

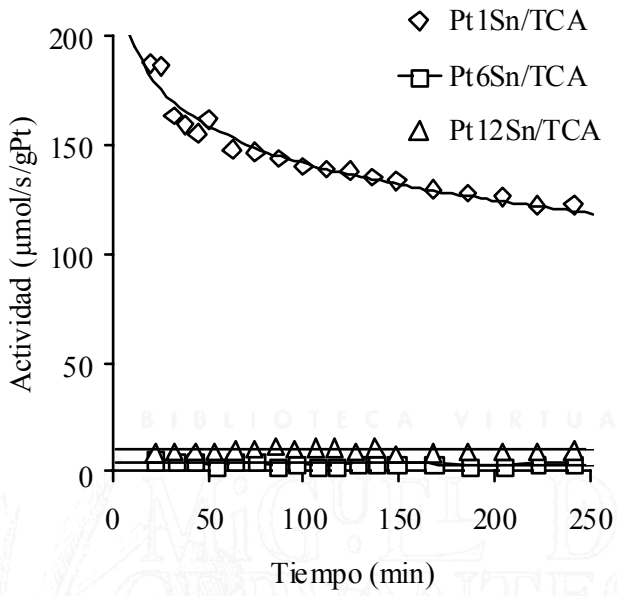


Fig. 3.9. Actividad de las muestras Pt1Sn/TCA (◇) , Pt6Sn/TCA (□) y Pt12Sn/TCA (Δ) reducidas a 623 K.

Según los resultados obtenidos mediante la caracterización por XPS, reflejados en la Figura 3.3, la relación superficial Pt/Sn, es máxima para la muestra Pt1Sn/TCA (0.094), mientras que para los catalizadores Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA la relación superficial es bastante menor (0.048 y 0.045, respectivamente). A esta temperatura de reducción, 623 K, se ha determinado que los dos metales presentes en los catalizadores se encuentran reducidos, y existe la posibilidad de que se forme aleación. Este es uno de los motivos a los que se atribuye la elevada actividad de la muestra Pt1Sn/TCA al ser comparada a la temperatura de reducción de 523 K. Asimismo, en el estudio realizado con los catalizadores con 1% en SnO_2 llevado a cabo en el Capítulo II, se observó que una vez existía la posibilidad de aleación en los catalizadores, el elemento determinante de la actividad catalítica era la relación superficial Pt/Sn. Los resultados obtenidos ahora

corroboran esta teoría, ya que los datos de actividad mantienen una correlación con los de relación atómica superficial Pt/Sn determinada por XPS.

Así pues, los resultados obtenidos apuntan a que la actividad catalítica, una vez que la temperatura de reducción es lo suficientemente alta para que se forme la aleación Pt-Sn, está íntimamente relacionada con la relación atómica superficial Pt/Sn.

Coloma y col. estudiaron el comportamiento catalítico de catalizadores Pt-Sn soportado sobre negros de carbón pregrafitizado con distintas contenido en estaño, de manera que la relación superficial Pt/Sn llegaba hasta 2.44. Determinaron que la actividad de dichos catalizadores dependía de la relación Pt/Sn, aumentando con la cantidad de estaño, hasta alcanzar un máximo a 1.2, después de la cual decaía [40]. Sus resultados están en consonancia con los obtenidos en nuestros experimentos: para altos contenidos en óxido de estaño los resultados de actividad catalítica no son tan buenos como los obtenidos para valores de relación superficial Pt/Sn cercanos a 1 (0.94).

Los valores indican que una elevada cantidad de óxido de estaño no resulta eficaz para la reacción de hidrogenación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos para catalizadores de Pt soportados sobre SnO_2, en los cuales los valores de actividad rondaban los 15-16 $\mu mol \cdot s^{-1} \cdot gPt^{-1}$ [42].

3.3.3.2. Selectividad.

El siguiente estudio se centra en la selectividad de los catalizadores hacia la hidrogenación del enlace carbonílico del crotonaldehido para dar el alcohol crotílico, que es el producto cuya formación está desfavorecida termodinámicamente y que tiene un mayor valor añadido. En la Figura 3.10 se representan los porcentajes de selectividad hacia el alcohol crotílico obtenidos durante el transcurso de la reacción para los catalizadores Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, reducidos a 623 K. En la Figura se puede apreciar que el catalizador con el 1% de SnO_2 presenta un comportamiento muy distinto al de los otros dos. En este catalizador se produce un aumento progresivo de la selectividad hacia el alcohol crotílico, que coincide con el descenso observado

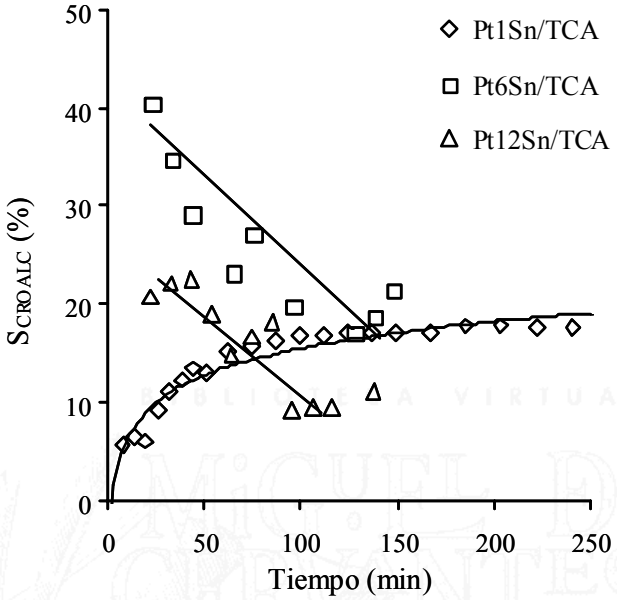


Fig. 3.9. Selectividad de las muestras Pt1Sn/TCA (◊), Pt6Sn/TCA (□) y Pt12Sn/TCA (Δ) reducidas a 623 K.

previamente en la actividad. Sin embargo, mientras la pérdida de actividad continúa durante todo el transcurso de la reacción, la selectividad alcanza un máximo en torno al 17.5%, que se mantiene constante a partir de los 120 min. en adelante. Este comportamiento de los catalizadores Pt-Sn en el que se necesita un tiempo de inducción para la construcción de los sitios activos responsables de la formación del alcohol insaturado, ha sido observado anteriormente por Margitfalvi y col. [58]. Los otros dos catalizadores presentan perfiles de selectividad muy distintos. Al principio de la reacción los valores son más altos, y según va trascurriendo el tiempo se pierde selectividad muy rápidamente. Las pendientes de pérdida de selectividad con el tiempo son muy pronunciadas y semejantes para los dos catalizadores. Los resultados apuntan a que se alcanzaría la selectividad cero a los 200 y 260 min. de reacción para los catalizadores Pt12Sn/TCA y Pt6Sn/TCA, respectivamente.

Las diferencias se atribuyen a la variación en la relación superficial de Sn y SnO_2 con el Pt. Existe una relación superficial Pt/Sn óptima cercana al 1 (0.94) en la cual la actividad catalítica es máxima y la selectividad, tras un periodo de aumento se estabiliza y permanece constante. Sin embargo, cuando la cantidad de óxido de estaño superficial es mayor, se generan catalizadores mucho menos activos, que en principio son más selectivos, pero que sufren rápidos procesos de desactivación.

En cuanto a la selectividad, estos resultados también corroboran los datos obtenidos por Coloma y col. [40], que indicaban que la selectividad hacia el alcohol crotílico aumentaba directamente con el contenido en estaño. Así, se comprueba que la presencia de SnO_2 en la selectividad de catalizadores de Pt soportados hacia el alcohol crotílico es muy positiva, incluso en grandes cantidades, a tiempos de reacción cortos.

Al representar la selectividad de los catalizadores con respecto al grado de conversión es como mejor se aprecian las significativas diferencias entre el catalizador con el 1% en óxido de estaño y aquellos con mayor contenido. Los datos de selectividad hacia el alcohol crotílico frente al grado de conversión para los tres catalizadores aparecen en la Figura 3.11. El catalizador Pt1Sn/TCA presenta porcentajes de selectividad del 5% para conversiones del 8% y va aumentando hasta estabilizarse en torno al 17%, para valores de conversión entre el 4.3 y 5.7%. Los otros catalizadores, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, presentan grados de conversión extremadamente pequeños y selectividades que caen en picado al aumentar ligeramente la conversión.

Los resultados del comportamiento catalítico de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA indican que existe una significativa relación entre la actividad y la relación superficial Pt/Sn, que presenta un máximo a valores cercanos a 1. Respecto a la selectividad hacia el alcohol crotílico, se ha observado que los valores aumentan con el porcentaje de estaño incluso para grandes cantidades. Para encontrar una explicación a los resultados encontrados hay que considerar los efectos que inducen el Sn y SnO_2 en los catalizadores de Pt soportado. Por un lado se produce un efecto electrónico de

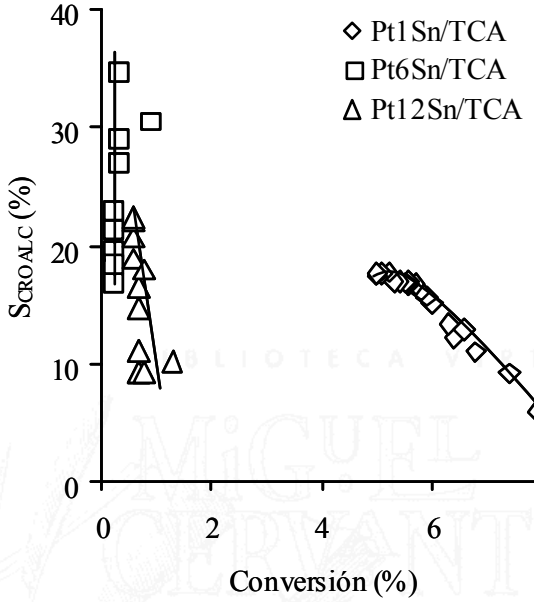


Fig. 3.10. Selectividad frente a conversión de las muestras Pt1Sn/TCA (◇) , Pt6Sn/TCA (□) y Pt12Sn/TCA (Δ) reducidas a 623 K.

trasferencia electrónica desde el Sn, que es más electropositivo, hacia el Pt, de manera que se favorece el ataque del enlace C=O frente al del C=C. Por otro lado, la interacción entre las especies iónicas de estaño y el crotonaldehido aumenta la polarización del grupo carbonílico y favorece el ataque de los átomos de hidrógeno sobre ese grupo. Asimismo, el estaño en principio rompe los agregados de platino, pero como tiene una mucho menor energía superficial que la del Pt, tiende a migrar hacia la superficie de los agregados Pt-Sn y puede llegar a cubrir la superficie del Pt. Por último el platino y el estaño pueden formar aleaciones que tienen un comportamiento distinto al de las especies por separado.

De los resultados obtenidos se pueden deducir cómo afecta la combinación de los cuatro factores a la reacción de hidrogenación de crotonaldehido en los catalizadores preparados. Al estudiar las temperaturas de reducción se observa que a partir de 623 K,

cuando existe la posibilidad de formación de aleación, es cuando la actividad catalítica es más elevada. Para una misma temperatura de reducción, las muestras con mayor contenido en estaño presentan menores valores de actividad, probablemente debido a que la gran cantidad de óxido de estaño migra hacia la superficie, bloqueando los sitios activos para la reacción. Sin embargo, los datos de selectividad a bajos tiempos de reacción son mejores para los catalizadores con alto contenido en óxido de estaño que los del Pt1Sn/TCA, ya que la interacción con las especies iónicas de estaño favorece mucho la hidrogenación del enlace olefínico, frente al carbonílico.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

3.3.4. Oxidación de CO.

El objeto de este estudio consiste en evaluar la eficacia del soporte, la tela de carbón activado, para soportar catalizadores Pt-Sn y Pt-SnO_2 capaces de llevar a cabo la reacción de oxidación de CO a baja temperatura.

3.3.4.1. Influencia de la temperatura de reducción.

Para estudiar las variables que influyen en la reacción de oxidación de CO se han obtenido las curvas de *light-off*. Este tipo de curvas muestran el porcentaje de conversión de CO en función de la temperatura a la que la mezcla de reacción pasa por el lecho catalítico, la cual se hace aumentar de forma lineal. En la Figura 3.12 se representan las curvas de *light-off* obtenidas con el catalizador bimetálico, Pt1Sn/TCA, tras ser sometido a los procesos de reducción a 523, 623 y 723 K, y también se ha representado el experimento llevado a cabo con el catalizador monometálico Pt/TCA reducido a 623 K.

En primer lugar se puede apreciar en la Figura el efecto positivo que tiene el óxido de estaño en los catalizadores soportados sobre telas de carbón activado, ya que la temperatura de *light-off* (a la que la conversión de CO es del 50%) disminuye desde 553

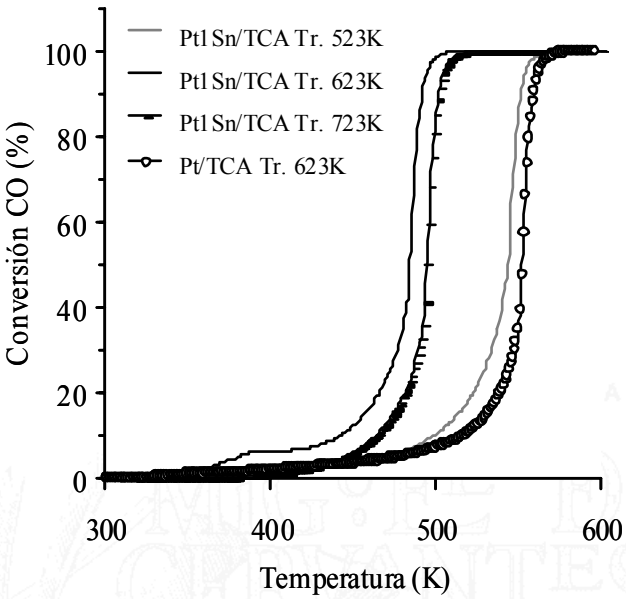


Fig. 3.12. Curvas de *light-off* del catalizador Pt1Sn/TCA, tras reducción a 523, 623 y 723 K.

K (en el catalizador monometálico) hasta 485 K en el Pt1Sn/TCA. Eso supone una variación, 68 K, realmente significativa, antes de haber llevado a cabo ninguna optimización del proceso. Este comportamiento ha sido observado con anterioridad por diversos autores como Ross [59] en catalizadores soportados sobre alúmina y Margitfalvi [10] sobre sílice, que encontraron valores unos 50 K más bajos para los catalizadores Pt-Sn que en los monometálicos de Pt. Ross explica el descenso en la energía de adsorción de CO en el Pt modificado con Sn en base a un efecto electrónico por la interacción metal-metal entre ellos, que resulta en una bajada y estrechamiento de los estados *d* del Pt, de manera que el solapamiento con los orbitales $2\pi^*$ de las moléculas de CO adsorbido y, por tanto, la energía de adsorción de CO, se reduce. Estas suposiciones fueron confirmadas por los cálculos del grupo de Norskov [60], que demostraron la buena correlación entre la posición de la banda *d* y la energía de adsorción de CO.

Al estudiar el desplazamiento de las curvas en función de la temperatura de reducción para las muestras bimetálicas, se observa una diferencia muy grande entre la que ha sido reducida a baja temperatura, 523 K, y aquellas sometidas a proceso de reducción a mayores temperaturas, 623 y 723 K. Estos resultados recuerdan a los obtenidos al estudiar la actividad catalítica de las mismas muestras en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido, Capítulo II. Un resumen de los datos que se analizaban en el Capítulo II aparece en la siguiente tabla:

Tabla 3.9. Análisis de las regiones Pt $4f_{7/2}$ y Sn $3d_{5/2}$ de XPS de la muestra Pt1Sn/TCA fresca y tras reducción a 523, 623 y 723 K. Relaciones atómicas superficiales determinadas por XPS del Pt/Sn y estaño reducido/estaño oxidado.

	Energía de Ligadura (eV)		**Relación Atómica**	
Muestra	**Pt $4f_{7/2}$**	**Sn $3d_{5/2}$**	**Pt/Sn**	**Sn(red)/Sn (ox)**
Pt1Sn/TCA fresca	72.5	487.4	9.15×10^{-3}	0
Pt1Sn/TCA Tred. 523 K	72.0	487.3	3.25×10^{-3}	0
Pt1Sn/TCA Tred. 623 K	72.0	486.5, 487.9	9.37×10^{-3}	2.347
Pt1Sn/TCA Tred. 723 K	71.9	486.3, 487.5	4.54×10^{-3}	1.980

Como ya se vio anteriormente, el platino comienza a reducirse a partir de 523 K; en la Tabla se puede apreciar el desplazamiento de la energía de ligadura desde 72.5 hasta 72.0 eV. El óxido de estaño, en cambio, es reducido en el catalizador Pt1Sn/TCA al elevar la temperatura del tratamiento de reducción a 623 K, como indica el desplazamiento de la banda Sn $3d_{5/2}$ de 487.4 a 486.5 eV. De manera que a partir de 623 K se pueden encontrar los dos metales en estado de oxidación cero y existe la posibilidad de que formen aleación.

La formación de aleación explicaría las diferencias entre los valores de *light-off*, de la muestra reducida a 523 K y las otras reducidas a 623 y 723 K. El efecto de la aleación en el aumento de la actividad es una de las teorías que defienden diversos autores como ya se vio en la introducción [19,10]

El hecho de que el catalizador reducido a 623 K sea el que presenta la menor temperatura de *light-off* se debe a que la presencia de aleación Pt-Sn activa la oxidación de la molécula de CO, y a que, entre las muestras con presencia de aleación, es aquella en la que la relación Pt/Sn es la mayor. En el Capítulo II también se observó que la relación atómica superficial Pt/Sn está directamente relacionada con la actividad de los catalizadores, de manera que se obtienen los mejores valores para las mayores relaciones atómicas Pt/Sn.

3.3.4.2. Influencia del contenido en SnO_2.

Es evidente que el contenido en óxido de estaño y la relación atómica entre los dos metales juegan un importante papel en la actividad catalítica. Así, se ha estudiado el efecto del contenido en óxido de estaño en las muestras Pt1Sn/TCA con un 1%, Pt6Sn/TCA con un 6% y Pt12Sn/TCA con un 12% en SnO_2, reducidas a 623 K. Se eligió esta temperatura ya que el estudio anterior demostró que a 623 K ya había posibilidad de aleación y las muestras eran más efectivas en la oxidación de CO. Las curvas de *light-off* de los tres catalizadores aparecen en la Figura 3.13 y las temperaturas a las que se produce el 50% de la conversión aparecen reflejadas en la Tabla 3.10. En ella se observa que el catalizador con sólo un 1% de óxido de estaño es capaz de llevar a cabo la oxidación del CO (en las condiciones estudiadas) a la menor temperatura. Las diferencias que se observan entre los valores de *light-off* son muy significativas. Según el razonamiento que se siguió en el estudio de las temperaturas de reducción, lo primero que cabe preguntarse es "¿y qué relación Pt/Sn tienen los catalizadores con 6 y 12 % en SnO_2 a 623 K?, ¿están relacionados los altos valores de *light-off* con bajos Pt/Sn? "

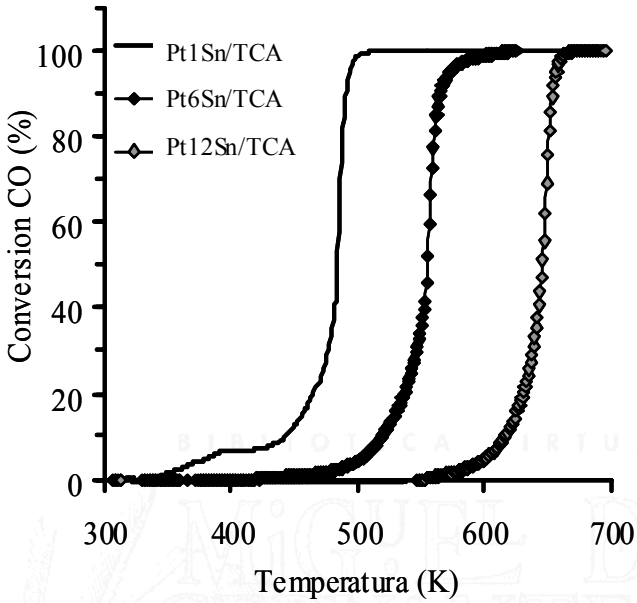


Fig. 3.13. Curvas de *light-off* de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA tras reducción a 623 K.

Tabla 3.10. Temperaturas de *light-off* de las muestras Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA tras reducción a 623 K.

Muestras reducidas a 623 K	**Pt1Sn/TCA**	**Pt6Sn/TCA**	**Pt12Sn/TCA**
Tª. 50 % conversión de CO	485 K	557 K	648 K

En la Tabla 3.11 se presentan los datos que estaban representados en la Figura 3.3, la relación atómica superficial Pt/Sn determinada por XPS en los catalizadores con distinto contenido en óxido de estaño.

Como se puede observar, efectivamente la muestra Pt1Sn/TCA reducida a 623 K es la que presenta una mayor relación Pt/Sn. Sin embargo, las diferencias en los valores de la relación no son tan importantes como para que se les puedan atribuir las enormes diferencias en las curvas de *light-off*. Este comportamiento ha sido observado con

Tabla 3.11. Relación atómica superficial Pt/Sn de los catalizadores Pt1Sn/TCA, Pt6Sn/TCA y Pt12Sn/TCA, a las distintas temperaturas de reducción.

		Relación Pt/Sn		
Muestras	**Fresco**	**Tred. 523 K**	**Tred. 623 K**	**Tred. 723 K**
Pt1Sn/TCA	9.15E-03	3.25E-02	9.37E-02	4.54E-02
Pt6Sn/TCA	2.21E-03	6.02E-03	4.80E-02	6.27E-02
Pt12Sn/TCA	1.21E-02	9.51E-03	4.50E-02	5.55E-02

antelación por diversos autores. Por ejemplo, Akin [61] estudió la conversión de CO en catalizadores de 1% Pt con un 6 ó 12 % de SnO_2 soportado sobre alúmina, y encontró que para una temperatura dada (423 K) la actividad del catalizador con 12% de SnO_2 era de la mitad que la del 6%.

Sin embargo, los catalizadores de Pt que han sido sólo soportados en el óxido de estaño tienen un comportamiento catalítico mucho mejor. Estudios comparativos entre catalizadores de Pt soportado en SnO_2 y catalizadores soportados en óxido de estaño y otros materiales como α-Al_2O_3, SiO_2 y cordierita, en las mismas condiciones de reacción, reflejan que los que utilizan el óxido de estaño exclusivamente presentan valores de actividad muy superiores a los demás [11]. Parece pues, que el hecho de que el SnO_2 se soporte sobre algún material para favorecer el abaratamiento del proceso y la recuperación y regeneración de los catalizadores tiene un efecto negativo en su comportamiento, ya que las fases soportadas de óxido de estaño no tienen la misma estabilidad que la del material puro. Akin y col. [61] estudiaron el efecto de soportes con distinta inercia (SiO_2, α-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3), para catalizadores de Pt con distintos contenidos en SnO_2 (4-12%). Los resultados indicaron que la actividad aumentaba directamente con el grado de interacción soporte-óxido metálico. Asimismo, Hoflund [62] estudió el uso de promotores de Fe que incrementaban la interacción entre la capa catalíticamente activa de Pt/SnO_x y el soporte de sílice, de manera que se impedía la aglomeración del óxido de estaño.

Los resultados obtenidos con nuestros catalizadores también indican que la presencia de un exceso de SnO_2, que se encuentra en estado amorfo soportado sobre las TCA, provoca una pérdida de actividad debido a que las especies de Sn o SnO_x migran hacia la superficie y llegan a cubrir los sitios activos para la reacción de oxidación de CO, que estarían formados por la aleación PtSn, y a que bloquea la superficie del Pt que ha quedado disponible tras la reducción, inhibiendo la quimisorción de CO [18].

3.4. Conclusiones.

Se han preparado catalizadores de Pt con diferentes contenidos en óxido de estaño (hasta el 12% de SnO_2) soportados sobre tela de carbón activado, con el objeto de evaluar su eficacia en la reacción de oxidación de CO a baja temperatura. Las muestras fueron caracterizadas mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, reducción y desorción a temperatura programada y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Asimismo, se profundizó en el conocimiento del sistema catalítico mediante el estudio de los procesos de *spillover* de hidrógeno, y se probaron las muestras en la reacción test de hidrogenación de crotonaldehido. Los resultados obtenidos permiten concluir que:

• Es posible dispersar muy bien óxido de estaño sobre un soporte que le confiere unas características texturales excepcionales, de manera que el Pt se encuentra soportado sobre óxido de estaño con un área BET de 1000-1100 $m^2 \cdot g^{-1}$.

• Estudio de *spillover*:

- La cantidad de hidrógeno que sufre el proceso de *spillover* depende de la temperatura de quimisorción, que condiciona la cinética y por tanto la velocidad de difusión del hidrógeno de *spillover*.

- La formación de los sitios en los cuales se ancla el hidrógeno de *spillover* se produce durante el proceso de reducción.
- Esos sitios de anclaje presentan unas características mucho más homogéneas en los catalizadores de PtSn/TCA que en el catalizador monometálico. Probablemente los sitios de anclaje en los catalizadores bimetálicos estén relacionados con los grupos hidroxilo del óxido, mientras que en el catalizador Pt/TCA se relacionan con los grupos oxigenados superficiales del carbón.
- Así pues, la adición del óxido de estaño a los catalizadores de Pt sobre tela de carbón activado da lugar a la creación de nuevos y más efectivos sitos de anclaje para el hidrógeno que difunde por la superficie del catalizador.
- Sin embargo, un exceso de SnO_2 (porcentajes del 6 y 12%) provoca una disminución en la capacidad del platino para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno debido a efectos tanto geométricos como electrónicos.
- La mayor relación Pt/Sn favorece la quimisorción y disociación de las moléculas de H_2. Así, los catalizadores reducidos a 623 K y con 1% en SnO_2 son aquellos en los que los procesos de *spillover* tienen lugar en mayor medida.

• Hidrogenación de crotonaldehido.

- A temperaturas de reducción superiores a 523 K, cuando existe la posibilidad de que se forme aleación Pt-Sn, aumentan los valores de actividad catalítica.
- Para una misma temperatura de reducción, las muestras con mayor contenido en óxido de estaño presentan menores valores de actividad, probablemente debido a que parte del óxido de estaño migra hacia la superficie bloqueando los sitios activos para la reacción.
- Sin embargo, los datos de selectividad a bajos tiempos de reacción son mejores para los catalizadores con alto contenido en óxido de estaño, ya que la interacción con las especies iónicas de estaño favorece la hidrogenación del enlace olefínico frente al carbonílico.

• Oxidación de CO.

- La presencia de aleación Pt-Sn activa la oxidación de la molécula de CO y, entre las muestras en las que es probable la formación de aleación, la mejor es aquella en la que la relación Pt/Sn es mayor.
- Grandes cantidades de óxido de estaño inhiben la actividad de los catalizadores, probablemente debido a que parte del óxido de estaño migra hacia la superficie bloqueando los sitios activos para la reacción.

En definitiva, es posible preparar catalizadores de Pt sobre óxido de estaño muy bien disperso, y con una elevada superficie específica, de manera que se consigue Pt/SnO_2 soportado lo que le confiere unas propiedades texturales muy útiles para determinadas aplicaciones.

En estos catalizadores el óxido de estaño amorfo soportado sobre tela de carbón activado no tiene la misma estabilidad que la del material puro y así, cuando el SnO_2 se encuentra en grandes cantidades, tiene una gran facilidad para migrar y bloquear los sitios activos del Pt. Sin embargo, cuando la relación superficial Pt/Sn es cercana a 1 los catalizadores presentan comportamientos catalíticos muy eficaces en las reacciones estudiadas de hidrogenación de crotonaldehido y de oxidación de CO, y comparables con los de otros catalizadores que no han sido soportados, o cuyos soportes no presentan las mismas facilidades de manejo que las telas de carbón activado.

3.5. Bibliografía.

1 M. Brown, A. Green, US Patent 3,088,919.

2 A. Cohn, US Patent 3,216,783 (9 Noviembre 1965).

3 G. Ertl, Adv. Catal. 37 (1990) 231.

4 D.S. Stark, A. Crocker, G.J. Steward J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16, 158.

5 D.S. Stark, M. Harris, J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16, 492.

6 M. Haruta, T. Kobayashi, N. Yamad: Chem. Lett., 405, (1987).

7 D. Cunningham, S. Tsubota, N. Kamijo, M. Haruta: Res. Chem. Interm., 19, 1 (1993).

8 P.A. Sermon, V.A. Self y E.P.S. Barret, J. Mol. Catal., 1991, 65, 377.

9 L.S. Sun, S.Y. Li y B.L. Li, React. Kinet. Catal. Lett., 1997, 62, 151.

10 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, E. Tfirst, S. Gobölös y K. Lázár. J. Catal 196, 200-204 (2000).

11 M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Hüttner, S. Hackenberg, H.A. Gesteigner y R.J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 1123-1131.

12 E.M.Crabb, R.Marshall y D. Thompsett. J. Electrochemical Society, 147 (12) 4440-4447 (2000).

13 A. Erhan Aksoylu, M. Madalena A. Freitas, J.L. Figueiredo, Catalysis Today 62 (2000) 337-346.

14 G.C. Bond, L.R. Molloy y M.J. Fuller. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 796 (1975).

15 M. Sheintuch, J. Schmidt, Y. Lechtman y G. Yahav, Appl. Catal. 49, 55 (1989).

16 A. Boulahouache, G. Kons, H.G. Lintz y P. Schulz. Appl. Catal. A, 91, 115-123 (1992).

17 K. Grass y H.G. Linz. J.Catal. 172, 446 (1997).

18 S. Gardner, G.B. Hoflund, M.R. Davidson y D.R. Schryer. J. Catal. 115, 132 (1989).

19 D.R. Schryer, B.T. Upchurch, B.D. Sidney, K.G. Brown, G.B. Hoflund, R.K. Herz. J. Catal. 1991, 130, 314.

20 V.V. Gorodetskii, A.V. Matveev, Studies in Surface Science and Catálisis 138. pg. 85. A. Guerrero-Ruiz y I. Rodríguez-Ramos (Editores) 2001 Publicado por Elsevier Science B.V.

21 W.C.Conner, G.M.Panjok, S.J. Teichner, Adv. Catal. 1986, 34, 1-74.

22 U.Roland, T. Braunschweig, F. Roessner. J. Molec. Cat. A: Chemical 127 (1997) 61-84.

23 D.H.Olander, M.Baloock, J.Catl. 1979, 60, 41-56.

24 S.T. Srinivas y P. Kanta Rao, J. Catal 148, 470-477 (1994).

25 R. Kramer, M. Andre, J.Catal. 1979, 58, 287-295.

26 P.A. Sermón, G.C.Bond, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976, 72, 730-744.

27 H. Hattori, Studies in Surface Science and Catálisis 138. pg. 3. A. Guerrero-Ruiz y I. Rodríguez-Ramos (Editores) 2001 Publicado por Elsevier Science B.V.

28 R.L.Martins, M.M.V.M.Souza, D.A.G.Aranda y M.Schmal. Studies in Surface Science and Catálisis 138. pg. 77. A. Guerrero-Ruiz and I. Rodríguez-Ramos (Editores) 2001 Publicado por Elsevier Science B.V.

29 J.A.Altham y G.Webb, J.Catal. 18, 133 (1970).

30 G.Webb y J.I.Macnab, J. Catal. 26, 226 (1972).

31 J.T. Miller, B.L. Meyer, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp y D.C. Koningsberger. J. Catal. 143, 395-408 (1993).

32 A.L.D. Ramos, D.A.G.Aranda y M.Schmal. Studies in Surface Science and Catálisis 138. pg. 291. A. Guerrero-Ruiz and I. Rodríguez-Ramos (Editores) 2001 Publicado por Elsevier Science B.V.

33 D. Martín, D.Duprez, Stud. Surf. Sci. Catal. 1993, 77, 201-206.

34 P.Antonucci, N.V.Truong, N.Giordano y R.Maggiore. J. Catal. 75, 140 (1982)

35 S. Ceckiewicz, B. Delmon. J. Catal. 108, 294 (1987)

36 D. Maret, G.M.Panjok, S.J. Teichner, en: G.M.Panjok, S.J. Teichner, J.E.Germain (Eds.), Stud. In Surf. Sci, and Catal. 17, Spillover of Adsorbed Species, Elsevier, Amsterdam, 215 (1983).

37 S. Ohgoshi, I.Nakamura, Y. Wakushima, en: T.Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai (Eds.), Stud. In Surf. Sci, and Catal. 77, New Aspects of Spillover Effect in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 289 (1993).

38 P. Mäki-Arvela, L.P. Tiainen, A.K. Neyestanaki, R. Sjöholm, T.K. Rantakylä, E. Llaine, T.Salmi, D.Y. Murzin. Appl. Cat. A: General 237 (2002) 181-200.

39 H.E. Van Dam y H. Van Bekkum, J. Catal. 131 (1991) 335-349.

40 F. Coloma, A. Sepulveda Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez Reinoso, Appl. Catal. A: Gen., 148 (1996) 63.

41 D. Briggs y M.P.Seah en Practical Surface Analysis. Ed. John Willey and Sons. Vol. 1. 2ª edición. 1993.

42 K.Liberkova, R. Touroude. J. Molecular Catalysis A: Chemical 180 (2002) 221-230.

43 T. Shishido, H. Hattori, Appl. Cat. A: General 146 (1996) 157-164.

44 M. Arai, M. Fukushima, Y. Nishiyama. Appl. Surface Science 99 (1996) 145-150.

45 K. Fujimoto, Stud. Surf. Sci. Catal. 77 (1993) 9.

46 S. J. Teichner, Stud. Surf. Sci. Catal. 77 (1993) 27.

47 J.C. Kuriacose, Ind. J. Chem. 5 (1967) 646.

48 P. Ferreira-Aparicio, A Guerrero-Ruiz y I. Rodríguez-Ramos, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(19) (1997) 3563.

49 A.J. Robell, E.V. Ballou, M. Boudart, J.Phys.Chem. 1964, 68, 2748-2753.

50 P.G. Menon y G.F.Froment, J. Catal. 59, 138 (1979).

51 R. Kramer y M.Fischbacher, J. Mol. Catal. 51, 247 (1989).

52 K. Kunimori, Y. Ikeda, Soma y T. Uchijima, J. Catal. 79, 185 (1983).

53 K. Kumimori, T. Uchijima, en "Spillover of Adsorbed Species" (G.M. Panjok, S.J. Teichner, y J.E.Germain, Eds), Studies in Surface Science and Catálisis, Vol. 17, p. 197. Elsevier, Amsterdam, 1983.

54 G.Neri, C.Milone, S.Galvano, A.P.J. Pipers, J. Schwank. App. Catal. A: General 227 (2002) 105-115.

55 T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming, V. Ponec, J. Catal. 156 (1995) 31.

56 P. Claus, Top. Catal. 5 (1998) 51.

57 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, A. Tompos. Appl. Catal. A: General 5966 (2002) 1-15.

58 J.L. Margitfalvi, A.Tompos, I.Kolosova y J. Valyon. J. Catal. 174, 246 (1998).

59 P.N.Ross, J.Vac.Sci.Technol. A, 1992, 10, 2543.

60 B.Hammer y J.K.Norskov, en Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films, NATO ASI Series E-Vol. 331, ed.R.L.Lambert y G.Pacchioni, Kluwer, Dordrecht, 1997, p.285.

61 A. N. Akin, Gözdem Kilaz, A. Inci Isli, Z. Ilsen Önsan. Chemical Engineering Science 56 (2001) 881-888.

62 G.B.Hoflund, B.T.Upchurch, E.J.Kielin y D.R.Schryer. Catal. Letters 31 (1995) 133-141.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

4.- Catalizadores Pt/TiO_2 y $PtSn/TiO_2$.

4. Catalizadores Pt/TiO_2 y $PtSn/TiO_2$.

4.1. Introducción. 123
4.2. Experimental. 126
4.3. Resultados y discusión. 127
4.3.1. Caracterización por TEM. 127
4.3.2. Caracterización por XPS. 131
4.3.3. Hidrogenación de tolueno. 137
4.3.4. Hidrogenación de crotonaldehido. 139
4.4. Conclusiones. 148
4.5. Bibliografía. 149

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

4.1. Introducción.

El primer estudio sobre la modificación de las propiedades catalíticas de un metal por el soporte sobre el que se encuentra disperso fue llevado a cabo por Schwab y Schultes en el año 1930 [1]. Sus trabajos han dado lugar a una intensa investigación, que trata de encontrar tanto una explicación científica como nuevas aplicaciones catalíticas. Los primeros trabajos relacionados con efectos del soporte en catalizadores heterogéneos fueron revisados por Solymosi [2] y Schwab [3]. Por aquel entonces, a finales de los años setenta, Tauster y col. [4,5] descubrieron que, al utilizar como soportes óxidos parcialmente reducibles tales como el TiO_2, se podía modificar la quimisorción de H_2 y CO en metales de los grupos 8, 9 y 10, tras reducción a alta temperatura (sobre 773 K). El término "strong metal-support interaction" (SMSI) se introdujo para definir este efecto. Además se ha demostrado que esta interacción puede modificar la actividad y selectividad de los metales nobles en diferentes reacciones, tales como aquellas en las que intervengan moléculas que contengan enlaces carbonílicos.

Vannice y colaboradores [6] demostraron que la actividad de un catalizador Pd/TiO_2 en el estado de SMSI en la metanación de CO era mucho mayor que la de paladio soportado en sílice, alúmina o sílice-alúmina, y esa misma mejora en la actividad se observó también en catalizadores de Pt. También comprobaron que el grado de recubrimiento de CO sobre la superficie de los catalizadores en condiciones de reacción era muy pequeño para el Pt/TiO_2 en el estado SMSI, a pesar de su elevada actividad [7]. Este efecto fue atribuido en aquel momento a un debilitamiento del enlace metal-CO.

Las investigaciones llevadas a cabo durante los últimos años han dado lugar a una serie de explicaciones para este comportamiento. Szabó y Solymosi propusieron un efecto electrónico del óxido de titanio sobre el níquel [8]. Más recientemente, también Horsey [9] y Tauster [10] asumieron que existía una transferencia electrónica del soporte al metal para explicar el fenómeno SMSI. Herrmann [11] llegó a una conclusión similar tras estudiar la conductividad eléctrica de catalizadores de Pt, Rh y Ni soportados en TiO_2 durante distintos tratamiento de reducción en H_2 a baja (473 K) y alta (773 K)

temperatura. Resasco y Haller [12] propusieron un modelo según el cual se producía una transferencia de carga deslocalizada desde el metal hacia el TiO_2 tras reducción a baja temperatura, mientras que tras reducción a alta temperatura se producía una transferencia localizada desde el soporte hacia el metal. Además, estos autores sugirieron que la superficie del metal se recubre con pequeñas fracciones móviles de soporte, que han sido parcialmente reducidas tras el tratamiento de reducción a alta temperatura [13]. Este modelo (efecto geométrico) explica el descenso de la capacidad para quimisorber H_2 y CO por parte de los catalizadores en el estado SMSI, ya que la cantidad de átomos de platino superficial disminuye. También se ha atribuido el aumento de la actividad catalítica en estos sistemas a la creación de sitios especiales en la interfase metal-soporte, que serían capaces de activar el enlace carbonílico o la molécula de CO mediante interacción con el átomo de oxígeno [14]. Estudios por microscopía electrónica de trasmisión de alta resolución, han mostrado la decoración de las partículas de Rh con porciones de soporte, en catalizadores Rh/TiO_2 reducidos a 773 K [15,16,17,18], y han demostrado que el óxido de titanio parcialmente reducido que cubre los cristales metálicos tiene una naturaleza amorfa [19]. Sin embargo, también se ha verificado que junto con el efecto geométrico hay un importante efecto electrónico en el sistema Rh/TiO_2, y que las perturbaciones electrónicas se observan tras tratamiento de reducción a temperaturas inferiores a las necesarias para inducir el efecto geométrico [20].

Se ha analizado el comportamiento catalítico de los sistemas constituidos por un metal noble soportado sobre titania tras tratamientos de reducción a alta temperatura en un gran número de reacciones, entre las que se incluyen aquellas en las que se produce la hidrogenación de un enlace carbonílico. Así, además de la hidrogenación de CO [21,22,23] se ha estudiado la hidrogenación de acetona [24], crotonaldehido [25,26,27], cinamaldehido [28], acetofenona [29], benzaldehido [30], fenil acetaldehido [31], citral [32] y ácido acético [33]. En todos los casos, la actividad específica (por átomo metálico superficial) para la hidrogenación del enlace carbonílico obtenida con un catalizador Pt/TiO_2 en estado SMSI es mucho mayor que la obtenida con el mismo catalizador, pero

reducido a baja temperatura, o con catalizadores de Pt soportado en sílice o alúmina. Además, en las reacciones de hidrogenación de moléculas que contienen un doble enlace C=C además del carbonílico (crotonaldehido, citral, cinamaldehido, etc.), la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O es mayor, lo que permite la síntesis industrial de alcoholes insaturados con altos rendimientos. Estos compuestos son intermedios muy importantes para la producción de perfumes, aromas y productos farmacéuticos [34] y, normalmente, en su producción mediante la hidrogenación de aldehidos insaturados la reacción favorecida, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético, es la hidrogenación del enlace C=C para dar lugar a aldehidos saturados. De esta forma, el uso de metales nobles soportados sobre titania u otros óxidos reducibles [35] y reducidos a alta temperatura (773 K) para la hidrogenación selectiva (obtención de alcoholes insaturados) de aldehidos α, β-insaturados, es un campo muy interesante en catálisis.

Otro grupo de catalizadores que ha demostrado su efectividad en la hidrogenación de alcoholes insaturados son aquellos constituidos por un metal noble y otro metal más electropositivo (Sn, Ge, Zn, etc.). Entre ellos, los catalizadores Pt-Sn soportados en distintos materiales han sido ampliamente estudiados [36, 37, 38, 39, 40,41, 42,43,44, 45]. Se ha demostrado que su comportamiento en este tipo de reacciones depende de la relación atómica Sn/Pt, del método de preparación y, sobre todo, de la interacción entre el Pt y las especies de estaño presentes, ya sean oxidadas o en estado metálico, y que esta interacción puede ser modificada en función del soporte que se utilice. Sin embargo, hay muy pocos trabajos que hagan referencia al comportamiento catalítico de este tipo de sistemas bimetálicos soportados en óxidos parcialmente reducibles en reacciones de hidrogenación selectiva de aldehidos insaturados. Da Silva y colaboradores [28] estudiaron la hidrogenación selectiva de cinamaldehido en fase líquida con catalizadores $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ que contenían un 4% de Pt y un 0.8% de Sn. Sin embargo, la temperatura de reducción que utilizaron (423 K) era demasiado baja como para inducir el efecto SMSI.

En este capítulo se compara el comportamiento catalítico de muestras de Pt y bimetálicas de Pt-Sn, soportadas en óxido de titanio y sometidas a tratamientos de

reducción a baja (523 K) y alta temperatura (773 K), en la hidrogenación de tolueno en fase vapor (como reacción insensible a la estructura) y en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido (2-butenal). Las características superficiales de los catalizadores reducidos se han estudiado mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para intentar correlacionarlos con el comportamiento catalítico en las reacciones mencionadas.

4.2. Experimental.

El óxido de titanio que se utilizó como soporte fue el P25 de Degussa (60% anatasa y 40% rutilo), con una superficie de 50 $m^2 \cdot g^{-1}$. El soporte se calcinó en aire a 773 K durante 4h antes de la preparación del catalizador. Los catalizadores bimetálicos se prepararon por impregnación sucesiva, introduciendo en primer lugar el estaño mediante impregnación por humedad incipiente con una disolución de oxalato de estaño en ácido nítrico al 5% (Aldrich Chem. Co.), de manera que la cantidad de estaño fuese del 1% (en peso). A continuación, la muestra se secó a 383 K y, posteriormente, se impregnó con una disolución acuosa de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Johnson Matthey Co.). Finalmente, el catalizador se secó en estufa a 383 K durante una noche y se guardó en desecador hasta su uso. El contenido en platino de las muestras bimetálicas es del 0.5%, de manera que la relación atómica Pt/Sn es 0.32. El catalizador monometálico, Pt/TiO_2, se preparó del mismo modo, pero sin el paso en el que se introducía el estaño. Su contenido en platino fue determinado por análisis de ICP y era del 0.7% en peso.

Parte de la caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), según las condiciones descritas en el Capítulo II. También se caracterizaron las muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM-2010, que trabaja con una tensión de aceleración de 200 kV, un filamento de LaB_6, una resolución entre planos de 0.14 nm y una resolución entre puntos de 0.25 nm.

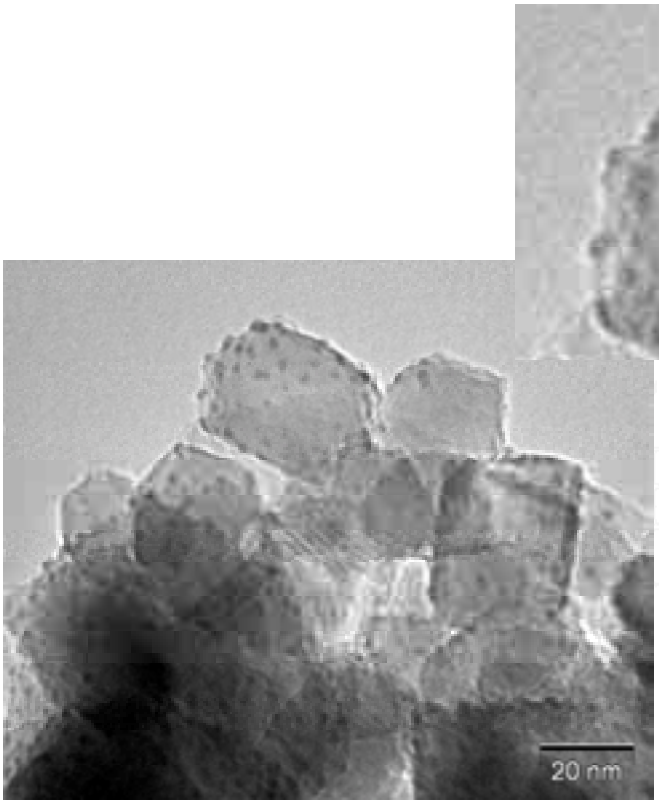
Se estudió el comportamiento catalítico de las muestras en la hidrogenación de tolueno y de crotonaldehido (2-butenal) en fase vapor. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor diferencial de cuarzo en forma de U, a presión atmosférica. Previamente, los catalizadores (entre 0.05 y 0.15 g) fueron sometidos a tratamientos de reducción *in situ* a temperaturas comprendidas entre 523 y 1073 K en flujo de hidrógeno (50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) durante 4h, y se enfriaron en ese gas hasta la temperatura de reacción. La hidrogenación de tolueno se llevó a cabo a 313 K, con una mezcla de gases que contenía hidrógeno y tolueno (Aldrich, grado HPLC) en una relación H_2/C_7H_8 de 36 y un flujo total de 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$. La hidrogenación de crotonaldehido (Fluka, >99.5%) se llevó a cabo a 293 K con una mezcla de gases que contenía hidrógeno y crotonaldehido en una relación de 26 y un flujo total de 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Las mezclas reactivas se prepararon pasando el flujo de hidrógeno a través de un saturador con crotonaldehido o tolueno que estaba termoestabilizado a 293 K. El análisis de los reactivos y productos a la salida del reactor se llevó a cabo mediante cromatografía de gases con una columna semicapilar Carbowax 20 M 58/90.

4.3. Resultados y discusión.

4.3.1. Caracterización por TEM.

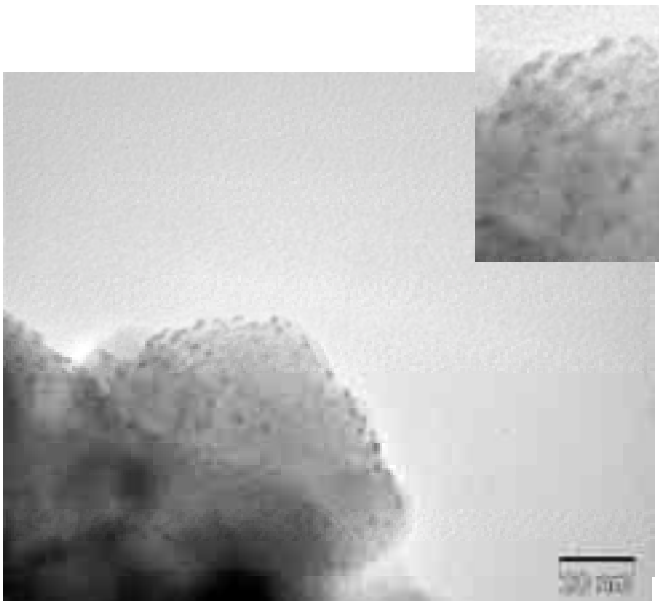
Se analizaron los catalizadores mono y bimetálicos mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), de manera que se obtuvieron datos de la dispersión de la fase activa en el soporte y del tamaño de las partículas.

En la Figura 4.1 aparecen las fotografías de TEM de los catalizadores Pt/TiO_2 (**a** y **b**) y $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ (**c** y **d**) tras ser sometidas al tratamiento de reducción a 773 K. La Figura 4.1**a** corresponde a la fotografía del catalizador Pt/TiO_2 tomada con 1000000 aumentos



Detalle de la Fotografía **a**

Fig. 4.1a. Fotografía de la muestra Pt/TiO_2, tomada con 1000000 aumentos.



Detalle de la Fotografía **b**

Fig. 4.1b. Fotografía de la muestra Pt/TiO_2, tomada con 800000 aumentos.

Detalle de la Fotografía **c**

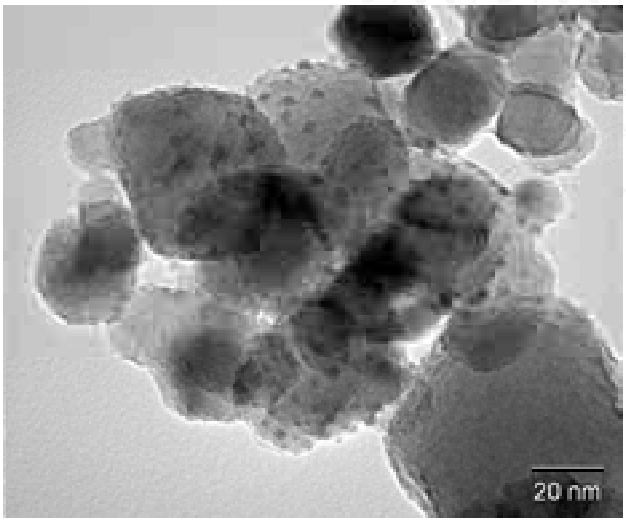


Fig. 4.1c. Fotografía de la muestra $Pt-Sn/TiO_2$, tomada con 800000 aumentos.

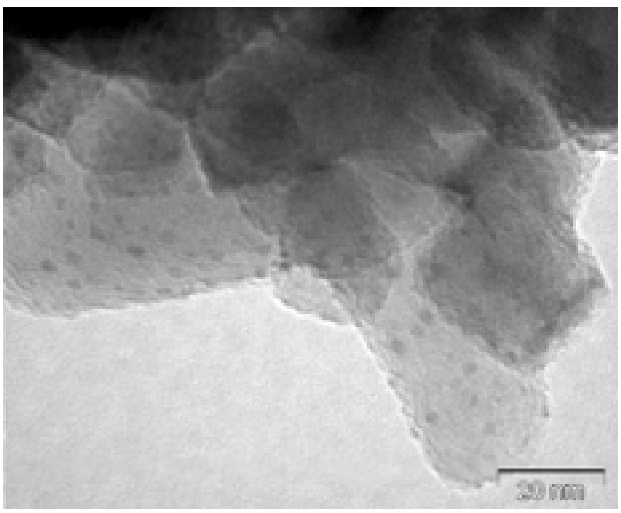


Fig. 4.1d. Fotografía de la muestra $Pt-Sn/TiO_2$, tomada con 1200000 aumentos.

y al lado aparece un detalle de los cristales. En ella se pueden observar los cristales de óxido de titanio bien definidos y sobre los cristales una homogénea distribución de la fase activa del catalizador, el Pt. Se puede apreciar que el platino se encuentra bien disperso por la superficie del TiO_2 y sus partículas tienen un tamaño uniforme en torno a 2 nm. La Figura 4.1**b** corresponde a fotografía de otra partícula del mismo catalizador tomada con 800000 aumentos y también se ha extraído un detalle para mejor análisis. En esta imagen también se puede observar la homogeneidad del platino disperso y el tamaño uniforme de sus partículas.

Las fotografías **c** y **d** de la Figura 4.1 corresponden al catalizador bimetálico Pt-Sn/TiO_2 reducido a 773 K. En la Figura 4.1**c** aparecen los cristales del óxido de titanio a 800000 aumentos, y sobre ellos las partículas metálicas. Desafortunadamente las densidades electrónicas de los dos metales son parecidas y no se puede distinguir si las partículas corresponden al Pt, al Sn o si los metales se encuentran juntos formando aleación. En la imagen de la figura 4.1**d** aparece otra parte del catalizador en una fotografía tomada con 1200000 aumentos, donde se puede apreciar la homogénea distribución de la fase activa y la uniformidad del tamaño de partícula. Un análisis más exhaustivo de las imágenes refleja que las partículas en estos catalizadores Pt-Sn presentan un diámetro de unos 3.3 nm, algo superior al de las partículas de fase activa en el catalizador monometálico.

Resultados similares han sido recientemente observados por Crabb y col. [46], que prepararon catalizadores Pt-Sn sobre carbono por el método SOMC y encontraron que a medida que aumentaba el contenido en Sn de catalizadores Pt/C, aumentaba asimismo el diámetro de las partículas (determinado por TEM) Pt/C: 3.2 nm; 0.33 PtSn/C: 3.4 nm; 0.75 PtSn/C: 3.7 nm; 1 PtSn/C: 4.1 nm. Asimismo, Llorca y col. [47] observaron que al incrementar el contenido en metales de sus catalizadores de Pt-Sn, aumentaba el diámetro de las partículas estudiadas por TEM.

4.3.2. Caracterización por XPS.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis de XPS de los catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre titania. Los datos reflejan las energías de ligadura de los niveles del Pt $4f_{7/2}$ y del Sn $3d_{3/2}$ de los catalizadores frescos (tratamiento en vacío a temperatura ambiente) y reducidos *in situ* (en hidrógeno, a 523 ó 773 K durante 1h) referidas a la energía de ligadura del Ti $2p_{1/2}$ en el soporte, que es de 458.5 eV. Cuando aparecen dos valores, éstos corresponden a la deconvolución del pico principal en sus dos componentes, y la contribución de cada uno de ellos es el dato que figura entre paréntesis. En la Tabla 4.1 también se presenta la relación atómica superficial Pt/Ti, determinada mediante XPS, que puede ser considerada como una medida de la dispersión del Pt sobre la titania. En las muestras bimetálicas aparece la relación atómica Pt/Sn y también la relación Cl/Ti de los dos catalizadores tras los distintos tratamientos de reducción.

Los espectros XPS del nivel Pt 4f de los catalizadores frescos y reducidos se comparan en la Figura 4.2a (Pt/TiO_2) y 4.2b ($PtSn/TiO_2$). Para los catalizadores frescos el espectro XPS se puede deconvolucionar en cuatro picos; los dos de más baja energía corresponden al nivel del Pt $4f_{7/2}$, mientras que los otros se atribuyen al nivel Pt $4f_{5/2}$. Para ambos catalizadores los picos del nivel Pt $4f_{7/2}$ se sitúan a 72.0-72.1 y 74.1 eV, lo que corresponde a especies de platino oxidado.

La asignación exacta de estos picos no es fácil, ya que los valores de la energía de ligadura se ven afectados tanto por el grado de oxidación del metal como por los ligandos a los que está coordinado. La energía de ligadura del nivel Pt $4f_{7/2}$ para el Pt (IV) coordinado a seis átomos de cloro (tal y como está en el precursor utilizado para estos catalizadores) se sitúa en torno a 75.3 eV (K_2PtCl_6), pero disminuye hasta 74.8 eV para el PtO_2, e incluso hasta 74.2 eV para el $Pt(OH)_4$. Por otra parte, para el Pt (II) se ha encontrado que la energía de ligadura del nivel Pt $4f_{7/2}$ en el $PtCl_2$ es de 73.4 eV, mientras que en el $Pt(OH)_2$ es de 72.4 eV [48]. Así, el análisis XPS de los catalizadores frescos

Tabla 4.1. Análisis XPS de los catalizadores Pt/TiO_2 y $PtSn/TiO_2$.

Catalizador	Tratamiento	Pt $4f_{7/2}$ (eV)	Pt/Ti	Cl/Ti	Sn $3d_{5/2}$ (eV)	Pt/Sn
Pt/TiO_2	Fresco	72.0 (40.4) 74.1 (59.6)	0.024	0.029	-----	-----
	Red. 523 K	70.7	0.012	0.010	-----	-----
	Red. 773 K	70.5	0.013	0.004	-----	-----
$PtSn/TiO_2$	Fresco	72.1 (47.1) 74.1 (52.9)	0.017	0.046	486.3	0.42
	Red. 523 K	70.5	0.010	0.014	484.7 (20.0) 486.2 (80.0)	0.26
	Red. 773 K	70.5	0.010	0.006	484.7 (22.0) 486.3 (78.0)	0.21

revela que se ha producido una cierta decloración del precursor de platino en el proceso de impregnación. Además, también hay que considerar la posibilidad de que se produzca la descomposición reductora del precursor desde Pt (IV) a Pt (II). En este sentido, se puede observar una significativa diferencia entre el catalizador monometálico y el bimetálico, ambos frescos.

Considerando las contribuciones relativas de los dos picos al principal (Tabla 4.1), se puede apreciar que la contribución del pico a mayor energía de ligadura (74.2 eV) es menor en el catalizador bimetálico. Esto indica que se ha producido un mayor grado de reducción del Pt(IV) a Pt(II) en los catalizadores bimetálicos. El contenido superficial en cloro también corrobora lo anterior. En la Tabla 4.1 se presenta la relación atómica Cl/Ti de los catalizadores frescos, y se observa claramente que en la superficie del catalizador

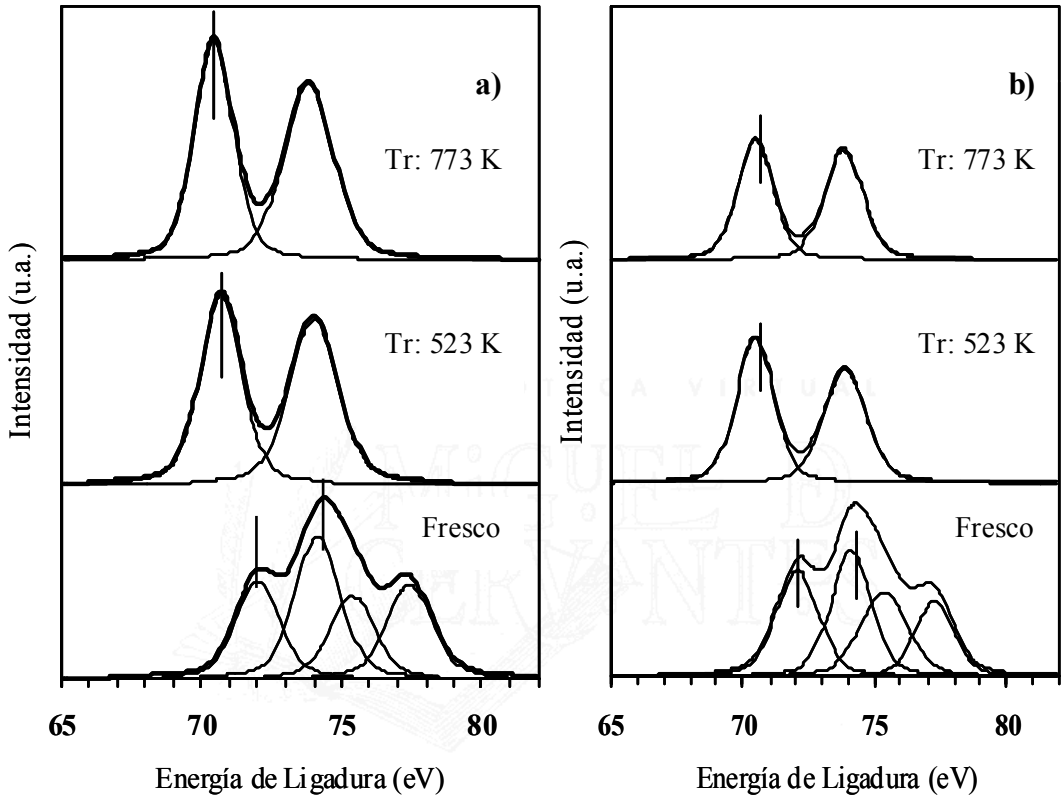


Fig. 4.2. Espectro de XPS del nivel Pt 4f de los catalizadores frescos y reducidos a 523 y 773 K. Pt/TiO_2 (**a**) y $PtSn/TiO_2$ (**b**).

bimetálico permanece una mayor cantidad de cloro tras los procesos de impregnación y secado. Además, la relación atómica Cl/Pt es también mayor en el catalizador fresco bimetálico, como se muestra en la Figura 4.3, que presenta la relación atómica Cl/Pt, determinada mediante XPS, de los dos catalizadores tras los distintos pretratamientos. Así, la menor intensidad relativa del pico a 74.1 eV en el catalizador bimetálico fresco ha de ser atribuido al mayor grado de reducción de las especies de Pt (IV) a Pt (II). Un efecto similar se observó en la preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en

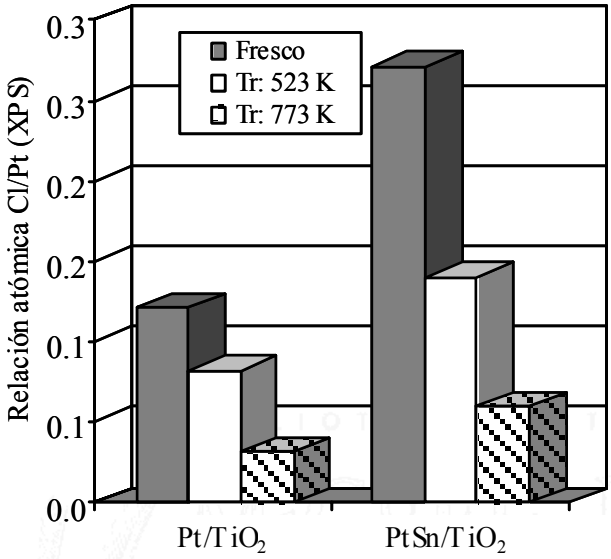


Fig. 4.3. Relación atómica Cl/Pt determinada mediante XPS, de los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt\text{-}Sn/TiO_2$.

negro de carbón pregrafitizado [39] y se explicó en base a una reacción redox entre las especies Pt(IV) y las de Sn (II) de los precursores, para dar lugar a las especies Pt(II) y Sn (IV). Desafortunadamente, la técnica de caracterización por XPS no puede diferenciar entre las dos especies de estaño oxidado. Tras la reducción, tanto a 523 como a 773 K, aparece un único pico de Pt $4f_{7/2}$, centrado a 70.5-70.7 eV, que indica la presencia de platino metálico. La cantidad superficial de platino metálico disminuye mucho en el proceso de reducción, aunque hay que resaltar que el contenido de las muestras bimetálicas siempre es inferior al de los catalizadores monometálicos (ver Tabla 4.1 y Figura 4.1). En la Figura 4.4 se presenta el espectro XPS del nivel Sn $3d_{5/2}$ del catalizador $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ tanto fresco como reducido a 523 y a 773 K. En el espectro de la muestra fresca aparece un pico a 486.3 eV, que indica la presencia de estaño oxidado. Tras el proceso de reducción a 523 K aparece una pequeña contribución centrada en 484.7 eV,

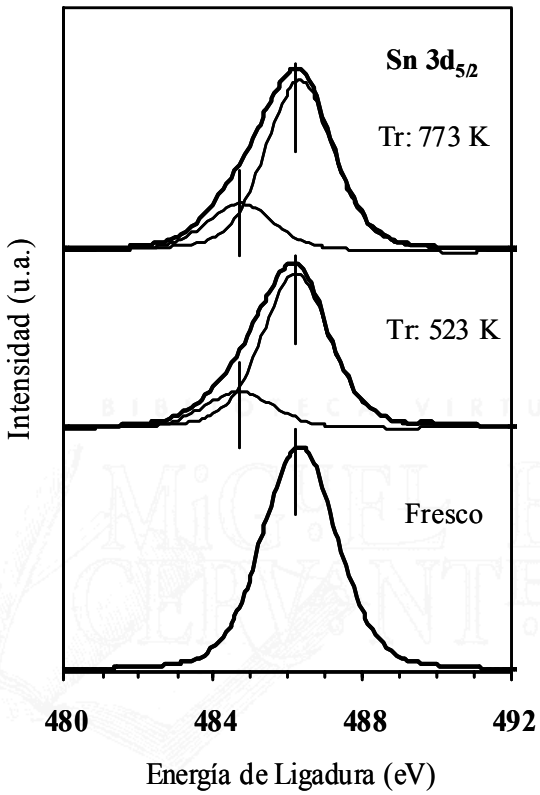


Fig. 4.4. Espectro de XPS del nivel Sn 3d del catalizador Pt-Sn/TiO_2 fresco y reducido a 523 y 773 K.

que puede ser atribuida a la presencia de estaño metálico. Al someter la muestra a un tratamiento de reducción de 773 K se produce sólo un pequeño aumento de esta contribución, que se incrementa desde el 20% (cuando se reduce a 523 K) hasta el 22%. Estos resultados muestran que la reducción de las especies de estaño está inhibida en este catalizador, ya que sólo una pequeña parte del Sn se reduce al estado metálico, incluso tras elevar la temperatura de reducción a 773 K.

El grado de reducción del estaño en este tipo de catalizadores depende de una gran variedad de factores, entre los cuales se encuentran el método de preparación, el precursor

y el soporte utilizado. En catalizadores soportados en negro de carbón pre-grafitizado se ha demostrado que la cantidad de estaño metálico presente tras la reducción a 623 K aumenta con el contenido en estaño dentro del rango de relación atómica Sn/Pt de 0.4 a 1.2, de manera que se reduce hasta un 33% a Sn^0 [38]. Además, se obtenían distintas cantidades relativas de estaño metálico al variar el método de impregnación utilizado para la preparación de los catalizadores [39]. En catalizadores bimetálicos soportados en alúmina y preparados por reacción de tretrabutilestaño con Pt/Al_2O_3 reducido, se consiguen porcentajes de Sn^0 que van desde el 23 hasta el 63% (tras reducción a 723 K), dependiendo de la relación atómica Sn/Pt [49]. Este amplio rango en la cantidad de Sn^0 ha sido observado también para catalizadores bimetálicos soportados en óxido de magnesio y preparados con distintos contenidos metálicos (pero la misma relación Sn/Pt $\cong$ 1), utilizando el método de impregnación con una disolución del complejo bimetálico *cis*-$[PtCl(SnCl_3)(PPh_3)_2]$ en cloruro de metileno [45]. En el caso de nuestro catalizador Pt-Sn/TiO_2, la relativamente pequeña cantidad de estaño metálico que aparece tras el tratamiento de reducción, incluso a alta temperatura, puede deberse a un efecto estabilizador por parte del soporte de titania sobre las especies de estaño oxidado, tal y como se ha observado que sucede cuando el soporte es alúmina [50, 51, 52]. De cualquier modo, es llamativo que el grado de reducción que se alcanza es prácticamente igual al reducir a baja y alta temperatura, de manera que la composición superficial de los catalizadores sometidos a los distintos tratamientos de reducción es muy parecida. El platino se encuentra en estado metálico, mientras que el estaño está tanto en estado reducido como oxidado, siendo la proporción entre ambos estados de oxidación muy parecida. El estaño metálico puede formar aleación con el platino, pero eso no se puede asegurar a partir del análisis de XPS.

El aumento en la temperatura de reducción desde 523 hasta 773 K apenas afecta a la dispersión del Pt en los catalizadores, según se desprende de las relaciones Pt/Ti obtenidas por XPS que se presentan en la Tabla 4.1. La relación Pt/Ti es algo superior en el Pt/TiO_2, lo que puede explicarse por un efecto de dilución de los átomos de Pt por los

de Sn en el catalizador bimetálico $Pt\text{-}Sn/TiO_2$. Para esta muestra, la relación Pt/Sn disminuye ligeramente tras la reducción a 773 K, de 0.26 a 0.21, lo que indica un enriquecimiento superficial en estaño tras la reducción a alta temperatura. De todas formas, las diferencias no son tan significativas como para explicar el diferente comportamiento catalítico de estos materiales, tal y como se describe a continuación.

4.3.3. Hidrogenación de tolueno.

En primer lugar se estudió el comportamiento de los catalizadores en una reacción de hidrogenación ampliamente conocida, la hidrogenación de tolueno, que se caracteriza por presentar valores de actividad insensibles a la estructura del catalizador. En la Figura 4.5 se representa la actividad catalítica de los catalizadores mono y bimetálicos para la hidrogenación de tolueno a 313 K (μmoles de tolueno transformado por gramo de Pt y por segundo), tras tratamiento de reducción a baja (523 K) y alta (773 K) temperatura. Cuando los catalizadores se reducen a baja temperatura, de manera que, previsiblemente, no se produce el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte, el catalizador bimetálico muestra una actividad mucho más baja que el monometálico. La hidrogenación de tolueno se considera una reacción insensible a la estructura y, por tanto, la actividad catalítica sólo depende del número de átomos de platino disponibles en la superficie del catalizador y no se ve afectada por el tamaño de partícula o los planos cristalográficos expuestos. Así, los resultados observados se atribuyen al efecto de dilución de los átomos de Pt por átomos de Sn, lo que provoca la disminución del número de átomos de platino superficiales disponibles. Sin embargo, los datos de XPS indican que la relación superficial Pt/Ti en el catalizador monometálico no es mucho mayor que en el bimetálico (0.012 y 0.010 respectivamente). De manera que habría que tener también en cuenta un efecto negativo del estaño sobre el comportamiento catalítico del platino. Se ha observado un efecto similar en trabajos previos con catalizadores Pt-Sn soportados en negro de carbón [39]. En ellos se mostraba que la adición de una pequeña cantidad de estaño

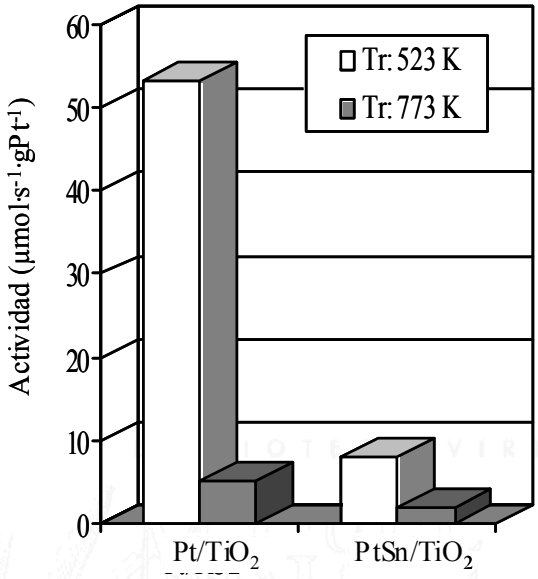


Fig. 4.5. Actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno a 313 K de las muestras Pt/TiO_2 y $Pt-Sn/TiO_2$ tras reducción a baja (523 K) y alta (773 K) temperatura.

(relación másica Pt/Sn de 2.4) producía un descenso en la velocidad de hidrogenación de benceno, que se podía relacionar con una menor cantidad de átomos de Pt superficiales estimados por quimisorción de H_2 y de CO. En cambio, los catalizadores con un mayor contenido en estaño (relación másica Pt/Sn de 1.2) mostraban una baja actividad catalítica que no se correspondía con la pérdida de platino superficial.

La reducción a 773 K produce un drástico descenso de la actividad catalítica en la hidrogenación de tolueno para ambos catalizadores, a pesar de que los resultados de XPS no muestran importantes cambios en la relación superficial Pt/Ti (ver Tabla 4.1). Se sabe que la reducción a esa temperatura produce el efecto de interacción fuerte metal-soporte en los catalizadores de Pt soportado en titania, de manera que se forman vacantes aniónicas o cationes insaturados, y óxido de titanio parcialmente reducido (TiO_{2-x}) que se desplaza para decorar la superficie del platino [53]. Este recubrimiento puede ser el origen de los resultados obtenidos, ya que disminuye la superficie del platino disponible,

aunque no se pueden descartar efectos electrónicos originados por la reducción parcial del soporte. Por desgracia, la técnica de XPS utiliza un haz con una energía tal que atraviesa las capas más finas, de modo que si la capa de TiO_{2-x} que ha decorado la superficie del Pt es lo suficientemente delgada, la medida de XPS corresponderá al metal que se encuentra debajo.

4.3.4. Hidrogenación de crotonaldehido.

Para profundizar en el estudio de los catalizadores y del posible efecto de SMSI se analizó el comportamiento de nuestros catalizadores en la reacción de hidrogenación de un aldehído α,β-insaturado, el crotonaldehido. En la Figura 4.6 se representa la actividad catalítica (μmol de crotonaldehido transformado por segundo y gramo de Pt) en función del tiempo de reacción a 313 K con una velocidad espacial de $1.67 \cdot 10^{-5}$ g·s·cm^{-3}, para las muestras mono y bimetálicas reducidas a alta y baja temperatura. En el caso del catalizador monometálico, Pt/TiO_2, el aumento de la temperatura de reducción produce un descenso en la actividad catalítica por gramo de platino. Este tipo de comportamiento ha sido observado con anterioridad por otros autores [54], a pesar de que los resultados más habituales indican un aumento considerable de la actividad específica (moléculas transformadas por sitio accesible y segundo) tras reducción a 773 K [55, 56 y 57]. La reducción a alta temperatura favorece el recubrimiento del platino con parches de subóxidos de titanio, TiO_{2-x}. Esto produce una disminución del número de átomos de platino disponibles, pero también crea sitios nuevos en la interfase metal-óxido que son catalíticamente activos para la reacción. De hecho, estos sitios son especialmente activos para la hidrogenación preferente de enlaces carbonílicos. Englisch [57] propuso que el átomo de oxígeno del carbonilo interacciona fuertemente con los sitios ácidos de Lewis (cationes de titanio insaturados) del soporte parcialmente reducido. Esta interacción debilita el enlace C=O y facilita su hidrogenación. De acuerdo con este modelo, el aumento de la actividad catalítica por átomo superficial de platino debería ser

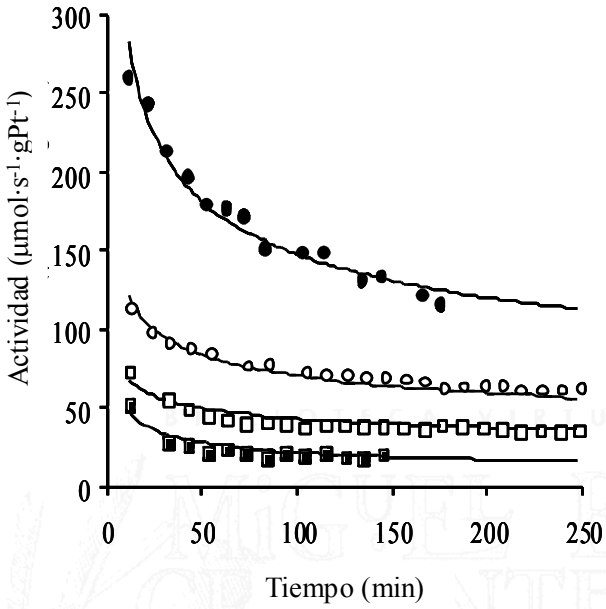


Fig. 4.6. Evolución de la actividad catalítica para la hidrogenación de crotonaldehido a 313 K de los catalizadores Pt/TiO_2 (■□) y $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ (●○), tras reducción a 523 K (símbolos vacíos) y 773 K (símbolos llenos).

acompañado por un aumento en la selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonílico. La hidrogenación del crotonaldehido, una molécula que contiene dos dobles enlaces conjugados, puede dar lugar a una serie de productos que dependen de dónde se produzca la incorporación del hidrógeno. La hidrogenación del enlace C=C da lugar al butanal mientras que la del enlace C=O produce alcohol crotílico; si la reacción continúa se forman butanol y butano, e incluso puede producirse la decarbonilación dando lugar a hidrocarburos de 3 átomos de carbono. El grado de reacciones secundarias que tienen lugar depende del grado de conversión, de manera que la selectividad hacia el alcohol crotílico suele disminuir cuando el grado de conversión aumenta [38, 39 y 58].

En las condiciones de reacción utilizadas los únicos productos detectados fueron butanal, alcohol crotílico y una pequeña cantidad de hidrocarburos ligeros (C_3 y C_4). En la

Figura 4.7 se muestra la evolución de la conversión total (Figura 4.7a) y de la selectividad hacia el alcohol crotílico (Figura 4.7b), tras los tratamientos de reducción a 523 y 773 K, en función del grado de conversión total. El catalizador monometálico Pt/TiO_2 muestra una elevada selectividad en las primeras etapas de la reacción, incluso tras reducción a baja temperatura. A medida que transcurre la reacción, el grado de conversión hacia el alcohol crotílico disminuye debido a la desactivación del catalizador y la selectividad sufre un importante descenso. El mismo comportamiento puede observarse tras la reducción a alta temperatura, a pesar de que en este caso la selectividad hacia el alcohol crotílico (tomada al mismo nivel de conversión) es mayor. La producción de hidrocarburos es similar tras la reducción a ambas temperaturas, manteniéndose en torno al 5%, y no se ve afectada por la desactivación. Estos resultados indican que los sitios activos para la hidrogenación del enlace carbonílico ya se encuentran presentes en el catalizador reducido a baja temperatura y que la selectividad hacia el alcohol crotílico es mucho mayor que la de catalizadores soportados en soportes no reducibles, tales como sílice o alúmina [59]. Sin embargo, el tratamiento de reducción a 773 K aumenta el número de sitios activos y el catalizador resulta más activo y selectivo. Según transcurre la reacción, los sitios activos son envenenados y/o bloqueados, lo que causa la desactivación del catalizador y un descenso drástico de la selectividad. La evolución de la actividad catalítica durante la reacción a 313 K para el catalizador $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ reducido a 523 y 773 K se representa también en la Figura 4.6. El catalizador bimetálico es más activo que el monometálico tras reducción a baja temperatura, del mismo modo que es más selectivo hacia el alcohol crotílico (Figura 4.7b). La reducción a 773 K provoca un aumento de la actividad en los catalizadores bimetálicos, justo el efecto contrario al obtenido para el Pt/TiO_2. Hay que tener en cuenta que la reducción a alta temperatura produce un importante descenso de la actividad para la hidrogenación de tolueno en ambos catalizadores, lo que se ha relacionado con la pérdida de átomos superficiales de platino debido al recubrimiento superficial de los átomos de Pt con titania parcialmente

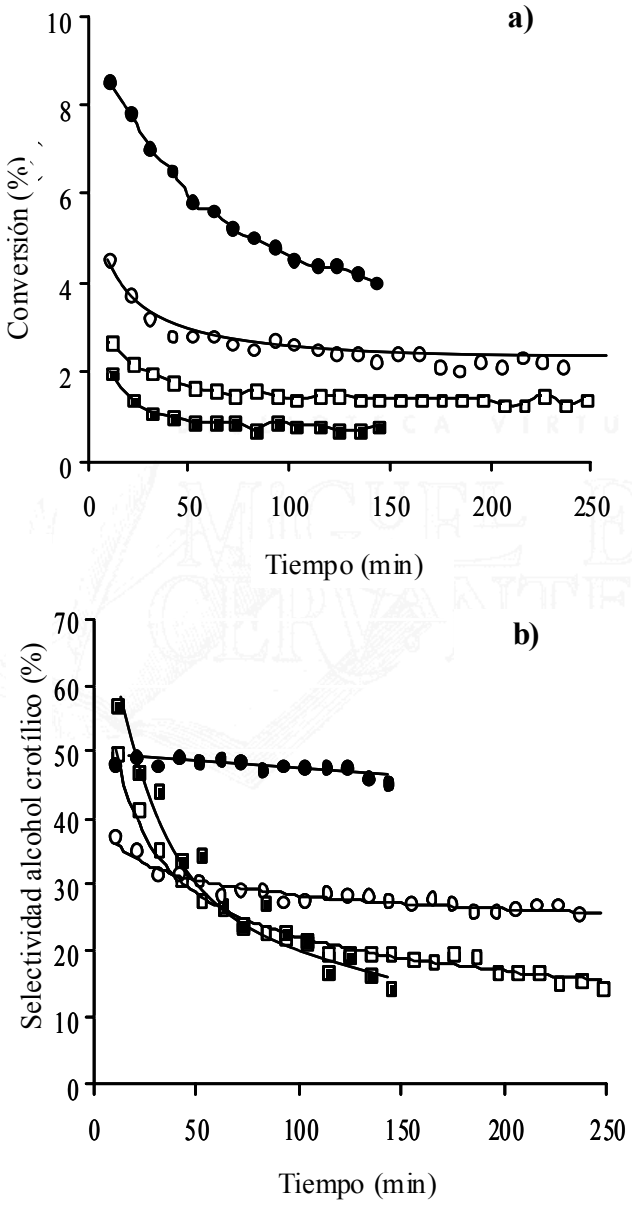


Fig 4.7. Evolución de la conversión total (a) y de la selectividad hacia el alcohol crotílico (b) en función del tiempo de reacción a 313 K de los catalizadores Pt/TiO_2 (■□) y $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ (●○) tras reducción a 523 K (símbolos vacíos) y 773 K (símbolos llenos).

reducida. Sin embargo, en el caso de la hidrogenación de crotonaldehido, los átomos de platino superficiales que quedan accesibles resultan mucho más activos debido a la creación de sitios en la interfase metal-soporte durante el proceso de reducción. De estos resultados se puede deducir que estos sitios son mucho más activos en el caso de los catalizadores bimetálicos. La evolución de la selectividad de la muestra $Pt-Sn/TiO_2$, tras reducción a 773 K, es también distinta de la de la muestra monometálica. Mientras que la selectividad del catalizador de Pt/TiO_2 varía mucho con el tiempo de reacción, la de la muestra bimetálica permanece prácticamente inalterada, alrededor del 50%, cuando el catalizador se va desactivando y el grado de conversión disminuye desde el 9 hasta el 4%. Hay que resaltar que la producción de hidrocarburos es casi nula en este catalizador tras cualquiera de los dos tratamientos de reducción.

En la Figura 4.8 aparecen resumidas las diferencias en el comportamiento catalítico de las muestras en las reacciones de hidrogenación de crotonaldehido y tolueno. Se representa la relación entre la actividad inicial para la hidrogenación de crotonaldehido y la de tolueno, considerando los valores a los 10 min. de reacción, una vez que se ha alcanzado el balance de masas. En la Figura se puede observar claramente que la presencia de estaño tiene un efecto positivo en la hidrogenación de crotonaldehido comparada con la de tolueno, especialmente tras el tratamiento de reducción a alta temperatura, pero también tras la reducción a 523 K.

Ya se ha mencionado en la Introducción que el papel del estaño como promotor en los catalizadores de platino para la hidrogenación de aldehído α,β-insaturados ha sido ampliamente demostrado. En estos sistemas Pt-Sn el efecto positivo del estaño se debe principalmente a la presencia de especies de estaño oxidado que, actuando como ácidos de Lewis, interaccionan con el átomo de oxígeno del enlace carbonílico, de manera que se debilita y se favorece, por tanto, su hidrogenación. La necesidad de que se forme la aleación Pt-Sn para que aumente la selectividad y la actividad catalítica, ha sido también postulada en una publicación reciente que estudiaba catalizadores de Pt/SnO_2 preparados

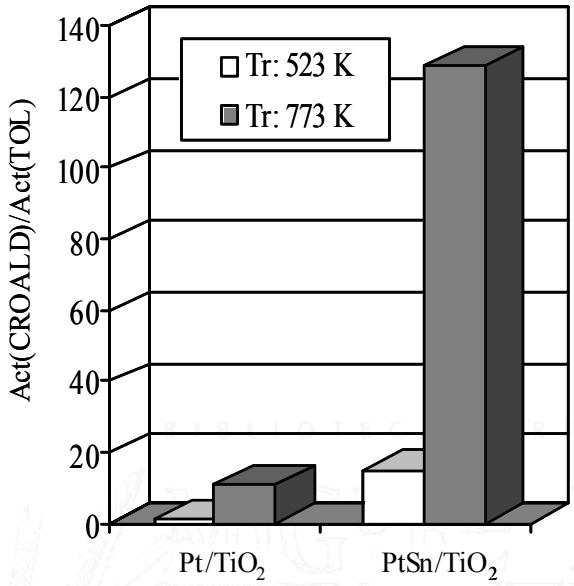


Fig. 4.8. Relación entre la actividad para la hidrogenación de crotonaldehido y tolueno de los catalizadores reducidos a 523 y 773 K.

a partir de distintos precursores [60].Sin embargo, también se ha demostrado que la selectividad hacia el alcohol crotílico no mejora cuando la reacción se lleva a cabo en monocristales de aleación Sn/Pt (111) con relación a la que presenta la superficie de Pt(111) puro, aunque la actividad catalítica se duplica [61]. En nuestros catalizadores soportados sobre titania, el análisis de XPS revela que el estaño permanece casi completamente oxidado tras el tratamiento de reducción a 523 K, y que si la temperatura de reducción aumenta a 773 K sólo se produce un ligero incremento en la cantidad de Sn metálico. La composición superficial del catalizador es muy similar tras los dos tratamientos de reducción, siendo la principal diferencia, detectada por XPS, un cierto enriquecimiento superficial en estaño. También hay que tener en cuenta que al producirse la decoración de la superficie del Pt con parches de TiO_{2-x}, si esos parches no son lo suficientemente gruesos, los Rayos X del XPS son capaces de atravesarlos y pueden

detectar los átomos de platino que se encuentran debajo. En este caso, la relación Pt/Ti determinada por XPS no sería un dato fiable para la medida de la dispersión de los catalizadores reducidos a alta temperatura. La decoración podría explicar el descenso de actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno cuando los catalizadores son reducidos a alta temperatura.

La situación es completamente distinta en la hidrogenación de crotonaldehido. En este caso la reducción a alta temperatura da lugar a dos fenómenos distintos. Por un lado, se produce la decoración de las partículas de metal por parte del soporte parcialmente reducido; por otro, se forman sitios en la interfase entre el metal y el soporte parcialmente reducido, que son especialmente efectivos para la activación del enlace carbonílico. Estos dos efectos son opuestos: el primero causa la disminución en el número de átomos superficiales de platino y, por tanto, disminuye la actividad catalítica, mientras que el segundo efecto favorece tanto la actividad como la selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonílico. Como resultado de estos dos efectos, el catalizador Pt/TiO_2 reducido a 773 K es menos activo que el que ha sido reducido a 523 K, (el primer efecto es el más importante), pero es más selectivo hacia la producción del alcohol crotílico. El segundo factor es mucho más significativo en los catalizadores bimetálicos, lo que origina una actividad mucho mayor, y una mayor selectividad, que permanece estable durante el transcurso de la reacción. El origen de este aumento puede explicarse por la acción promotora de las especies de estaño sobre el platino, conjuntamente con el efecto del soporte de titania parcialmente reducida. En cualquier caso, lo que resulta llamativo es la estabilidad del óxido de estaño frente a la reducción, de manera que sólo una pequeña parte del estaño (22%) aparece como estaño metálico tras reducción a 773 K. Este hecho puede ser uno de los causantes de la alta actividad y selectividad de los catalizadores bimetálicos de $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ reducidos a 773 K.

En vista del importante efecto que tiene la temperatura de reducción en el comportamiento catalítico de las muestras bimetálicas en la hidrogenación de

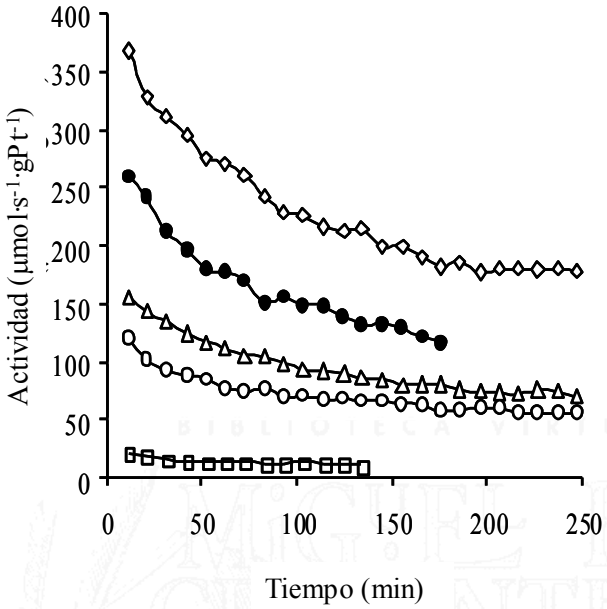


Fig. 4.9. Evolución de la actividad catalítica a 313 K del catalizador $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ reducido a diferentes temperaturas: (○) 523 K; (●) 773 K; (◇) 873 K; (△) 973 K y (□) 1073 K.

crotonaldehido en fase vapor, se ha estudiado la reacción (a 313 K) tras someter los catalizadores a otras temperaturas de reducción: 873, 973 y 1073 K. La evolución de la actividad catalítica ($\mu mol \cdot s^{-1} \cdot gPt^{-1}$) con el tiempo de reacción está representada en la Figura 4.9, y en ella puede observarse claramente cómo aumenta la actividad catalítica al variar la temperatura de reducción desde 523 hasta 873 K, que parece la temperatura de reducción óptima para este sistema. A temperaturas de reducción superiores a 873 K se produce una drástica pérdida de actividad, de forma que el catalizador reducido a 1073 K resulta casi completamente inactivo para la reacción en estudio. En la Figura 4.10 se compara la evolución de la conversión total (Figura 4.10a) y de la selectividad hacia el

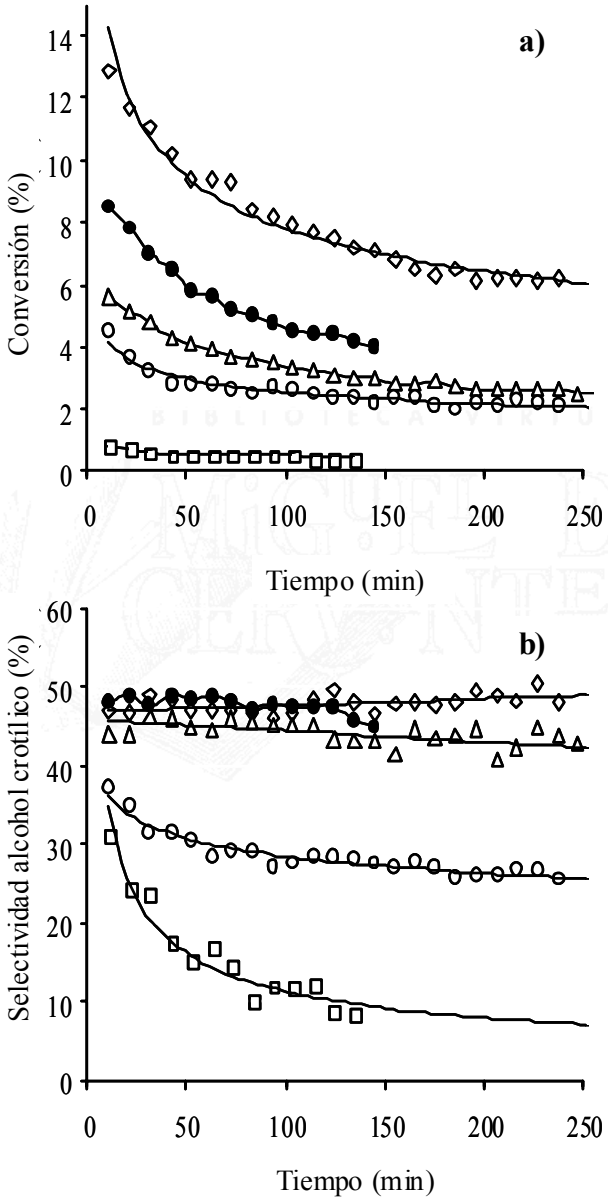


Fig. 4.10. Evolución de la conversión total (a) y de la selectividad hacia el alcohol crotílico (b) a 313 K de los catalizadores $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ reducidos a distintas temperaturas: (○) 523 K; (●) 773 K; (◊) 873 K; (Δ) 973 K y (□) 1073 K.

alcohol crotílico (Figura 4.10b) durante el transcurso de la reacción. En ella se observa una fuerte desactivación de los catalizadores reducidos a alta temperatura, probablemente debido tanto a la sinterización de las partículas metálicas, como a su recubrimiento con parches de soporte parcialmente reducido. Esta desactivación afecta al grado de conversión, pero no modifica la selectividad hacia el alcohol crotílico de las muestras reducidas a 773 ó 873 K, que permanece en torno al 50% en el rango de conversión entre el 4 y el 13%. La selectividad inicial del catalizador reducido a 973 K se encuentra también cerca del 50%, pero desciende ligeramente cuando el grado de conversión disminuye del 5 al 2%.

Los peores resultados son los obtenidos para la muestra reducida a 1073 K. Estos resultados demuestran que la temperatura de reducción óptima para los catalizadores Pt-Sn/TiO_2 en la hidrogenación del crotonaldehido es 873 K. Tras el proceso de reducción a esa temperatura se consigue la mayor actividad catalítica y una selectividad hacia el alcohol crotílico en torno al 50% en el transcurso de la reacción.

4.4. Conclusiones.

En este capítulo se compara el comportamiento catalítico de los catalizadores Pt/TiO_2 y Pt-Sn/TiO_2 tras tratamientos de reducción a baja (523 K) y alta (773 K) temperatura, en la hidrogenación en fase vapor de tolueno y crotonaldehido. El análisis por XPS de los catalizadores reducidos *in situ* muestra que en los catalizadores bimetálicos el estaño se encuentra principalmente en estado oxidado, incluso tras reducción a alta temperatura. La presencia de estaño y las elevadas temperaturas de reducción tienen un efecto negativo en la actividad de las muestras para catalizar la hidrogenación del tolueno. En el catalizador monometálico, Pt/TiO_2, la reducción a alta temperatura causa un descenso en la actividad para la hidrogenación de crotonaldehido, aunque la selectividad se ve ligeramente incrementada. El efecto de la temperatura de reducción es mucho más importante en los catalizadores bimetálicos. En el catalizador Pt-Sn/TiO_2, la reducción a 773 K produce un

gran aumento en la actividad para la hidrogenación de crotonaldehido, y una selectividad estable hacia la hidrogenación del doble enlace carbonílico, en torno al 50% (conversiones entre el 4 y el 9%). Asimismo, se ha observado que la temperatura óptima de reducción del sistema bimetálico es 873 K, ya que mayores temperaturas de reducción causan un importante descenso en la actividad y selectividad.

Se postula que el origen de los resultados observados se debe a un efecto conjunto de las especies de estaño oxidado que están especialmente estabilizadas en el soporte, y de las subespecies parcialmente reducidas del óxido de titanio que decoran la superficie metálica del catalizador.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

4.5. Bibliografía.

1 G.M. Schwab y H. Schultes, Z. Phys. Chem. Abt. B 9, 265 (1930).

2 F. Solymosi, Catal. Rev. 1, 233 (1967).

3 G.M. Schwab, Adv. Catal. 27, 1 (1978).

4 S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L Garten , J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170.

5 S.J. Tauster y S.C. Fung, J. Catal. 56 (1978) 29.

6 M.A. Vannice, en J.R. Anderson y M. Boudart (Ed.), Catalysis - Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1982. Cap.3

7 M.A. Vannice, C.C. Twu, S.H. Moon, J. Catal. 79 (1983) 70.

8 Z.G. Szabó y F. Solymosi, en "Proceedings, 2º International Congress on Catalysis" (B. Imelik y col., Eds.), p 1627, Technip, Paris, 1961.

9 J.A. Horsley, J. Amer. Chem. Soc. 101, 2870 (1979).

10 S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker y J.A. Horsley, Science, 211, 1121 (1981).

11 J.M. Herrmann, J. Catal., 89, 404 (1984).

12 D.E. Resasco, G.L. Haller, J. Catal., 82, 279 (1983).

13 G.L. Haller y D.E. Resasco, Adv. Catal. 36 (1989) 173.

14 M.A. Vannice, J. Mol. Catal. 59 (1990) 165.

15 A.D. Logan, E.J. Braunschweig, A.K. Datye, D.J. Smith, Langmuir, 4 (1988) 827.

16 E.J. Braunschweig, A.D. Logan, A.K. Datye, D.J. Smith, J. Catal. 118 (1989) 227.

17 A.K. Datye, D. Kalakkad, M.H. Yao, D.J. Smith, J. Catal. 155 (1995) 148.

18 S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, A. Jobacho, J.M. Rodríguez-Izquierdo, Appl. Catal. 99 (1993) 1.

19 S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, C. López, J.A. Pérez-Omil, J.M. Rodríguez-Izquierdo, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 2799.

20 J.P. Belzunegui, J. Sanz, J.M. Rojo, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 4066.

21 M.A. Vannice y R.L. Garten, J.Catal. 56 (1979) 236.

22 M.A. Vannice y R.L. Garten, J.Catal. 66 (1980) 242.

23 M.A. Vannice y C.C. Twu, J.Catal. 82 (1983) 213.

24 B. Sen y M.A. Vannice, J.Catal. 113 (1988) 52.

25 A.A. Wismeijer, A.P.G. Kieboom y H. Van Bekkum, React. Kinet. Catal. Lett. 29 (1985) 311.

26 C.G. Raab y J.A. Lercher, Catal.Lett. 18 (1993) 99.

27 P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke y D. Hönicke, Appl. Cat. A: Gen. 165 (1997) 429.

28 A.B. da Silva, E. Jordäo, M.J. Mendes, P. Fouilloux, Appl. Catal. A: Gen. 148 (1997) 253.

29 S.D. Lin, D.K. Sanders, M.A. Vannice, Appl. Catal. A: Gen. 113 (1994) 59.

30 M.A. Vannice y D. Poondi, J.Catal. 169 (1997) 166.

31 D. Poondi y M.A. Vannice, J. Molec. Catal. A: Chem. 124 (1997) 79.

32 U.K. Singh, M.A. Vannice, J. Mol. Catal. A: Chem. 163 (2000) 233.

33 W. Rachmady, M.A. Vannice, J.Catal. 192 : 2 (2000) 322.

34 P. Claus, Top. Catal., 5, (1998) 51.

35 A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, J. Catal. 178 (1998) 649.

36 T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs y V. Ponec, J. Catal. 151 (1995) 431.

37 Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo y P. Staiti, J. Catal. 102 (1986) 190.

38 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, Appl. Catal. A: Gen. 136 (1996) 231.

39 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, Appl. Catal. A: Gen. 148 (1996) 63.

40 T.B.L.W. Marinelli y V. Ponec, J. Catal. 156 (1995) 511.

41 V. Ponec, Appl. Catal. A. 149 (1997) 27.

42 J.L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova y J. Vaylon, J. Catal. 174 (1998) 246.

43 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, R. Tfirst y A. Tompos, Catal. Today. 43 (1998) 29.

44 J.L. Margitfalvi, Gy. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos y A. Vértes, J. Catal. 190 (2000) 474.

45 N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano y J. Silvestre-Albero, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 1782.

46 E.M.Crabb, R. Marshall y D.Thempsett. J. Electrochemical Society, 147(12) 4440-4447 (2000).

47 J. Llorca, N. Homs, J.León, J. Sales, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, Appl. Catal. A:General 189 (1999) 77-86.

48 D. Briggs, M.P. Seah, en John Wiley and Sons, Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2nd Edition, 1993.

49 E. Merlen, P. Beccat, J.C. Bertolini, P. Delichère, N. Zanier y B. Didillon, J. Catal. 159 (1996) 178.

50 B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, J. Catal. 88 (1984) 466.

51 R. Srinivasan, B.H. Davis, Platinum Met. Rev. 36 (1992) 151.

52 C. Larese, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, Langmuir, 16 (2000) 10294.

53 C.S. Ko, R.J. Gorte, Surf. Sci. 155 (1985) 296.

54 F. Coloma, J.M. Coronado, C.H. Rochester y J. Anderson, Catal. Lett. 51 (1998) 155.

55 A. Dandekar y M.A. Vannice, J. Cat. 183 (1999) 344.

56 J. Kaspar, M. Graziani, J. Molec. Catal. 72 (1992) 243.

57 M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher, J. Catal. 166 (1997) 25.

58 M.A. Vannice y B. Sen, J. Catal. 115 (1989) 65.

59 F. Coloma, J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, F. Rodríguez-Reinoso y A. Sepúlveda-Escribano, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3063.

60 K. Liberková y R. Touroude, J. Mol. Catal. A: Chem. 180 (2002) 221.

61 D.I. Jerdev, A. Olivas y B.E. Koel, J. Catal. 205 (2002) 278.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

5.- Catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$.

A
B
B
H
C
D
G

5. Catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$.

5.1. Introducción. 155
5.2. Experimental. 156
5.2.1. El soporte. 156
5.2.1.1. La tela. 156
5.2.1.2. El óxido de titanio. 157
5.2.2. Preparación de los catalizadores. 157
5.3. Caracterización de los catalizadores. 158
5.4. Resultados y discusión. 161
5.4.1. Caracterización de los catalizadores. 161
5.4.1.1. Adsorción de N_2. 161
5.4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido. 162
5.4.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión. 164
5.4.1.3. Reducción a temperatura programada. 166
5.4.1.4. Análisis de XPS. 168
5.4.2. Comportamiento Catalítico. 174
5.4.2.1. Hidrogenación de crotonaldehido. 174
5.4.2.2. Oxidación de CO. 184
5.4.2.2.1. Influencia de la temperatura de reducción. 185
5.4.2.3. Hidrogenación de tolueno. 186
5.5. Preparación de tubos de TiO_2 189
5.5.1. Introducción. 189
5.5.2. Preparación. 191
5.6. Conclusiones. 197
5.7. Bibliografía. 199

5.1. Introducción.

El dióxido de titanio está considerado como uno de los componentes catalíticos más prometedores en distintas reacciones. Sin embargo presenta algunos inconvenientes tales como baja superficie específica y baja estabilidad térmica. Para solucionar esos problemas y mejorar sus propiedades, se está investigando una serie de materiales tales como óxidos mixtos o soportes sobre los que se deposita óxido de titanio, y que actúan como fase activa o soporte de catalizadores en diferentes reacciones. Así, se han estudiado los óxidos mixtos de titania-alúmina para reacciones de hidrotratamiento (HDT) [1,2,3] y para eliminar los gases de combustión (CO y NO) [4]. Para desarrollar fotocatalizadores se han soportado láminas de óxido de titanio sobre vidrio, sílice monocristalina y se han preparado óxidos de indio-titanio [5]. Se ha estudiado la combinación titania-sílice para la epoxidación de olefinas [6], para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles MnO_x/WO_3-TiO_2 [7] y para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehido $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$ [8]. Algunos de estos estudios, especialmente los de los óxidos mixtos de titania-alúmina, han profundizado en el método de preparación y las características finales del material.

También se ha trabajado sobre el efecto de diferentes componentes del catalizador sobre la fase activa. Kijenski y Winiarek prepararon catalizadores de $Pt/TiO_2/SiO_2$ y $Pt/TiO_2/MgO$ y los utilizaron en la hidrogenación de aldehidos α,β-insaturados, con buenos resultados. La actividad y selectividad del Pt depositado sobre soportes que habían sido modificados con óxidos de metales de transición en monocapas eran mayores que las de los sistemas clásicos Pt-óxido inorgánico; la actividad del Pt era modificada por los efectos de SMSI (interacción fuerte metal – soporte) y SOOI (interacción fuerte óxido-óxido) [9].

Asimismo se ha estudiado la preparación de óxidos de metales sobre carbón para su aplicación en la reducción de NO [10]. Sin embargo, la utilización de materiales carbonosos como soporte de óxido de titanio es un campo en el que se ha investigado

poco. Las únicas referencias que se han encontrado son relativas a electrodos de fibra de carbono modificados con óxido de titanio [11] y, muy recientemente, a la preparación de titania/carbón activado mediante impregnación con butilato de titanio (IV) [12].

En este Capítulo se describe la preparación de catalizadores soportados sobre dióxido de titanio con una elevada superficie específica. Para conseguir estos soportes se depositó una capa de TiO_2 sobre un soporte que se caracteriza por su alta superficie, inercia, estabilidad química e interesantes características texturales: las telas de carbón activado. Al depositar el dióxido de titanio se persiguen dos objetivos: 1) conseguir materiales más baratos que los soportados sobre titania másica, ya que las telas de carbón activado son relativamente baratas y, 2), que al conseguir soportes con mayor superficie se aumente su eficacia en reacciones catalíticas. Asimismo, la forma física final de estos materiales facilita el transporte de materia a través del catalizador.

Por otro lado, el óxido de titanio es un soporte capaz de interaccionar fuertemente con las fases metálicas que se encuentran soportadas sobre él (efecto SMSI). Al ser depositado sobre la tela de manera que se aumenta su superficie específica, es probable que el grado de SMSI se vea afectado, lo que constituye un interesante objeto de estudio.

5.2. Experimental.

5.2.1. El soporte.

5.2.1.1. La tela.

Se utilizó como soporte la tela de carbón activado (TCA) suministrada por Actitex® (RS 1301). Sin embargo, con el fin de que la capa de óxido de titanio que se iba a depositar encima se anclara mejor, se sometió la tela original a un proceso de oxidación suave. De esta manera se generaron grupos oxigenados superficiales que permitieron una mejor interacción con el precursor del dióxido de titanio. La tela de carbón activado se oxidó con peróxido de hidrógeno 12 N durante 66 h a temperatura ambiente. A continuación, se secó en estufa a 343 K durante 24 h.

5.2.1.2. El óxido de titanio.

Como precursor del dióxido de titanio se utilizó isopropóxido de titanio (IV). Se disolvieron las cantidades adecuadas del precursor para introducir un 10 y un 17% en peso de óxido de titanio en 40 ml de tetrahidrofurano. Con la disolución se impregnó la tela de carbón activado y se dejó secar en campana durante 24h. El isopropóxido de titanio es sensible a la humedad, de manera que en contacto con ella se produce la hidrólisis del compuesto y se forma TiO_2 [13]. Para favorecer este proceso y que se produjese de manera homogénea en toda la superficie del soporte, se tendieron las telas en una cámara climática con una atmósfera del 65% de humedad relativa durante 24 h. A continuación se secaron en estufa a 373 K durante una noche.

Posteriormente se llevó a cabo la calcinación del soporte. Normalmente, la preparación de los soportes constituidos por óxidos metálicos incluye una etapa de calcinación en aire. Sin embargo, en este caso, el hecho de que el soporte contuviese tela de carbón activado, que se quema en contacto con el oxígeno a elevadas temperaturas, condicionaba el tratamiento de calcinación. Así, se realizaron experimentos previos de Termogravimetría (TG) para determinar la temperatura adecuada de la calcinación. Se llegó a la conclusión de que 573 K en aire era una temperatura apropiada para realizarla, y se sometió a las muestras a ese tratamiento durante 2h. Así se obtuvieron los soportes $10TiO_2/TCA$ y $17TiO_2/TCA$.

5.2.2. Preparación de los catalizadores.

Se prepararon catalizadores bimetálicos Pt-Sn siguiendo los mismos pasos que en los capítulos anteriores. El método de preparación fue el siguiente:

- Introducción del SnO_2: Los soportes, constituidos por el óxido de titanio sobre la tela de carbón activado, fueron impregnados con una disolución acuosa del precursor de estaño preparada mediante la disolución de oxalato de estaño (II) (Aldrich 98%) en ácido nítrico al 5%, en la cantidad necesaria para conseguir que los catalizadores contuviesen

un 1% de SnO_2 en peso. Para estabilizar las especies de Sn se trató la muestra, una vez seca, en atmósfera inerte (He) a 623 K durante 3h.

- Impregnación del Pt: se utilizó una disolución de H_2PtCl_6 (Aldrich) en acetona para impregnar las muestras con un 1% en Pt. La impregnación se llevó a cabo en rotavapor a 333 K durante 24h y, a continuación, se secó la muestra a 393 K en aire.

Así se obtuvieron los catalizadores $PtSn/10TiO_2/TCA$ y $PtSn/17TiO_2/TCA$, que contenían respectivamente un 0.81% y 0.84% en Pt, determinado mediante Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). También se preparó de la misma manera un catalizador monometálico de Pt, $Pt/10TiO_2/TCA$, que contenía 0.56 % en Pt.

5.3. Caracterización de los catalizadores.

Adsorción de N_2.

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, en un equipo automático Omnisorp. Previamente las muestras se desgasificaron durante 4h a 523 K, con una presión residual de 10^{-5} Torr.

Reducción y Descomposición a Temperatura Programada (RTP y DTP).

La caracterización de los grupos oxigenados de la tela de carbón activado se llevó a cabo mediante experimentos de descomposición a temperatura programada (DTP). El estudio de la reducibilidad de los catalizadores se realizó mediante RTP. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U conectado a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200, MS-Cube, VariCube. Se usó una corriente de helio puro en el caso de los DTP y de 5% H_2/He en los RTP. En todos los casos el flujo total se fijó en 50 $ml \cdot min^{-1}$ y la cantidad de muestra en torno a 0.15g.

Difracción de Rayos X.

Para determinar las fases cristalinas de los catalizadores se empleó la técnica de Difracción por Rayos X con un equipo Seifert JSO-Debyeflex 2002, con radiación de Cu y filtro de Ni, corriente de 42 kV / 35 mA y detector de centelleo.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La caracterización se realizó en un espectrómetro VG-Microtech Multiab 3000, equipado con un analizador de electrones hemiesférico y una fuente de rayos X Mg Kα ($h\nu$ = 1253.6 eV, 1 eV = $1.6302 \cdot 10^{-19}$ J) 300. Las muestras fueron introducidas en una cámara de pretratamiento y reducidas en H_2 durante 1h a 523, 623 ó 723 K antes de ser transferidas a la cámara de análisis. Antes de registrar el espectro, las muestras se mantuvieron en la cámara de análisis hasta que la presión residual alcanzó los $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Los espectros se registraron a una energía de paso de 50 eV. Las intensidades se estimaron calculando la integral de cada pico, una vez sustraído el fondo y ajustando la curva experimental a combinaciones de curvas Lorenzianas (30%) y Gausianas (70%). Todas las energías de ligadura están referidas a la línea C1s a 284.6 eV, y los valores de energía de ligadura se obtuvieron con una precisión de ±0.2 eV.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las fotografías fueron tomadas con dos microscopios electrónicos de barrido, un HITACHI S-3000 N y un JEOL-JSM 840, utilizando en todos los casos un haz de electrones de 20 Kv y obteniendo las imágenes mediante un detector de electrones secundarios.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

También se caracterizaron las muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM-2010, que trabaja con una tensión de aceleración de 200 kV, un filamento de LaB_6, una resolución entre planos de 0.14 nm y una resolución entre puntos de 0.25 nm.

Medidas catalíticas.

Se estudió el comportamiento catalítico de las muestras en la hidrogenación de tolueno y de crotonaldehido (2-butenal) en fase vapor. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U a presión atmosférica. Previamente, los catalizadores (aproximadamente 0.2 g) fueron sometidos a tratamientos de reducción *in situ* a temperaturas de 523, 623 y 723 K en flujo de hidrógeno (50 $cm^3 \cdot min^{-1}$) durante 4h, y se enfriaron en ese gas hasta la temperatura de reacción. La hidrogenación de tolueno se llevó a cabo a 333 K, con una mezcla de gases que contenía hidrógeno y tolueno (Aldrich, HPLC grado) en una relación H_2/C_7H_8 de 36. La hidrogenación de crotonaldehido se llevó a cabo a 353 K con una mezcla de gases que contenía hidrógeno y crotonaldehido en una relación de 26 y un flujo total de 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Las mezclas reactivas se prepararon pasando el flujo de hidrógeno a través de saturadores con tolueno o crotonaldehido que estaban termoestabilizados a 293 K en ambos casos. El análisis de los reactivos y productos a la salida del reactor se llevó a cabo mediante cromatografía de gases con una columna semicapilar Carbowax 20 M 58/90.

También se estudió el comportamiento catalítico de las muestras en la oxidación de CO. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial de cuarzo en forma de U, conectado a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200, MS-Cube, VariCube. Se utilizó una mezcla de gases de $CO:O_2$:He en la relación de 10:10:80, un flujo total de 50 $ml \cdot min^{-1}$, y una cantidad de catalizador de 0.1g aproximadamente. Las muestras fueron reducidas *in situ* mediante un flujo de 50 $ml \cdot min^{-1}$ de H_2 puro durante 4h. A continuación se cambió el gas a He y se limpió la superficie del catalizador durante 1.5 h antes de bajar la temperatura e introducir la mezcla de reacción.

5.4. Resultados y discusión.

5.4.1. Caracterización de los catalizadores.

5.4.1.1. Adsorción de N_2.

La determinación de la superficie de los catalizadores se llevó a cabo obteniendo las correspondientes isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, que se presentan en la Figura 5.1. En ella se incluyen también, a modo de comparación, las isotermas obtenidas con los catalizadores soportados sobre la tela de carbón activado y sobre el TiO_2. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de superficie específica, determinados a partir de dichas isotermas por aplicación del método BET, de los catalizadores $PtSn/10TiO_2/TCA$, $PtSn/17TiO_2/TCA$, PtSn/TCA y $PtSn/TiO_2$.

Tabla 5.1. Área BET (N_2, 77K) de las muestras con distinto soporte.

Muestra	$PtSn/10TiO_2/TCA$	$PtSn/17TiO_2/TCA$	PtSn/TCA	$PtSn/TiO_2$
Área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	903	846	1200	50

Los catalizadores titania-tela presentan una elevada superficie específica, que indica que se ha conseguido preparar dióxido de titanio finamente disperso sobre un material inerte con unas interesantes propiedades texturales. En la Figura 5.1 se puede observar que los nuevos catalizadores, aunque con parte de la microporosidad obstruida, presentan la misma distribución del tamaño de poro que las telas de carbón activado, ya que la forma de las isotermas es semejante y muy distinta a la del óxido de titanio másico que apenas presenta desarrollo de la microporosidad.

Los resultados son muy interesantes ya que no se han encontrado en bibliografía datos de titania soportada sobre materiales carbonosos en los que el material final presentase una superficie específica tan elevada. Schwickardi y col. prepararon titania/carbón activado mediante impregnación con butilato de titanio (IV), pero la

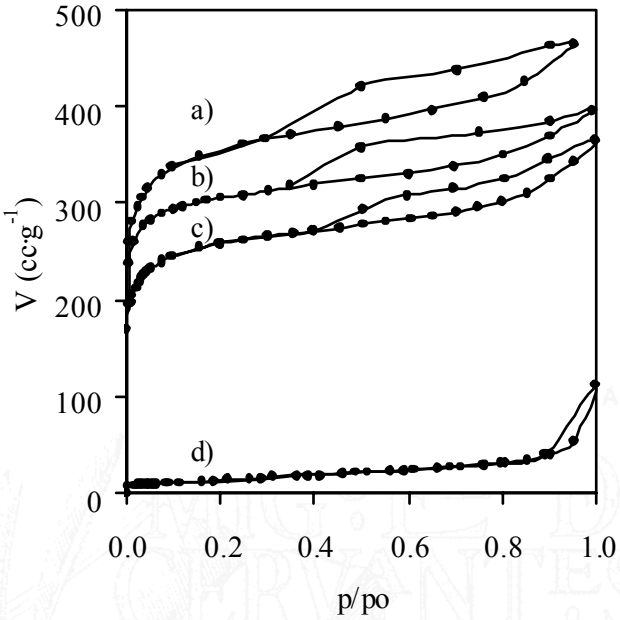


Fig. 5.1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de las muestras PtSn/TCA (a), $PtSn/10TiO_2/TCA$ (b), $PtSn/17TiO_2/TCA$ (c) y $PtSn/TiO_2$ (d).

superficie BET de sus muestras era de sólo 200 $m^2 \cdot g^{-1}$ [12].

5.4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

Para apreciar con más detalle las características superficiales de las muestras TiO_2/TCA se observaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la Figura 5.2 aparecen las fotografías correspondientes al catalizador $PtSn/17TiO_2/TCA$. En la Figura 5.2.**a** se puede observar que la superficie del catalizador es homogénea, las fibras tienen un diámetro fijo y el grado en el que están recubiertas con el óxido de titanio es uniforme. La Figura 5.2.**b** corresponde a la fotografía de una de las fibras con 6000 aumentos. En ella se aprecia que sobre la superficie del carbón existe una capa de óxido de titanio que resulta fácil de distinguir, ya que en algunas zonas presenta grietas y las fibras de carbón activado nunca se fracturan así. Así, como muestra la Figura 5.2.**c**,

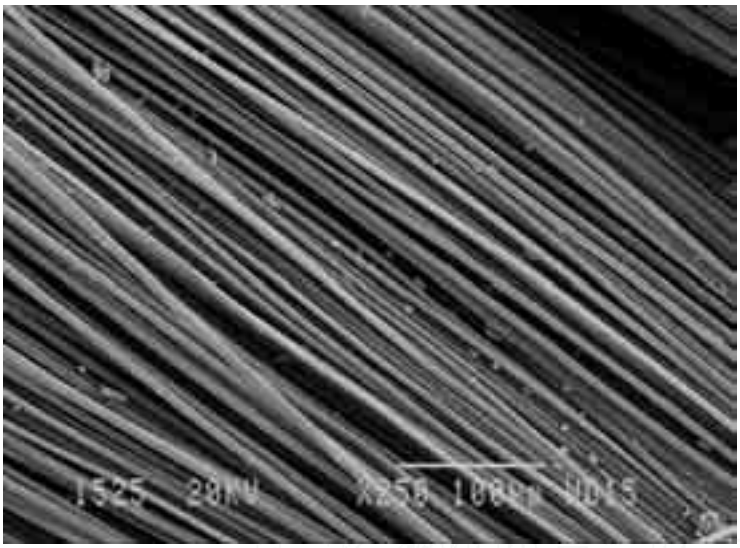


Fig. 5.2.a. Fotografía del catalizador $PtSn/17TiO_2/TCA$, tomada con 250 aumentos.

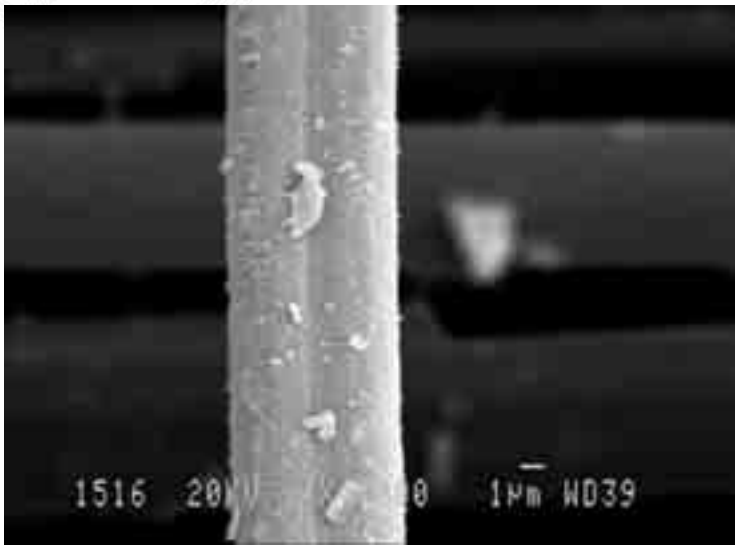


Fig. 5.2.b. Fotografía del catalizador $PtSn/17TiO_2/TCA$, tomada con 6000 aumentos.

Fig. 5.2.c. Fotografía del catalizador $PtSn/17TiO_2/TCA$, tomada con 10000 aumentos.

obtenida con 10000 aumentos, la superficie de la fibra de carbón activado queda completamente recubierta. Al analizar las imágenes en profundidad se puede apreciar que la capa de óxido de titanio que cubre las fibras de carbón presenta una superficie irregular. El análisis de la estructura cristalina se llevó a cabo por Difracción de Rayos X y reveló que el óxido de titanio depositado sobre la superficie de la tela de carbón activado era básicamente un sólido amorfo sin una estructura cristalina definida, aunque un pequeño porcentaje, probablemente el que no estuviese bien disperso sobre la superficie de la TCA, estaba constituido por la fase rutilo.

5.4.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se analizaron los catalizadores mono y bimetálicos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). En la Figura 5.3 se presentan las fotografías de TEM de los catalizadores $Pt/10TiO_2/TCA$ (**a**) y $Pt\text{-}Sn/10TiO_2/TCA$ (**b**) tras ser sometidas al tratamiento de reducción a 623 K.

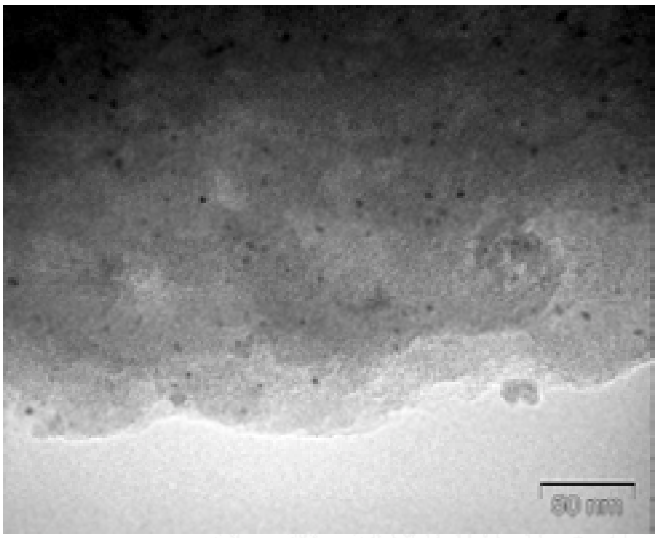


Fig. 5.3.a. Fotografía TEM del catalizador $Pt/10TiO_2/TCA$, tomada con 400000 aumentos.

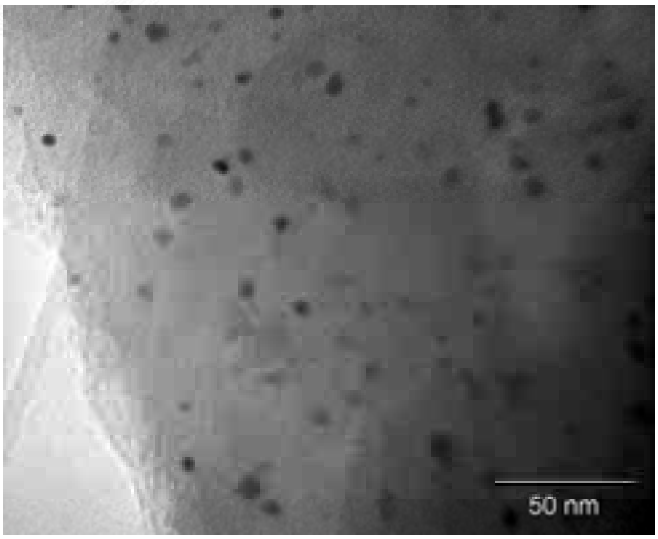


Fig. 5.3.b. Fotografía TEM del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$, tomada con 600000 aumentos.

La Figura 5.3.**a** corresponde a la fotografía del catalizador $Pt/10TiO_2/TCA$, tomada con 400000 aumentos. En ella se puede observar la estructura amorfa del carbón y el dióxido de titanio sobre la cual está distribuida de una manera muy homogénea la fase activa, el Pt. Se puede apreciar que éste se encuentra bien disperso por la superficie del soporte, y que sus partículas tienen un tamaño uniforme en torno a 2 nm. La Figura 5.3.**b** corresponde a fotografía del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$, tomada con 600000 aumentos. En ella se puede apreciar con mayor detalle la estructura homogénea del soporte amorfo y sobre él, las fases activas de Pt y Sn uniformemente distribuidas. Las partículas del catalizador bimetálico también presentan un diámetro uniforme de 6 nm. Desafortunadamente no se puede distinguir si las partículas corresponden al Pt, al Sn o si los metales se encuentran formando aleación.

El hecho de que las partículas del catalizador bimetálico Pt-Sn sean mayores que las de Pt en el catalizador monometálico fue observado ya en los catalizadores soportados sobre óxido de titanio exclusivamente, estudiados en el Capítulo IV. Asimismo, existen referencias de Crabb [14] y Llorca [15], que encontraron que al incrementar el contenido en metales de sus catalizadores de Pt-Sn, aumentaba el tamaño de las partículas, medido por TEM.

5.4.1.3. Reducción a temperatura programada.

El grado de interacción de los metales entre sí y el que existe entre ellos y el soporte puede obtenerse mediante análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP). En la Figura 5.4 se han representado los perfiles de RTP de la muestra de estaño soportado en tela de carbón activado, Sn/TCA (**a**), el catalizador PtSn/TCA (**b**) y las muestras con Pt-Sn y óxido de titanio sobre la tela de carbón activada, (**c**) $PtSn/10TiO_2/TCA$ y (**d**) $PtSn/17TiO_2/TCA$.

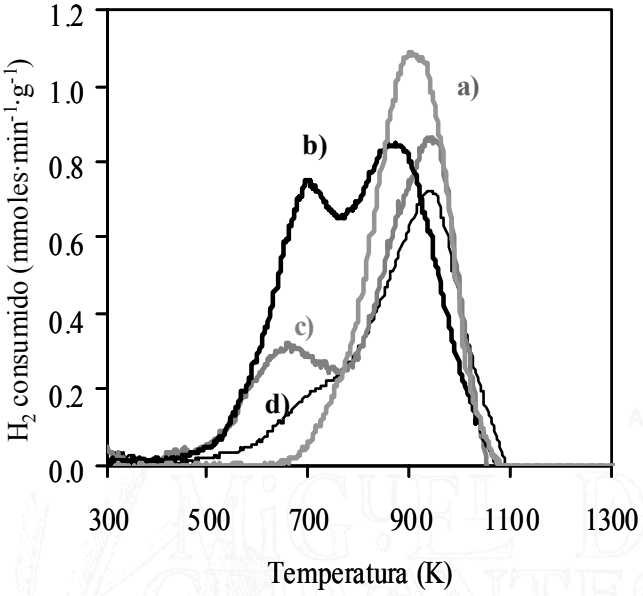


Fig. 5.4. RTP de las muestras Sn/TCA (**a**), PtSn/TCA (**b**) $PtSn/10TiO_2/TCA$ (**c**) y $PtSn/17TiO_2/TCA$ (**d**).

El perfil de la muestra Sn/TCA (a) muestra un pico de reducción centrado a 915 K que se atribuye a la reducción del óxido de estaño a estaño metálico. Sin embargo, el perfil del catalizador PtSn/TCA (b) presenta dos bandas solapadas centradas a 710 y 875 K, respectivamente. La banda a baja temperatura se asigna a la reducción del óxido de estaño más cercano al platino por medio de los átomos de hidrógeno que han sido generados en la superficie del platino y difunden hacia el óxido. El segundo pico de consumo de hidrógeno aparece a una temperatura cercana a la del pico obtenido para la muestra que contenía sólo óxido de estaño sobre la tela de carbón activado, Sn/TCA, y se asigna a la reducción del SnO_2 que no está interaccionando con el platino o lo hace en menor extensión. En los perfiles de RTP de los catalizadores con óxido de titanio también se pueden distinguir esas dos bandas. Los picos a mayor temperatura se corresponden con la banda asignada a la reducción del SnO_2 másico, aunque los máximos están algo desplazados a temperatura superior, 945 K en ambos casos. Respecto al pico a baja

temperatura, que corresponde a la reducción del óxido de estaño cercano al Pt, la banda aparece clara en el catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$, pero sólo aparece como un hombro en la curva correspondiente al $PtSn/17TiO_2/TCA$. Lo que llama la atención es que teniendo en cuenta que los contenidos de los catalizadores en Pt y en Sn son similares, las curvas de RTP muestran una diferencia apreciable en cuanto a la cantidad de hidrógeno consumido. Los catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$ muestran una banda a alta temperatura menor que la de la muestra Sn/TCA, que no es compensada con la existencia de una reducción previa a menor temperatura. Además, comparando los dos catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$, el que tiene el mayor contenido en óxido de titanio, 17% de TiO_2, es el que consume menos hidrógeno. Esto parece indicar que o bien la presencia de TiO_2 inhibe la reducción del óxido de estaño, o el óxido de titanio se distribuye de manera que es capaz de tapar parte del SnO_2, impidiendo portanto su reducción.

5.4.1.4. Análisis de XPS.

El análisis superficial de los catalizadores se ha realizado mediante experimentos de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). En las Figuras 5.5 y 5.6 se representan las curvas correspondientes a las regiones Pt 4f y Sn $3d_{3/2}$ de los catalizadores frescos (tratamiento en vacío a temperatura ambiente), y reducidos *in situ* (en hidrógeno, a 523, 623 ó 723 K durante 1h) referidas a la energía de ligadura de C1s a 284.6 eV de las muestras $PtSn/10TiO_2/TCA$ (a) y $PtSn/17TiO_2/TCA$ (b) respectivamente. En la Tabla 5.2 y 5.3 se presentan los valores de las energías de ligadura de los niveles Pt $4f_{7/2}$, Sn $3d_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ para los catalizadores con el 10 y el 17 % de óxido de titanio, respectivamente. También se muestran los porcentajes atómicos superficiales de los distintos elementos y las relaciones atómicas entre los metales. Los primero que se aprecia es que los valores correspondientes a los dos catalizadores son muy similares para todas las regiones. Esto no resulta muy sorprendente ya que, como se observó mediante

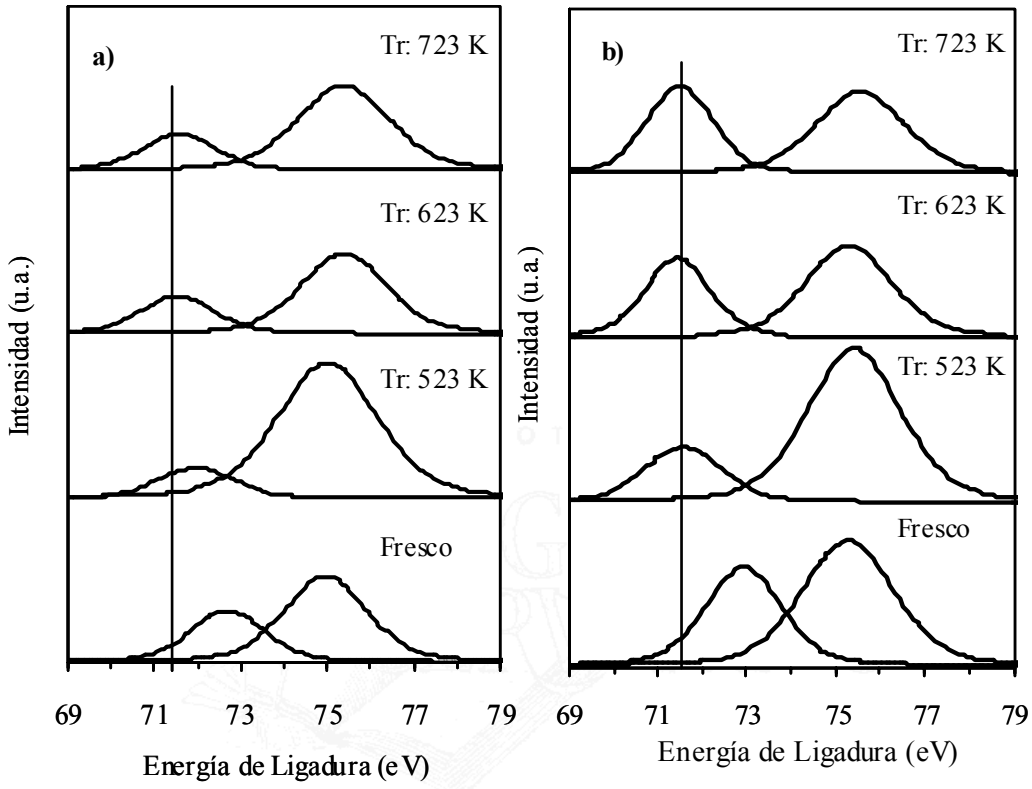


Fig. 5.5. XPS de la región Pt 4f de los catalizadores frescos y reducidos a 523, 623 y 723 K, de las muestras $PtSn/10TiO_2/TCA$ (a) y $PtSn/17TiO_2/TCA$ (b).

las isotermas de adsorción de nitrógeno y en las imágenes de SEM, las telas se encuentran totalmente recubiertas en los dos casos, y la fase activa debe encontrarse sobre del TiO_2 en los dos catalizadores. La energía de ligadura del Pt $4f_{7/2}$ en los catalizadores frescos es de 72.7 y 72.9 eV para los catalizadores con el 10 y el 17 % de dióxido de titanio respectivamente. Como ya se ha discutido en los capítulos previos estos son unos valores muy bajos para el Pt(IV) (cuya energía de ligadura se sitúa en torno a 75.3 eV (K_2PtCl_6)), y más cercanos a los del Pt (II) (que en el $PtCl_2$ presenta una energía de ligadura de 73.4 eV). Resulta interesante observar que en los catalizadores soportados sobre TCA los análisis de XPS reflejaban un valor parecido, 72.5 eV, que se

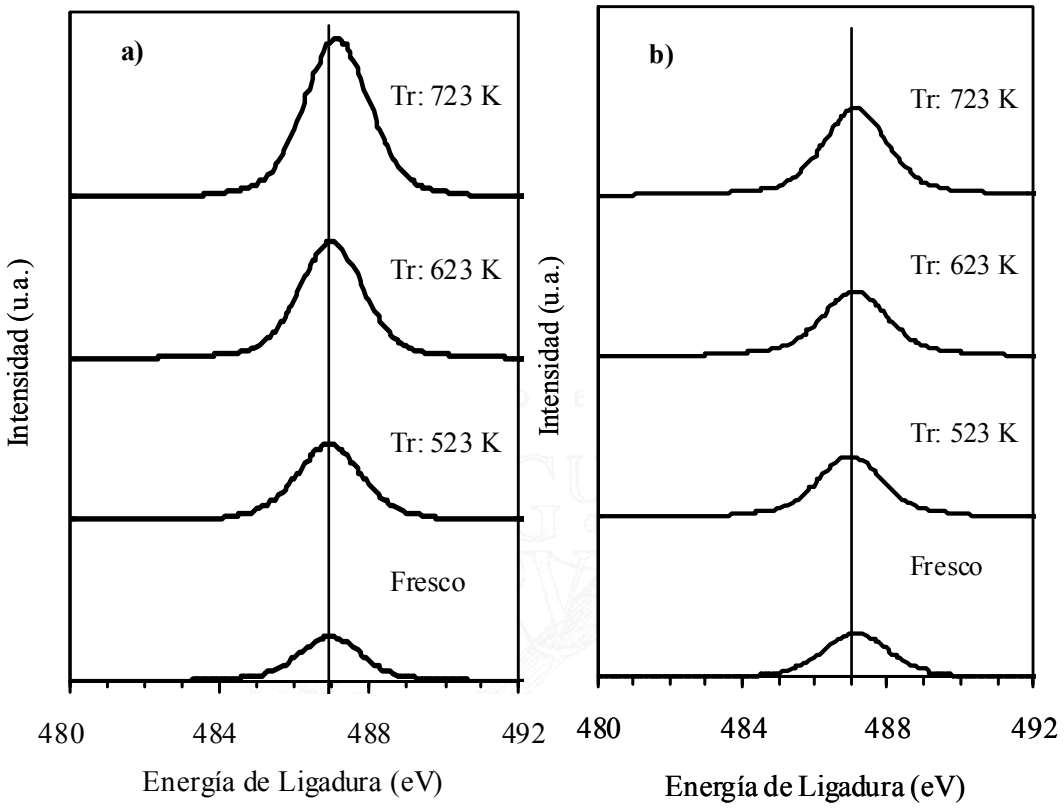


Fig. 5.6. XPS de la región Sn $3d_{3/2}$ de los catalizadores frescos y reducidos a 523, 623 y 723 K, de las muestras $PtSn/10TiO_2/TCA$ (a) y $PtSn/17TiO_2/TCA$ (b).

explicaba en base a una reacción redox entre las especies Pt(IV) y las de Sn (II) de los precursores, dando lugar a las especies Pt(II) y Sn (IV). Al aumentar la temperatura del tratamiento de reducción es cuando se produce la reducción del Pt. De manera que a 523 K el platino se encuentra metálico, pero en un estado deficiente en electrones, lo que se pone de manifiesto en una disminución de la energía de ligadura hasta 72.0 eV en el catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ y hasta 71.6 eV en el $PtSn/17TiO_2/TCA$. La reducción del Pt al estado metálico en los sistemas Pt-Sn antes de los 523 K ya ha sido observada en los catalizadores soportados sobre TCA y TiO_2.

Tabla 5.2. Análisis por XPS de la muestra $PtSn/10TiO_2/TCA$.

Análisis de XPS				
$PtSn/10TiO_2/TCA$				
Fresco	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.3, 531.7, 533.2	43.3	0.0330	0.00056
Pt	72.7	0.027		
Sn	486.9	0.817		
Ti	459.1	6.81		
Cl	199.1	1.00		
Tr. 523 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.4, 531.8, 533.5	41.41	0.0109	0.00037
Pt	72.0	0.0126		
Sn	486.9	1.15		
Ti	459.1	8.89		
Cl	199.2	0.58		
Tr. 623 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.4, 531.7, 533.8	40.12	0.0091	0.00034
Pt	71.5	0.0155		
Sn	486.9	1.7		
Ti	459.1	11.96		
Cl	199.7	0.13		
Tr. 723 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.6, 531.7, 533.8	40.19	0.0062	0.00037
Pt	71.6	0.0159		
Sn	487.1	2.58		
Ti	459.3	13.98		
Cl	199.8	0.22		

Tabla 5.3. Análisis por XPS de la muestra $PtSn/17TiO_2/TCA$.

Análisis de XPS				
$PtSn/17TiO_2/TCA$				
Fresco	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.6, 532.0, 533.6	37.32	0.0601	0.00077
Pt	72.9	0.042		
Sn	487.1	0.701		
Ti	459.3	6.447		
Cl	199.3	0.906		
Tr. 523 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.4, 531.9, 533.8	36.9	0.0248	0.00042
Pt	71.6	0.022		
Sn	486.9	0.885		
Ti	459.2	9.1		
Cl	199.3	0.43		
Tr. 623 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.5, 531.5, 533.5	29.5	0.0278	0.00042
Pt	71.4	0.026		
Sn	487.1	0.943		
Ti	459.3	7.29		
Cl	199.2	0.24		
Tr. 723 K	Energía de Ligadura (eV)	% Atómico	Pt/Sn	Pt/C
O	530.5, 531.3, 533.4	28.3	0.023	0.00046
Pt	71.5	0.029		
Sn	487.1	1.25		
Ti	459.3	8.31		
Cl	199.2	0.16		

Además, al igual que en el caso del PtSn/17TiO_2/TCA, con los otros soportes se observaba que el proceso de reducción se completaba antes de los 523 K, de manera que al incrementar la temperatura del tratamiento, el grado de reducción no variaba. Sin embargo, el caso del catalizador PtSn/10TiO_2/TCA difiere un poco de los demás en cuanto a que el proceso de reducción parece más gradual al ir aumentando la temperatura de reducción. La muestra fresca tiene una energía de ligadura de 72.7 eV. Tras la reducción a 523 K disminuye 0.7 eV, hasta 72.0 eV, y tras la reducción a 623 K se observa otra ligera disminución de 0.4 eV hasta 71.5 eV, que es la energía de ligadura que mantiene en la muestra reducida a 723 K. Esta anomalía no parece muy significativa, pero puede tener repercusiones en el comportamiento de los catalizadores.

Los dos catalizadores reducidos a 723 K poseen una energía de ligadura en la región Pt $4f_{7/2}$ de 71.5 eV. Este valor indica la presencia de platino en estado metálico algo deficiente en electrones. Se parece bastante al valor característico de los catalizadores soportados sobre tela, que era algo superior, 71.9 eV. Los resultados de caracterización por XPS que arrojan valores realmente bajos son los de los catalizadores soportados sobre la titania, 70.5 eV. Estos resultados indican que se produce una transferencia electrónica desde el soporte al platino cuando el soporte es óxido de titanio como ya observaron da Silva y col. [16], mientras que en el caso de utilizar como soporte tela de carbón activado, se produce el efecto contrario.

Aunque la tela de carbono está perfectamente recubierta del óxido de titanio y se considera que las fases activas de catalizador han sido depositadas sobre el TiO_2, parece que el estado de oxidación de Pt está más influido por la presencia de la tela y los valores de energía de ligadura se parecen más a los de los catalizadores soportados sobre TCA que a los soportados sobre TiO_2.

Respecto al estaño, los resultados del estudio mediante XPS resultan sumamente interesantes. Como se puede observar en las Tablas 5.2 y 5.3 y en la Figura 5.6, la energía de ligadura del nivel Sn $3d_{3/2}$ del estaño es siempre la misma, tanto en las muestras frescas como en aquellas que han sido sometidas durante una hora a

tratamientos de reducción a 523, 623 y 723 K: 487.0 eV. Los resultados son muy sorprendentes y distintos a los obtenidos con los demás catalizadores. En aquellos soportados sobre tela, la reducción del estaño comenzaba a temperaturas superiores a 523 K, y tanto a 623 como a 723 K se producía la reducción de alrededor del 70 % del total de las especies de estaño. En el caso de los catalizadores soportados sobre dióxido de titanio, la reducción del Sn no se veía tan favorecida, y aunque empezaba a producirse antes de los 523 K, sólo el 22% del total (incluso a 773 K) era reducido a estaño metálico. Los catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$ presentan unas características muy diferentes, ya que en ellos la reducción del estaño se ve completamente impedida. Mediante el estudio del comportamiento catalítico se analizará la repercusión de estas características en los valores de actividad y selectividad.

5.4.2. Comportamiento Catalítico.

5.4.2.1. Hidrogenación de crotonaldehido.

En la Figura 5.7 se representa la actividad catalítica (μmol de crotonaldehido transformado por segundo y gramo de Pt) en función del tiempo de reacción a 353 K, para el catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ reducido a 523, 623 y 723 K. En la Figura se puede observar que el aumento en la temperatura de reducción tiene un efecto muy positivo en la actividad catalítica. Así, tras 60 min. de reacción la muestra reducida a 523 K presenta una actividad de 17 μmol/g·s, la reducida a 623 K de 59 μmol/g·s, y la reducida a 723 K de 109 μmol/g·s. Este aumento de la actividad al aumentar la temperatura de reducción ya ha sido observado en las muestras soportadas sobre titania pura y se debe al efecto de interacción fuerte metal-soporte. Al aumentar la temperatura de reducción se favorece el recubrimiento de la fase activa con parches de subóxidos de titanio, TiO_{2-x}. Esto produce una disminución del número de átomos de platino disponibles, pero también crea sitios nuevos en la interfase metal-óxido que son catalíticamente activos para la reacción [17, 18, 19].

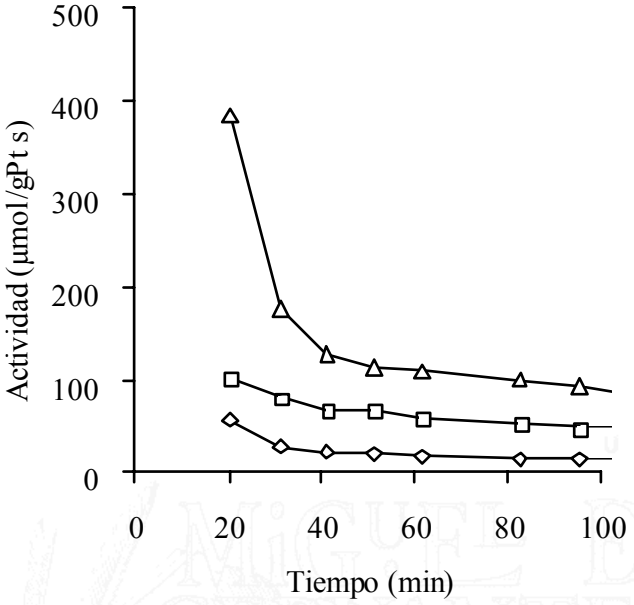


Fig. 5.7. Actividad del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ tras reducción a 523 K (◇), 623 (□) y 723 K (Δ).

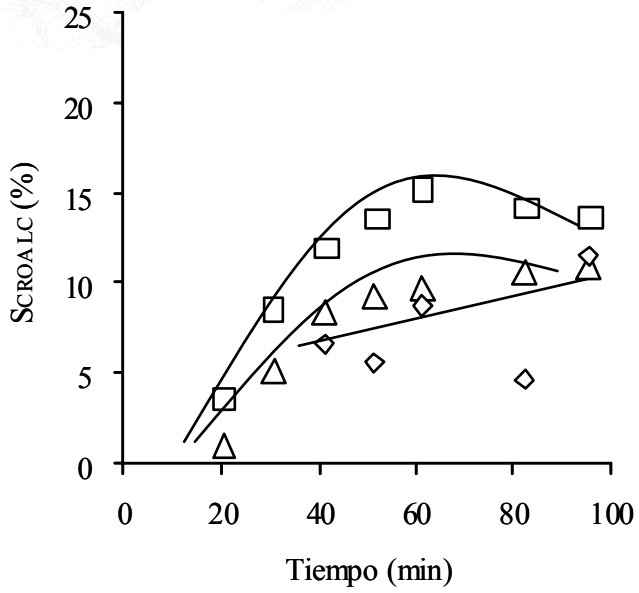


Fig. 5.8. Selectividad del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ tras reducción a 523 K (◇), 623 (□) y 723 K (Δ).

El efecto positivo de la temperatura de reducción no es tan evidente en los valores de selectividad hacia el alcohol crotílico en función del tiempo para las muestras reducidas a 523, 623 y 723 K (Figura 5.8.). La muestra reducida a la menor temperatura es la que presenta una menor selectividad, sin embargo la que mayor selectividad hacia el alcohol crotílico tiene no es la reducida a 723 K, sino la reducida a 623 K. Estos resultados no coinciden con los que se obtenían para los catalizadores soportados sobre titania, en los cuales al aumentar el grado de reducción aumentaba el efecto de interacción fuerte metal-soporte y se favorecía la creación de sitios muy selectivos para la hidrogenación a alcohol crotílico.

Al analizar los valores de selectividad se puede observar que en los primeros minutos de la reacción no se produce alcohol crotílico y la actividad catalítica se restringe a la producción de butanal, es decir, el producto de la hidrogenación del enlace olefínico. Al cabo de un tiempo de inducción la selectividad hacia el alcohol crotílico comienza a aumentar. Este tipo de perfiles fue observado para los catalizadores PtSn/TCA en el capítulo II y descrito por Margitfalvi [20], e indica que en los primeros minutos de la reacción se generan sitios selectivos para la hidrogenación del enlace carbonílico, mientras que se bloquean los que producen el butanal.

Al representar los valores de selectividad frente a conversión (Figura 5.9) es cuando mejor se aprecia el efecto de la temperatura de reducción sobre la selectividad del catalizador. Todas las muestras presentan valores de selectividad que oscilan entre el 4 y el 16%, mientras que los valores de conversión varían, debido a la desactivación, en una franja mucho mayor, desde el 2-3% que presenta la muestra reducida a 523 K, hasta el 68% de la muestra reducida a 723 K. Como se muestra en la Figura 5.7 al aumentar la temperatura de reducción en la muestra $PtSn/10TiO_2$/TCA se produce un aumento en la actividad catalítica, que se puede relacionar con un efecto de interacción fuerte entre los metales y el dióxido de titanio por la formación de nuevos sitios activos en la interfase Pt-TiO_2, en los cuales los cationes Ti^{3+} y/o las vacantes de oxígeno pueden interaccionar

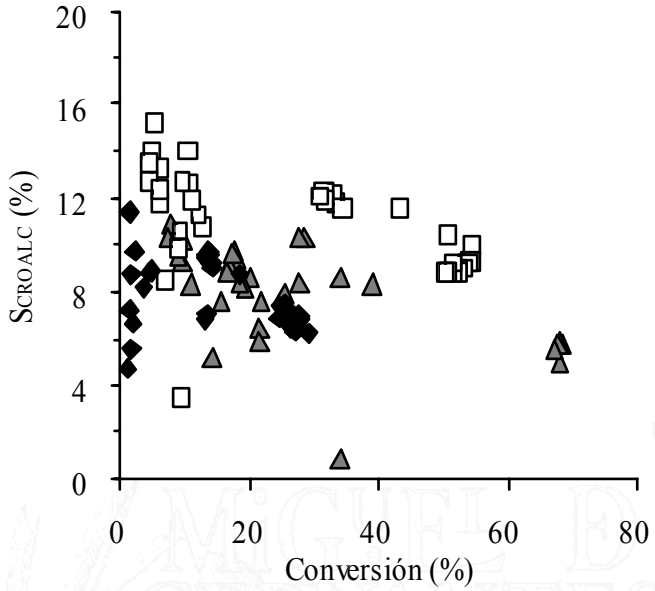


Fig. 5.9. Selectividad frente a conversión del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ tras reducción a 523 K (◆), 623 K (□) y 723 K (▲).

con el oxígeno terminal del crotonaldehido y activar la hidrogenación de ese doble enlace [21]. Así, el dióxido de titanio presente en el catalizador interacciona con la fase activa de Pt-Sn para originar nuevos sitios activos para la hidrogenación del crotonaldehido. Sin embargo, la variación de la temperatura de reducción no parece tener un efecto significativo en la selectividad hacia el alcohol crotílico, como sucedía en los catalizadores soportados sobre titania del capítulo IV.

Para profundizar en el estudio de este sistema con tantos componentes se estudiaron, paraa una temperatura de reducción determinada (523 K), las diferencias entre el catalizador bimetálico $PtSn/10TiO_2/TCA$ y el monometálico $Pt/10TiO_2/TCA$. En la Figura 5.10 se representan los valores de actividad para la hidrogenación de crotonaldehido. En ella se puede apreciar que el catalizador monometálico presenta una actividad superior al bimetálico. Ambos catalizadores presentan un máximo de actividad a bajos tiempos de reacción, entre 20 y 35 min., para después estabilizarse.

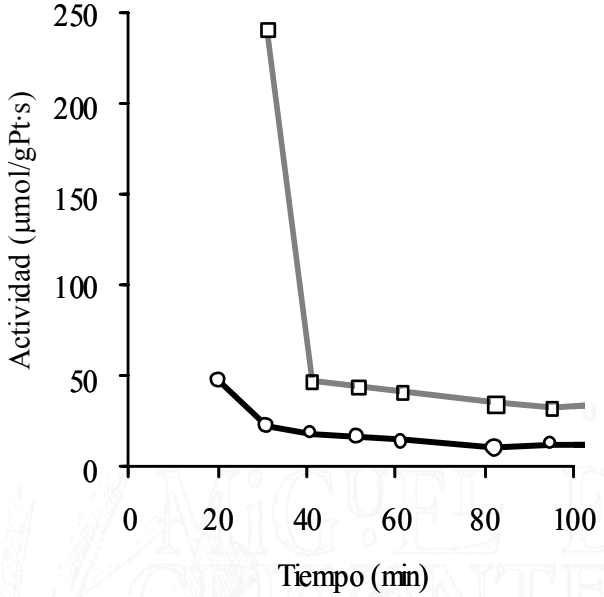


Fig. 5.10. Actividad de los catalizadores $Pt/10TiO_2/TCA$ (—) y $PtSn/10TiO_2/TCA$ (—) tras reducción a 523 K.

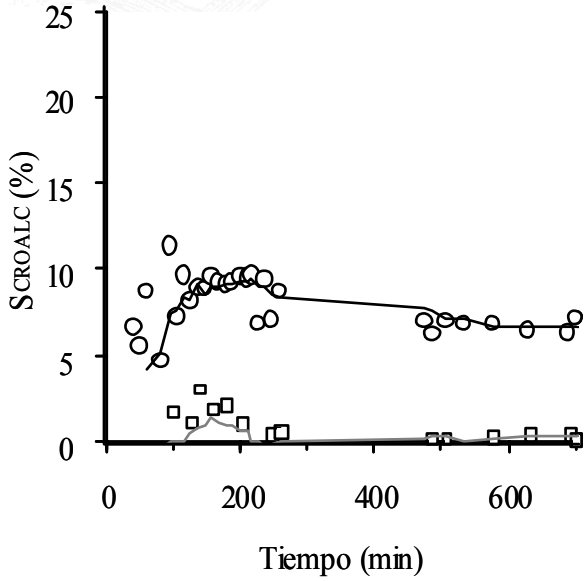


Fig. 5.11. Selectividad de los catalizadores $Pt/10TiO_2/TCA$ (—) y $PtSn/10TiO_2/TCA$ (—) tras reducción a 523 K.

La mayor actividad del catalizador monometálico puede deberse a un efecto de cubrimiento superficial del Pt por óxido de Sn. Los valores de actividad están referidos al contenido másico en platino, pero cuando al Pt se le añade estaño se produce un cubrimiento parcial por parte del SnO_2 que reduce la superficie expuesta y catalíticamente activa del Pt. En la Figura 5.11 se representan los valores de selectividad hacia el alcohol crotílico de los dos catalizadores, PtSn/10TiO_2/TCA y Pt/10TiO_2/TCA, reducidos a 523 K. En este caso se puede observar que el catalizador monometálico presenta una selectividad hacia el alcohol crotílico despreciable, muy inferior a la del bimetálico. Estas diferencias entre el catalizador Pt-Sn y el monometálico de Pt son aún más evidentes en la Figura 5.12, en la que se presentan los valores de selectividad frente al grado de conversión. Mientras que el catalizador Pt10TiO_2/TCA tiene una actividad superior a la del bimetálico, sus valores de selectividad son despreciables. El catalizador PtSn10TiO_2/TCA presenta una menor actividad y una mayor selectividad hacia el producto deseado. Hay que tener en cuenta que estos valores han sido obtenidos tras reducción a 523 K, que es la temperatura a la que el catalizador PtSn10TiO_2/TCA presenta menor actividad y a la que no es de esperar que se induzca la interacción fuerte metal-soporte. El efecto beneficioso del estaño como promotor del Pt en la reacción de hidrogenación del crotonaldehido ha sido ampliamente observado en numerosos estudios, así como en los capítulos anteriores.

Así, la presencia de óxido de estaño hace aumentar la selectividad hacia el producto deseado. El efecto beneficioso de la interacción entre los metales se debe a la interacción de las especies iónicas de estaño con el aldehído reactivo, que aumenta la polarización del grupo carbonílico y favorece el ataque de los átomos de hidrógeno quimisorbidos en el Pt sobre ese grupo [22,23,24]. Sin embargo, la actividad global disminuye, ya que el óxido de estaño se encuentra cubriendo en parte al platino, que es la fase activa para la reacción.

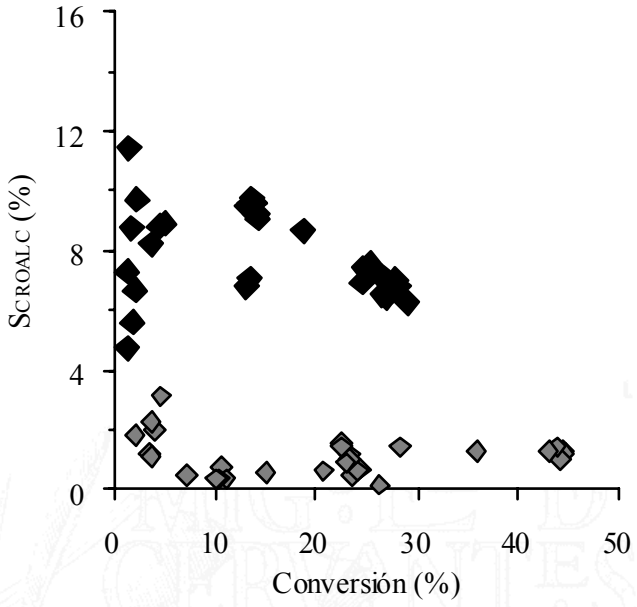


Fig. 5.12. Selectividad frente a conversión de los catalizadores $Pt/10TiO_2$/TCA (◆) y $PtSn/10TiO_2$/TCA (◆) tras reducción a 523 K.

A continuación se analiza la diferencia entre los catalizadores que están soportados sobre los distintos materiales. En la Figura 5.13 se representan las curvas de actividad frente al tiempo de reacción de los catalizadores PtSn/TCA, $PtSn/TiO_2$ y $PtSn10TiO_2$/TCA tras ser reducidos a 723, 773 y 723 K, respectivamente. En la Figura se puede observar que el menor valor de actividad se consigue con el catalizador soportado en la tela impregnada con titania. Los perfiles de las curvas son muy similares, con pendientes de desactivación semejantes. Si en el catalizador $PtSn/10TiO_2$/TCA el óxido de titanio recubre totalmente la tela de carbón activado y la fase activa se encuentra sobre esa titania, ¿cómo es posible que el catalizador presente unos valores de actividad mucho menores que los del catalizador $PtSn/TiO_2$?

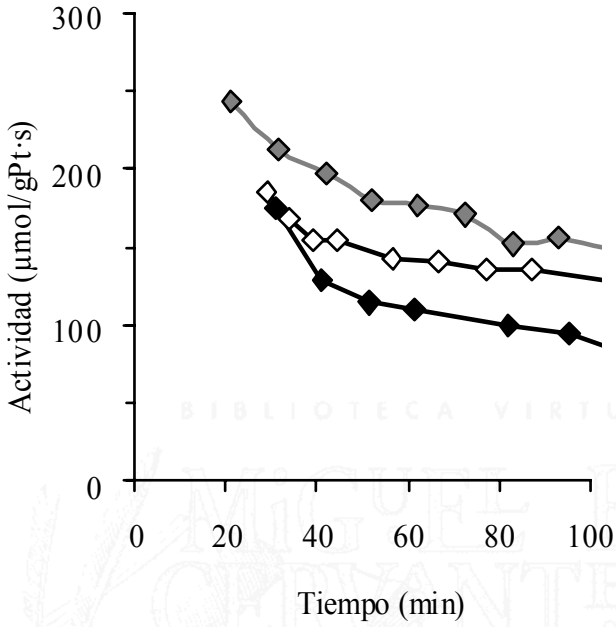


Fig. 5.13. Actividad de los catalizadores PtSn/TCA (◇), $PtSn/TiO_2$ (◆) y $PtSn/10TiO_2/TCA$ (◆) tras reducción a 723, 773 y 723 K, respectivamente.

Los resultados del análisis XPS del nivel Sn $3d_{3/2}$ que indicaban que el grado de oxidación del estaño no variaba al aumentar la temperatura de reducción hasta 723 K resultaban llamativos pero, junto con los de comportamiento catalítico, indican que se produce algún tipo de interacción entre la fase activa y los soportes, que no corresponde a la suma de las interacciones entre el Pt-Sn y la titania y la tela.

Para profundizar en el estudio del sistema se representan los valores de selectividad hacia el alcohol crotílico de los tres catalizadores en la Figura 5.14. Los valores de selectividad reflejan las grandes diferencias entre los catalizadores. El catalizador que presenta mayor selectividad es el de PtSn soportado sobre titania, en el que, como se explicó en el Capítulo IV, tras reducción a 773 K se produce un importante efecto de interacción fuerte metal-soporte que genera sitios muy selectivos para la hidrogenación del crotonaldehido a alcohol crotílico.

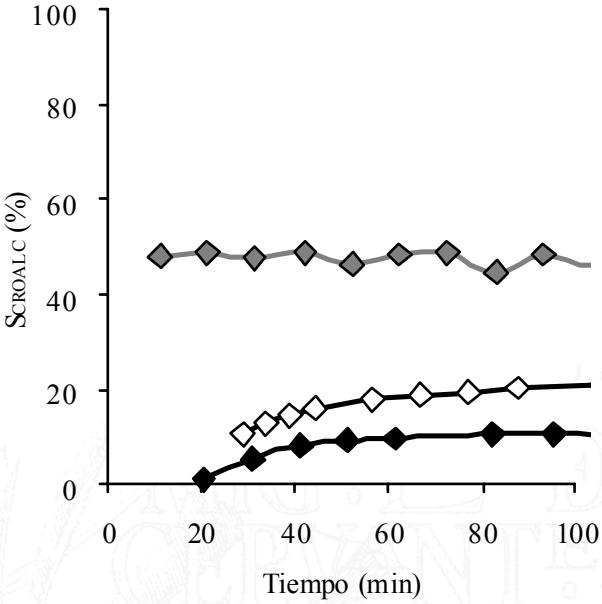


Fig. 5.14. Selectividad de los catalizadores PtSn/TCA (◇), $PtSn/TiO_2$ (◆) y $PtSn/10TiO_2/TCA$ (◆) tras reducción a 723, 773 y 723 K, respectivamente.

Por debajo de esos valores aparecen los del catalizador PtSn/TCA, en el que al no producirse este tipo de interacción era predecible que los resultados fuesen inferiores. Sin embargo, los menores valores de selectividad hacia el alcohol crotílico corresponden al catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$. Probablemente estos resultados estén relacionados con la ausencia de estaño metálico en el catalizador TiO_2/TCA. En la caracterización de los catalizadores de Pt-Sn soportados sobre tela y titania, cuyos resultados aparecen reflejados en los capítulos II y IV, se determinó que al aumentar la temperatura de reducción por encima de 523 K se produce la reducción del óxido de estaño de manera que se posibilita un mayor grado de interacción entre los metales o, incluso, la formación de aleación Pt-Sn. En el caso del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ el análisis de XPS refleja que no se produce la reducción del óxido de estaño (hasta la temperatura de reducción de 723 K), de manera que no es posible que se forme aleación. Como se ha descrito en los

otros capítulos, el mayor grado de interacción entre el platino y el estaño favorece mucho la selectividad hacia el alcohol crotílico. Por una parte se produce un efecto electrónico en el que el estaño dona carga electrónica al platino, lo que provoca un descenso de la energía de hidrogenación del enlace C=C y un aumento de la del enlace C=O. Por otra, la aleación Pt-Sn inhibe la hidrogenación del doble enlace olefínico, lo que contribuye también al aumento de la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado.

En la Figura 5.15 se representan los valores de selectividad frente a los de conversión para los tres catalizadores con distintos soportes, reducidos a alta temperatura. En ella se aprecia claramente que el catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ presenta valores, tanto de actividad como de selectividad hacia el alcohol crotílico, inferiores a los de los otros dos catalizadores.

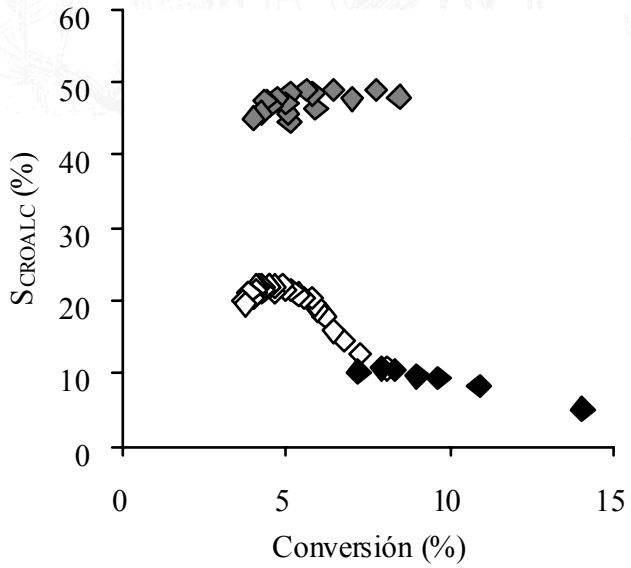


Fig. 5.15. Selectividad frente a conversión de los catalizadores PtSn/TCA (◇), $PtSn/TiO_2$ (◆) y $PtSn/10TiO_2/TCA$ (◆) tras reducción a 723, 773 y 723 K, respectivamente.

5.4.2.2. Oxidación de CO.

Para caracterizar mejor los catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$ se realizaron experimentos de oxidación de CO, con el objeto de evaluar su eficacia en esta reacción, así como para compararla con la de los catalizadores soportados sobre los otros soportes.

En la Figura 5.16 se representan las curvas de *light-off* de los catalizadores tras ser reducidos a 523 K, y en la Tabla 5.4 se muestran los valores de temperatura de *light-off* a los que se produce el 50% de la conversión. En la Figura se puede observar que las temperaturas a las que la conversión del CO es del 50% son muy altas, 547 y 552 K para las muestras $PtSn/17TiO_2/TCA$ y $PtSn/10TiO_2/TCA$, respectivamente. Si lo comparamos con la actividad de las muestras soportadas sobre tela y óxido de titanio (PtSn/TCA y $PtSn/TiO_2$) a la misma temperatura de reducción, se puede apreciar que las temperaturas

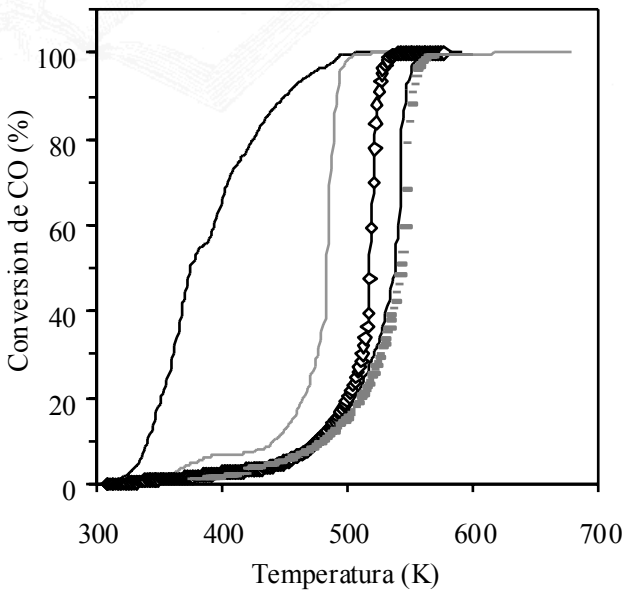


Fig. 5.16. Curvas de *light-off* de los catalizadores PtSn/TCA (—), $PtSn/TiO_2$(—), $PtSn/10TiO_2/TCA$ (┼) y $PtSn/17TiO_2/TCA$ (○), tras ser reducidos a 523 K.

de *light-off* de las muestras $PtSn/TiO_2$/TCA son las peores, aunque muy cercanas a las del PtSn/TCA. Así, se puede observar que la actividad de los catalizadores $PtSn/TiO_2$/TCA en la reacción de oxidación de CO, que es una reacción completamente distinta a la de hidrogenación de crotonaldehido, presenta valores de actividad peores que los de los catalizadores soportados sobre titania ($PtSn/TiO_2$) y tela (PtSn/TCA) por separado.

Tabla 5.4. Temperaturas de *light-off* de los catalizadores PtSn/TCA, $PtSn/TiO_2$, $PtSn/10TiO_2$/TCA y $PtSn/17TiO_2$/TCA, tras ser reducidos a 523 K.

Muestras red. 523 K	$PtSn/10TiO_2$/TCA	$PtSn/17TiO_2$/TCA	PtSn/TCA	$PtSn/TiO_2$
Temp. *light-off*	552 K	547 K	538 K	376 K

5.4.2.2.1. Influencia de la temperatura de reducción.

Para comprobar el efecto de la temperatura de reducción de los catalizadores $PtSn/TiO_2$/TCA en la reacción de oxidación de CO, se estudió su actividad, tras haber sido sometido a tratamientos de reducción a baja (523 K) y alta (773 K) temperatura. En la Figura 5.17 se representan las curvas de *light-off* del catalizador $PtSn/17TiO_2$/TCA tras los diferentes tratamientos de reducción. En ella se puede observar que al aumentar la temperatura de reducción se produce un descenso, aunque muy ligero, de la temperatura de light-off, lo que podría indicar un efecto beneficioso de la interacción fuerte metal-soporte que se adivinaba en los valores de actividad para la hidrogenación de crotonaldehido. Al aumentar la temperatura de reducción se produce el efecto de interacción fuerte entre los metales y el dióxido de titanio por la formación de nuevos sitios activos en la interfase Pt-SnO_2-TiO_2, que parecen activos para la oxidación de CO a menores temperaturas. Así, el aumento en la temperatura de reducción tiene un efecto positivo en la actividad para la reacción tanto de hidrogenación de crotonaldehido como de oxidación de CO.

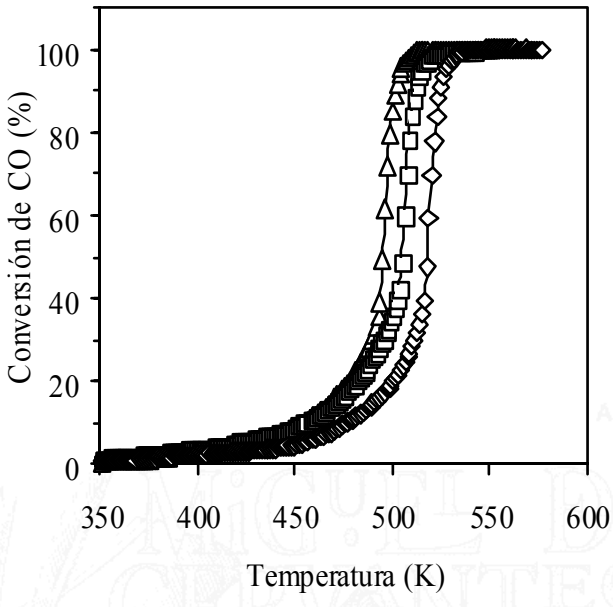


Fig. 5.17. Curvas de *light-off* del catalizador $PtSn/17TiO_2$/TCA tras reducción a 523 K (◇), 623 K (□) y 723 K (Δ).

5.4.2.3. Hidrogenación de tolueno.

Una de las posibles explicaciones de los malos resultados de los catalizadores $PtSn/TiO_2$/TCA es que tengan una dispersión muy baja, de manera que la superficie del platino expuesta sea mucho menor y, por tanto, la actividad resulte así de baja. Aunque los valores de relación superficial Pt/C determinados mediante XPS (Tablas 5.2 y 5.3) que también son un indicativo de la dispersión del metal, no indicaban bajos valores de Pt superficial, hay que tener en cuenta que el haz del equipo de XPS es capaz de atravesar capas delgadas y, por tanto registrar elementos que no estén totalmente en la superficie del catalizador. Con el objeto de evaluar la dispersión del platino en el catalizador $PtSn/10TiO_2$/TCA se realizaron experimentos de hidrogenación de tolueno. La hidrogenación de tolueno se considera una reacción insensible a la estructura y, por tanto, la actividad catalítica sólo depende del número de átomos de platino disponibles en la superficie del catalizador. En la Figura 5.18. se ha representado la actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno del catalizador $PtSn/10TiO_2$/TCA reducido a 523, 623 y

723 K. Los resultados indican claramente que en la superficie del catalizador apenas hay átomos de platino capaces de llevar a cabo la reacción de hidrogenación y que esa cantidad, siempre muy pequeña, disminuye al aumentar la temperatura de reducción.

En el transcurso de los experimentos realizados para la caracterización y análisis de los nuevos catalizadores $PtSn/TiO_2/TCA$ hay una serie de resultados que llaman poderosamente la atención:

- La energía de ligadura del nivel Sn $3d_{3/2}$ de las muestras frescas y de aquellas que han sido sometidas durante una hora a tratamientos de reducción a 523, 623 y 723 K, permanece constante a 487.0 eV, lo que indica que el estaño permanece oxidado.

- La actividad de los catalizadores en varias reacciones, muy distintas entre sí como son la hidrogenación de crotonaldehido y la oxidación de CO, es muy baja, inferior a la que presentan catalizadores soportados sobre titania y sobre tela de carbón activado.

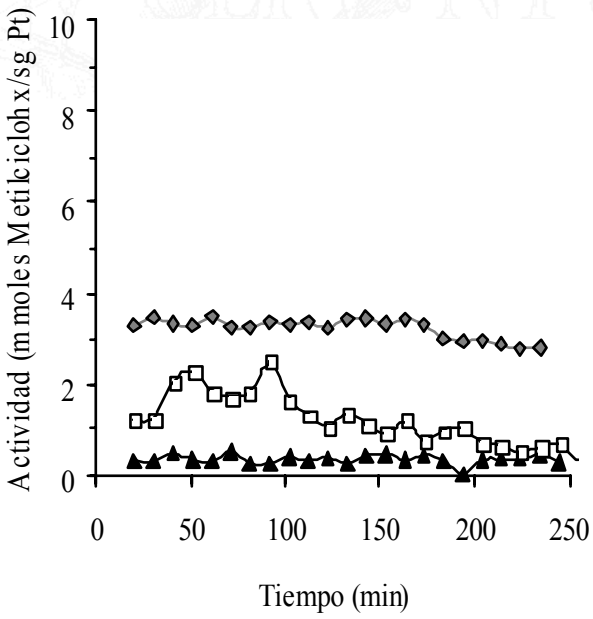


Fig. 5.18. Actividad para la reacción de hidrogenación de tolueno del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ tras reducción a 523 K (◆), 623 K (□) y 723 K (▲).

- El valor de actividad para la hidrogenación de tolueno, que es una estimación del número de átomos de platino disponibles en la superficie del catalizador, es muy bajo.

Al analizar los estos datos se consideró la posibilidad de que el óxido de titanio soportado sobre la tela de carbón activado resultase especialmente móvil y que parches de TiO_{2-x} cubriesen la superficie de la fase activa inhibiendo la actividad. Estos parches impedirían la reducción del óxido de estaño de manera que la energía de ligadura del nivel Sn $3d_{3/2}$ permaneciese invariable. Por otro lado, al ser muy delgados, el análisis por XPS sería capaz de detectar el Pt situado debajo de ellos.

Para comprobar esta posibilidad se realizó la hidrogenación de tolueno a temperatura programada. Los resultados aparecen reflejados en la Figura 5.19.

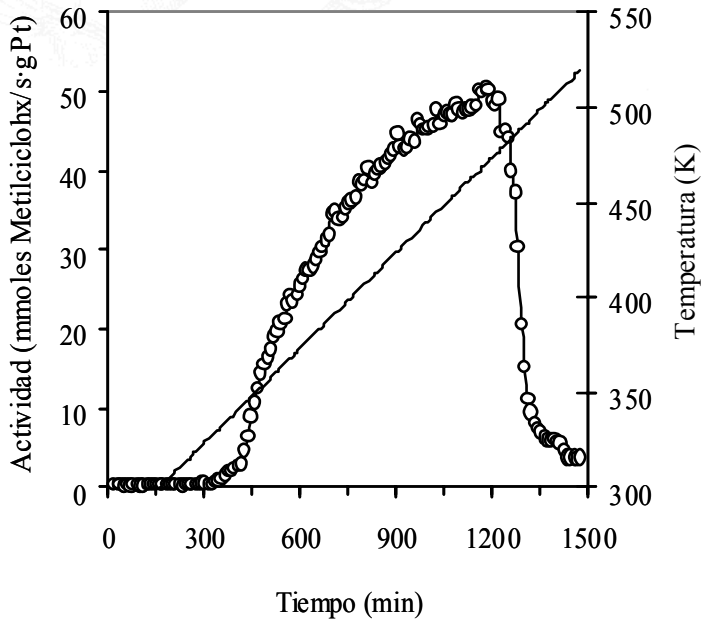


Fig. 5.19. Actividad para la reacción de hidrogenación de tolueno del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ sin reducción en función del tiempo y la temperatura.

En ella se observa que la actividad del catalizador es nula al principio, pero al aumentar la temperatura de la mezcla de reacción, en la que pasan 50 ml/min de hidrógeno, se comienza a reducir el Pt, de manera que se produce un gradual incremento de la actividad. La actividad del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ para la hidrogenación de tolueno aumenta hasta 473 K, pero a partir de esa temperatura sufre una brusca caída. Esta caída podría deberse a la formación de óxidos mixtos TiO_2-SnO_2; sin embargo este tipo de transiciones sólo tienen lugar a partir de 1173 K [25]. Así pues, la pérdida de actividad podría corroborar la teoría de que el óxido de titanio comienza a reducirse, se moviliza y cubre la superficie de la fase activa, de manera que se produce una fuerte pérdida de la actividad para todas las reacciones.

5.5. Preparación de tubos de TiO_2

5.5.1. Introducción.

La preparación de dióxido de titanio con alta superficie es un importante tema de estudio en la actualidad, debido a su gran eficacia como fotocatalizador y al aumento de actividad que el incremento de superficie puede significar. Así, la producción de TiO_2 con elevada superficie específica ha sido investigada utilizando diversos métodos de preparación [26]. Se han obtenido aerogeles y xerogeles mediante la eliminación a alta temperatura de los disolventes, consiguiendo valores de superficie específica de 100-350 m^2g^{-1} [27,28]. Asimismo, mediante extracción de CO_2 a bajas temperaturas se han obtenido aerogeles de TiO_2 con áreas específicas superiores a 400 m^2g^{-1}, y aumentando la presión durante la extracción de CO_2, a la temperatura supercrítica óptima de 40-50 ºC, a 310 bar, se ha conseguido aumentar el área específica del material [29]. Actualmente se han logrado aerogeles con una superficie específica de 600-750 m^2g^{-1} [22,30], aunque al someterlos a altas temperaturas de calcinación se produce una fuerte caída de la superficie de estos materiales debido a sinterización o cristalización [28,29,30].

Para conseguir una estructura más resistente a altas temperaturas, Kumar y col. [31] modificaron el óxido de titanio mediante cohidrólisis con SnO_2. El óxido de estaño se forma más rápido que el TiO_2 y actúa como núcleo de crecimiento de la fase rutilo. Esto excluye la etapa de recristalización anatasa → rutilo que se produce a temperaturas superiores a 500ºC, de manera que se aumenta la superficie del material calcinado a 700ºC hasta unos 50 m^2g^{-1}.

La síntesis de TiO_2 mesoporoso mediante el uso de surfactantes fue descrita por primera vez en 1995 [32]. Desde entonces se han estudiado una gran variedad de surfactantes y métodos de preparación con el objeto de conseguir dióxido de titanio con mayor área específica, que además resista elevadas temperaturas de calcinación. Por ejemplo, recientemente Cabrera y col. han conseguido TiO_2 con una superficie específica de 610 m^2g^{-1} tras la eliminación del surfactante (trietanolamina) por calcinación a 500ºC [33].

Para la producción de titania de alta superficie se ha investigado la manera de conferirle formas con elevada superficie específica; una de ellas consiste en la preparación de nanotubos. Se han utilizado diferentes estrategias para la producción de nanotubos de titania, siendo las más habituales las que utilizan moldes. Para la producción de nanotubos el molde más empleado es la alúmina porosa anódica (PAO). Con ella Hoyer [34] produjo tubos de óxido de titanio con un diámetro interno de 50-70 nm, un grosor de pared de 25 nm y distintas longitudes. Kosuga y col. [35] también utilizaron el molde de PAO y prepararon tubos de titania-sílice con un diámetro de 8-10 nm mediante el tratamiento de un gel obtenido por hidrólisis de una mezcla de isopropóxido de titanio y etóxido de silicio. Asimismo, Imai y col. [36] utilizaron una modificación del método sol-gel basado en la hidrólisis de TiF_4 para la producción de tubos de titania con un diámetro de 200 nm.

Otro método que se ha utilizado para la preparación de nanotubos de titania, aunque es mucho menos habitual, es el de la oxidación anódica. En este caso, en vez de utilizar un molde de alúmina porosa producido mediante oxidación anódica, que es un material

conocido, se realiza directamente la oxidación de la lámina de titanio, para producir tubos con un diámetro entre 25 y 65 nm, que aumenta al aumentar el voltaje de anodización [37].

También se han empleado otros materiales como moldes para la preparación de titania con elevada área superficial. Así, la solidificación de $Ti(i\text{-}PrO)_4$ disuelto en CO_2 supercrítico dentro de los poros de un carbón activado da lugar al recubrimiento de las paredes de los poros con el precursor de TiO_2 [38]. Al quemar el carbón activado se produce un material cristalino de anatasa mesoporosa con una superficie específica de 387 m^2g^{-1} y volumen de poros de 0.68 cm^3g^{-1}. Asimismo, la hidrólisis de $Ti(EtO)_4$ dentro de esferas de poliestireno (látex), seguido de combustión de la materia orgánica, da lugar a TiO_2 (anatasa) con un área específica de 50 m^2g^{-1}, un volumen de mesoporos de 0.26 cm^3g^{-1} y una red de macroporos interconectados de 0.1-0.2 μm [39]. La solidificación de una disolución de TiO_2 dentro de los poros tubulares de una membrana de alúmina, seguida de calcinación en aire a 400 ºC y lavado de la membrana molde, origina TiO_2 en forma de fibra, aunque en la bibliografía no aparecen datos sobre sus características texturales [40].

En este trabajo se han estudiado las características de los materiales de $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ una vez que se elimina, mediante quemado, la tela de carbón activado sobre la cual estaban depositados. La forma que tienen los hilos que componen la tela de carbón sirve de molde al óxido de titanio, y le confiere una estructura que se mantiene en determinadas condiciones.

5.5.2. Preparación.

Los catalizadores que se prepararon sobre tela de carbón impregnada con TiO_2 fueron calcinados con el objeto de determinar la textura del TiO_2 una vez que se elimina el carbón. Así, las muestras $10TiO_2/TCA$, $Pt10TiO_2/TCA$ y $PtSn10TiO_2/TCA$ fueron calcinadas a 1173 K durante 12h. Al observar las muestras tras la calcinación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la variación en las estructuras obtenidas resultó

muy significativa. Las fotografías de SEM aparecen en la Figura 5.20. La fotografía **a** corresponde a la muestra $10TiO_2/TCA$ tomada con 2000 aumentos; la fotografía **b** corresponde a la muestra $Pt10TiO_2/TCA$, tomada también con 2000 aumentos, y las fotografías **c**, **d** y **e** pertenecen a la muestra $PtSn10TiO_2/TCA$ y han sido tomadas con 800, 5000 y 10000 aumentos, respectivamente. Las muestras de titania-tela y platino-titania-tela presentan exactamente la misma estructura. Está formada por hilos de cristales desordenados bastante sueltos, de manera que no se forman estructuras apelmazadas, sino con muchos huecos interiores. Los cristales corresponden a la fase rutilo del óxido de titanio al 100%, como se determinó mediante difracción de rayos X. Las fotografías correspondientes al catalizador $PtSn10TiO_2/TCA$, tras la calcinación, tienen una apariencia completamente distinta. A bajos aumentos ya se aprecia que la distribución de la titania es en forma de fibras, con un aspecto parecido al de los catalizadores antes de la calcinación, cuando las fibras de carbón activado estaban presentes y le conferían su estructura a los materiales. Sin embargo al tomar las fotografías con más aumentos se puede apreciar que la titania se encuentra hueca, de manera que la estructura no es en forma de fibras, sino de tubos. Además, al realizar el análisis por difracción de rayos X aparece una nueva diferencia: la titania no presenta una estructura cristalina, sino amorfa. Así pues, aparecen tubos de titania amorfa con un diámetro bastante homogéneo, en torno a 4 μm, un espesor de pared de décimas de micra y una longitud variable.

Analizando las diferencias entre las muestras, se observó que los cambios radicaban en la presencia del óxido de estaño y en las etapas de introducción de esta especie. Así, se consideró la posibilidad de que al introducir el óxido de estaño mediante disolución en medio de ácido nítrico del oxalato de estaño, se favoreciese la estabilidad del óxido de titanio. También había que tener en cuenta que el óxido de titanio de las muestras sin calcinar presentaba una estructura amorfa igual que el de estas últimas, de manera que en la etapa de impregnación en medio de ácido nítrico podía producirse la estabilización de

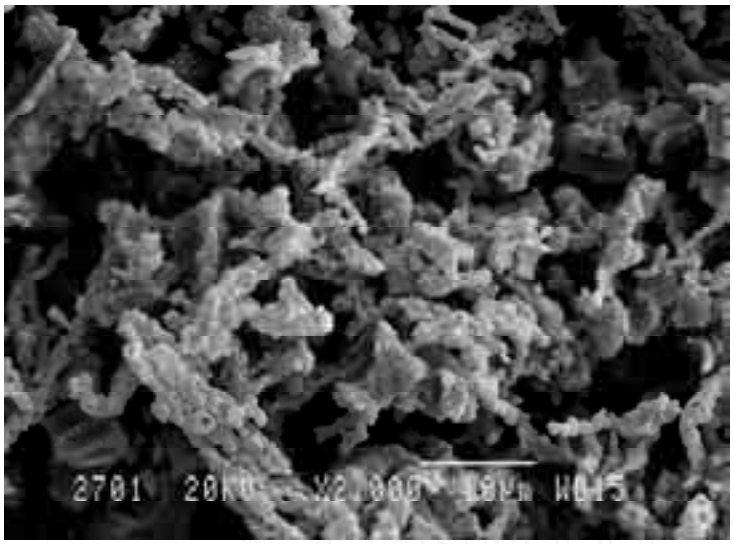


Fig. 5.20.a. Fotografía de la muestra $10TiO_2/TCA$ tomada con 2000 aumentos.

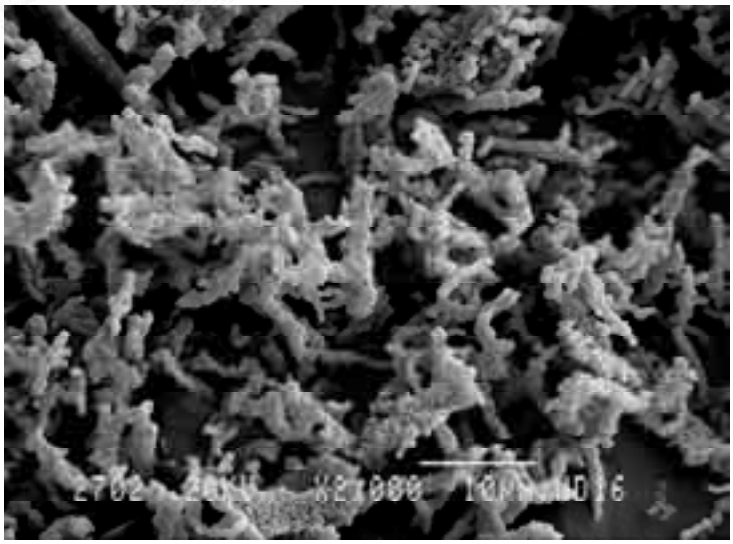


Fig. 5.20.b. Fotografía de la muestra $Pt10TiO_2/TCA$ tomada con 2000 aumentos.

Fig. 5.20.c. Fotografía de la muestra $PtSn10TiO_2/TCA$ tomada con 800 aumentos.

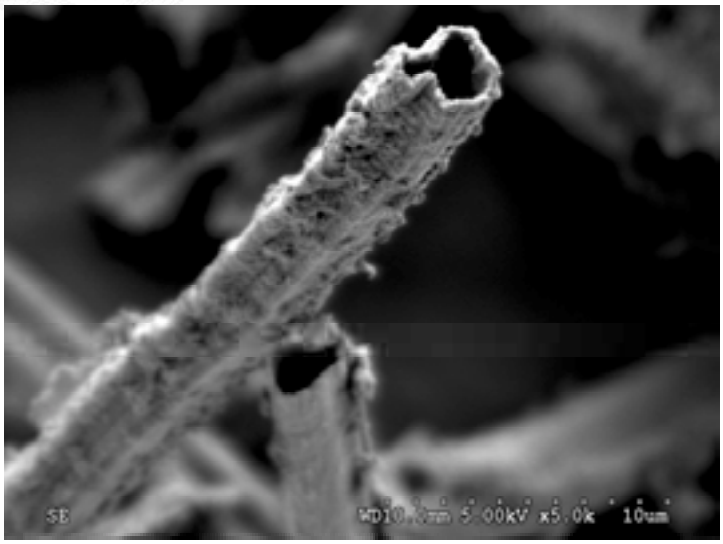


Fig. 5.20.d. Fotografía de la muestra $PtSn10TiO_2/TCA$ tomada con 5000 aumentos.

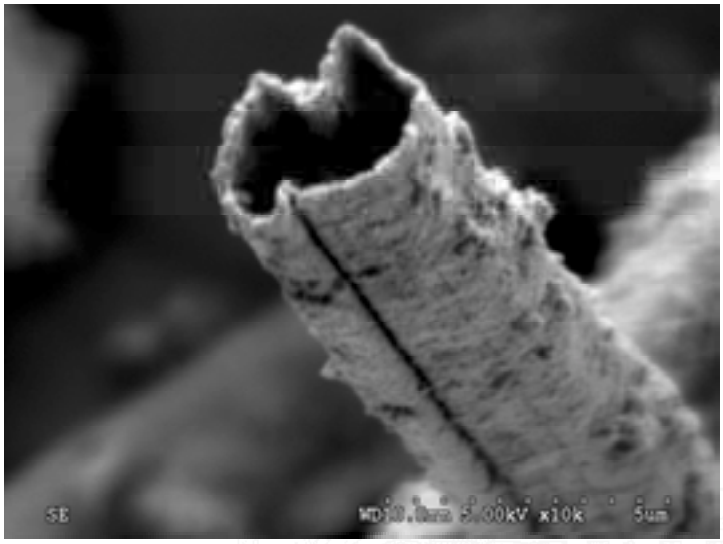


Fig. 5.20.e. Fotografía de la muestra PtSn10TiO_2/TCA tomada con 10000 aumentos.

ese TiO_2 amorfo, de forma que en el tratamiento en aire a 1173 K durante 12 h no se produjese la recristalización a la fase rutilo. Para comprobar esta teoría se preparó una muestra Pt10TiO_2/TCA (II) a la que, tras la última etapa, se sometió a un tratamiento de inmersión en ácido nítrico al 5%. Tras ser calcinada en las mismas condiciones que las anteriores, se tomaron las fotografías de la Figura 5.21. La Figura 5.21.**a** corresponde a la muestra Pt10TiO_2/TCA (II) tras calcinación tomada con 500 aumentos. La fotografía **b** corresponde a la misma muestra tomada con 7500 aumentos. En la primera fotografía, **a**, se puede apreciar que el tratamiento afecta seriamente a la estabilización de la estructura de fibra, ya que, aunque con un aspecto algo distinto a la muestra PtSn10TiO_2/TCA, se pueden observar la presencia de tubos. Sin embargo, si se observa con más detenimiento la fotografía **a**, se puede distinguir que junto con los tubos bien definidos coexisten otros que no mantienen la estructura tubular, sino que los cristales se encuentran apelmazados, y por último se encuentran también cristales formando hilos, que nos recuerdan bastante a los que se observaban tras la calcinación de las muestras 10TiO_2/TCA y

$Pt10TiO_2/TCA$. En la Figura 5.21.**b** se aprecia con mayor detalle uno de los tubos de la muestra. Se puede observar, que el aspecto es distinto de las muestras con estaño. Los tubos tienen el mismo diámetro, pero el grosor de las paredes es mucho mayor, de casi 1μm, y el material que constituye las paredes del tubo parece distinto al de las otras muestras. Efectivamente, al realizar el análisis por DRX de esta muestra se comprueba que, mientras que la muestra $PtSn10TiO_2/TCA$ presentaba una estructura amorfa tras la calcinación, ésta, $Pt10TiO_2/TCA$ (II), presenta estructura cristalina de rutilo. Estos resultados parecen indicar que el tratamiento en ácido nítrico tiene realmente un efecto en la estabilización de los tubos, pero que no es el único que influye en la estructura, ya que

Fig. 5.21.a. Fotografía de la muestra $Pt10TiO_2/TCA$ (II) tomada con 500 aumentos.

Fig. 5.21.b. Fotografía de la muestra $Pt10TiO_2/TCA$ (II) tomada con 7500 aumentos.

las últimas muestras no presentan una estructura tubular tan bien definida como las de las primeras, y además el material de óxido de titanio tiene una estructura cristalina de rutilo, mientras que en el otro caso se mantenía amorfo. Así, se consiguen producir tubos de óxido de titanio con un diámetro de unos 4μm. Materiales de estas características no han sido encontrados en la bibliografía, lo que abre un nuevo y prometedor campo de investigación.

5.6. Conclusiones.

Se prepararon muestras Pt-Sn sobre dióxido de titanio soportado en tela de carbón activado. Las muestras fueron caracterizadas mediante adsorción de N_2, microscopía electrónica de barrido y de trasmisión, reducción a temperatura programada y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Asimismo fueron probadas en las reacciones de hidrogenación de crotonaldehido y de tolueno, y en la oxidación de CO.

Mediante los experimentos de adsorción de N_2 y microscopía de barrido se determinó que al depositar el dióxido de titanio sobre la TCA se consigue formar una capa homogénea en la superficie del soporte, sobre la cual se depositan, a continuación, los precursores de estaño y platino.

Mediante la caracterización por microscopía electrónica de transmisión se determinó la estructura homogénea del soporte y sobre él, de las fases activas de Pt y Sn uniformemente distribuidas. Las partículas del catalizador monometálico presentan un diámetro uniforme de 2 nm, y las del bimetálico de 6 nm.

Los experimentos de RTP indican que el óxido de titanio inhibe la reducción másica del óxido de estaño. Mediante XPS se puede apreciar que la reducción superficial del SnO_2 se ve completamente inhibida incluso a temperaturas de reducción tan elevadas como 723 K.

El hecho de que no se produzca la reducción del óxido de estaño se refleja en una baja selectividad hacia la formación de alcohol crotílico en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido. Asimismo, los valores de actividad para esta reacción y para las de oxidación de CO e hidrogenación de tolueno, tras tratamientos de reducción a temperaturas entre 423 y 723 K, son muy bajas en comparación con las obtenidas para catalizadores Pt-Sn soportados sobre telas de carbón activado y sobre titania (capítulos II y IV, respectivamente).

Al analizar la actividad del catalizador $PtSn/10TiO_2/TCA$ para la reacción de hidrogenación de tolueno a temperatura programada, se observó que a partir de 473 K se produce una drástica pérdida de actividad. Estos resultados indican que una posible explicación para la ausencia de reducción del óxido de estaño y los bajos resultados de actividad podría ser que a 473 K se produjese una importante movilización del óxido de titanio parcialmente reducido, de manera que cubriese tanto la superficie del óxido de estaño, preservándolo de la reducción, como la superficie del platino, impidiendo que se llevasen a cabo las reacciones de hidrogenación u oxidación.

Así pues, al soportar el óxido de titanio sobre TCA de producen materiales con elevada superficie específica (hasta 900 m^2/g) que pueden resultar útiles en aplicaciones a baja temperatura. Sin embargo, a partir de 473 K la capa de TiO_{2-x} se moviliza cubriendo la fase activa de los catalizadores de manera que se inhibe la actividad para todo tipo de reacciones.

Por otra parte, se consiguió preparar un nuevo material constituido por microtubos de dióxido de titanio cuyas características, especialmente estabilidad, vienen en gran parte determinadas por una etapa de inmersión en ácido nítrico. La síntesis de este nuevo material abre un enorme campo de posibilidades en el ámbito de la fotocatálisis y de reacciones en las que el tamaño de micrometros pueda favorecer la selectividad hacia el producto deseado.

5.7. Bibliografía.

1 E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Texeira da Silva, C.V. Santilli, Appl. Catal. A: General 235 (2002) 71-78.

2 A. Gutiérrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramírez, Microporous and Mesoporous Materials 23 (1998) 265-275.

3 A.Yu. Stakheev, G.N. Baeva, N.S. Telegina, I.V. Mishin, T.R. Brueva, G.I. Kapustin y L.M. Kustov, Studies in Surface Science and Catalysis 143. E. Gaigneaux et al. (Editors) 2002 Elsevier Science B.V. p. 509.

4 N.S. de Resende, J.G. Eon y M. Schmal, J. Catalysis, 6-13 (1999)

5 Ying Ma, Jian-bin Qiu, Ya-an Cao, Zi-shen Guan, Jian-nian Yao, Chemosphere 44 (2001) 1087-1092.

6 R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, J. Catalysis 153, 1 (1995).

7 E. Kantzer, D. Döbber, D. Kiebling y G. Wendt. Studies in Surface Science and Catalysis 143. E. Gaigneaux et al. (Editors) 2002 Elsevier Science B.V. p. 489.

8 N.E. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J.L.G. Fierro, J. Catalysis 171, 1 (1997).

9 J. Kijenski y P. Winiarek, Studies in Surface Science and Catalysis 143. E. Gaigneaux et al. (Editors) 2002 Elsevier Science B.V. p. 787.

10 K. Jurczyk, R.S. Drago, Appl. Catal. A: General 173 (1998) 145-151.

11 L.T. Kubota, L. Gorton, A. Roddick-Lanzilotta, A.J. McQuillan, Bioelectrochemistry and Bioenergetics 47 (1998) 39-46.

12 M. Schwickardi, T. Johann, W. Schimdt, O. Busch, F. Schüth, Studies in Surface Science and Catalysis 143. E. Gaigneaux et al. (Editors) 2002 Elsevier Science B.V. p. 93.

13 S. Krumdieck, R. Raj, Surface and Coatings Technology 141 (2001) 7-14.

14 E.M. Crabb, R. Marshall y D. Thempsett. J. Electrochemical Society, 147(12) 4440-4447 (2000).

15 J. Llorca, N. Homs, J.León, J. Sales, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, Appl. Catal. A:General 189 (1999) 77-86.

16 A.B. da Silva, E. Jordao, M.J. Mendes, P. Fouilloux. Appl. Catal. A: General 148 (1997) 253.

17 A. Dandekar y M.A. Vannice, J. Cat. 183 (1999) 344.

18 J. Kaspar, M. Graziani, J. Molec. Catal. 72 (1992) 243.

19 M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher, J. Catal. 166 (1997) 25.

20 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, A. Tompos. Appl. Catal. A: General 5966 (2002) 1-15.

21 M.A. Vannice y D. Poondi. J. Catal. 178 (1998) 386.

22 T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming, V. Ponec, J. Catal. 156 (1995) 31.

23 P. Claus, Top. Catal. 5 (1998) 51.

24 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. Appl. Cat. A: General 148 (1996) 63-80.

25 K. Zakrzewska, Thin Solid Films 391 (2001) 229.

26 Miron V. Landau, in: Handbook of Porous Solids, Editores: F. Schüth, K.S.W. Sing y J. Weitwamp . Vol. 3. Wiley-VCH. 2002.

27 D.J.Suh, T.-J.Park, chem.. Mater. 1996, 8, 509.

28 A.M.Tonejc, A.Turkovic, M.Gotic, M.Vukovic, R.Trojko, A.Tonej, Matter. Lett. 1997, 31, 127.

29 E.C.M.Duttoit, M. Schneider, A.Baiker, J.Porous Mater. 1995, 1, 165.

30 L.K.Kampbell, B.K.Na, E.I.Ko, Chem.Mater. 1992, 4, 1329.

31 K.N.P. Kumar, K.Keizer, A.J.Burggraaf, J. Mater. Sci. Lett. 1994, 13, 59.

32 D.M.Antonelli, J.Y.Ying, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2014.

33 S. Cabrera, J.E. Haskouri, C. Guillem, D.Beltrán-Porter, M.D.Marcos, P.Amoros, Solid State Sci. 2000, 4, 405.

34 P. Hoyer, Langmuir 12 (1996) 1411.

35 T. Kosuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, Langmuir 14 (1998) 3160.

36 H. Imai, Y. Takai, K. Shimizu, et al., J. Appl. Phys. 35 (1B) (1996) 126.

37 D. Gong, C.A. Grimes y O.K. Varghese, J.Mater.Res., Vol. 16. No. 12, Dec 2001.

38 H. Wakayama, Y. Fukushima, Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4641.

39 B.T. Holland, C.F. Blanford, T. Do, A. Stein, Chem. Mater. 1999, 11, 795.

40 B.B. Lakshmi, P.K. Dorhout, C.R. Martín, Chem. Mater. 1997, 9, 857.

6.- Conclusiones generales.

1.- Se prepararon catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados sobre tela de carbón activado utilizando diferentes variables de preparación, entre ellas el precursor de platino (H_2PtCl_6 y $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$) y el disolvente de los precursores metálicos (agua o acetona). Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

a) La preparación de los catalizadores en disolución acuosa provoca la sinterización de las especies de estaño debido a un proceso de hidratación, a la vez que se produce la hidroxilación de la superficie del óxido de estaño y, en menor medida, la del carbón del soporte.

b) La reducibilidad del estaño se ve favorecida por la presencia de platino, debido a que en la superficie del Pt se produce la disociación de las moléculas de hidrógeno y los átomos formados difunden por la superficie del catalizador y reducen las partículas de óxido de estaño cercanas. Por otro lado, la presencia de Sn hace que el platino, aún en estado metálico, se encuentre en un estado de deficiencia electrónica incluso tras ser reducido a elevada temperatura (723 K).

c) El estaño permanece en estado oxidado hasta que la temperatura de reducción supera los 523 K. A partir del tratamiento de reducción a 623 K ya aparece Sn metálico, lo que permitiría la formación de fases aleadas Pt-Sn.

d) La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de crotonaldehido está determinada por la relación superficial Pt/Sn.

e) La formación de aleación Pt-Sn se ve favorecida por la presencia de cloro en el precursor del catalizador. Así, en los catalizadores preparados a partir de H_2PtCl_6 se produce una mayor interacción entre los dos metales que en los preparados a partir de $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$.

f) La presencia de aleación influye de tal manera que:

- Favorece la estabilidad del catalizador frente a procesos de desactivación.

· Aumenta la selectividad del catalizador hacia la formación de alcohol crotílico en la reacción de hidrogenación del crotonaldehido.

· Disminuye la actividad catalítica para la hidrogenación de crotonaldehido, al disminuir el número de sitios activos de platino.

2.- Se han preparado catalizadores Pt-SnO_2/TCA en los que se ha dispersado muy bien óxido de estaño (hasta el 12% de SnO_2 en peso) sobre tela de carbón activado, de manera que el soporte le confiere unas características texturales excepcionales, ya que el Pt se encuentra soportado sobre óxido de estaño disperso en un material con un área BET de 1000-1100 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Se realizaron estudios del *spillover* de H_2 sobre estos catalizadores determinando que:

a) La cantidad de hidrógeno que sufre el proceso de *spillover* depende de la temperatura de quimisorción.

b) La formación de los sitios en los cuales se ancla el hidrógeno de *spillover* se produce durante el proceso de reducción. Probablemente los sitios de anclaje en los catalizadores bimetálicos estén relacionados con los grupos hidroxilo del óxido, mientras que en el catalizador Pt/TCA se relacionan con los grupos oxigenados superficiales del carbón. Así, la adición de óxido de estaño a los catalizadores de Pt sobre tela de carbón activado da lugar a la creación de nuevos y más efectivos sitios de anclaje para el hidrógeno que difunde por la superficie del catalizador. Sin embargo, un exceso de SnO_2 (porcentajes del 6 y 12% en peso) provoca una disminución en la capacidad del platino para quimisorber y disociar las moléculas de hidrógeno, debido a efectos tanto geométricos como electrónicos.

c) La mayor relación Pt/Sn favorece la quimisorción y disociación de las moléculas de H_2, de tal manera que los catalizadores reducidos a 623 K y con 1% en SnO_2 son aquellos en los que los procesos de *spillover* tienen lugar en mayor medida.

d) Sin embargo, la interacción entre el Pt y el óxido de estaño disperso sobre las telas de carbón es mucho más fuerte cuando éste se encuentra masivo, lo que hace que los catalizadores con alto contenido en estaño presenten un peor comportamiento catalítico. Cuando la relación superficial Pt/Sn es cercana a la unidad los catalizadores presentan comportamientos catalíticos muy eficaces en las reacciones estudiadas de hidrogenación de crotonaldehido y de oxidación de CO, comparables a los de otros catalizadores de Pt sobre SnO_2 que no presentan las mismas facilidades de manejo que las telas de carbón activado.

3.- Se prepararon los catalizadores Pt/TiO_2 y $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ para estudiar el efecto de un segundo metal, el Sn, en el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte. Se comparó el comportamiento catalítico de los catalizadores, tras tratamientos de reducción a baja (523 K) y alta (773 K) temperatura, en la hidrogenación en fase vapor de tolueno y crotonaldehido. Así, para esta última reacción, se observó un efecto beneficioso de la presencia de estaño, que se adiciona al de las elevadas temperaturas de reducción que inducen la interacción fuerte metal-soporte, de manera que se produce un fuerte incremento de los valores de actividad y selectividad para la hidrogenación del doble enlace C=O. Se postula que la causa de los resultados observados se debe a un efecto conjunto de las especies de estaño oxidado, que están especialmente estabilizadas por el soporte, y de las especies parcialmente reducidas del óxido de titanio que decoran la superficie metálica del catalizador. En el caso de la hidrogenación de tolueno, como cabía esperar dado el carácter insensible a la estructura de la reacción, tanto la presencia de Sn como la reducción a alta temperatura, tienen un efecto negativo sobre la actividad catalítica.

4.- Se prepararon catalizadores de Pt-Sn sobre TiO_2/TCA para estudiar el efecto que produce el dispersar el óxido de titanio sobre un soporte de alta superficie. Los resultados

de caracterización y actividad indicaron que no se producía la reducción del óxido de estaño, y que los catalizadores eran muy poco activos para la hidrogenación de crotonaldehido y tolueno, y para la oxidación de CO. Estos resultados, junto con los de hidrogenación de tolueno a temperatura programada, llevaron a pensar que al reducir a 473 K se produce una importante migración del óxido de titanio parcialmente reducido, de manera que se cubre tanto la superficie del óxido de estaño, preservándolo de la reducción, como la superficie del platino, impidiendo que se lleven a cabo las reacciones de hidrogenación u oxidación.

5.- Se consiguió preparar un nuevo material constituido por microtubos de dióxido de titanio mediante la utilización de un molde de tela de carbón activado y su posterior combustión. Las características de los microtubos varían en función de las condiciones de preparación, de manera que es posible alterar sus propiedades, abriendo así un nuevo campo de aplicación del dióxido de titanio.

TELAS DE CARBÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Sn. EFECTO PROMOTOR DEL TiO_2.

RESUMEN

Este trabajo se centra en el estudio de las interacciones entre dos fases metálicas, el platino y el estaño, soportados sobre dos materiales que establecen distintas interacciones con las fases metálicas soportadas sobre ellos. Se eligió el Pt porque es un metal noble que se utiliza como catalizador en numerosas reacciones catalíticas. El estaño puede actuar como promotor del platino de manera que los sistemas bimetálicos basados en Pt-Sn han sido ampliamente investigados debido a sus buenas cualidades como catalizadores en procesos como el reformado de petróleo o reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Como soporte de estas fases activas se estudiaron dos materiales distintos: tela de carbón activo y óxido de titanio. Los carbones activados en forma de fibras y telas añaden a las ventajas de los carbones activos tradicionales otras como son mayor eficiencia de contacto y muy baja pérdida de carga, lo que abre un nuevo y muy interesante campo de investigación para la aplicación de estos materiales como soporte de catalizadores. Por otra parte, el estudio del óxido de titanio resulta interesante debido a que se produce entre este soporte y el platino una fuerte interacción metal-soporte. Este efecto, que no ha sido del todo clarificado aun, altera las características de los catalizadores y su influencia en la actividad catalítica final.

SUMMARY

This work is related to the study of two metallic species interaction, platinum and tin, supported on different materials in such away that they establish separated kind of interaction. Platinum was chosen since is the one used in several catalytic reactions. Tin can act as a platinum promotor in such a way that Pt-Sn bimetallic systems have been widely investigated due to its good performance catalysts on reactions as fuel reforming o hydrogenation and dehydrogenation reactions. Two different materials were used as support for this catalyst: activated carbon cloth and titanium oxide. Activated carbon in the form of cloth adds to the well known characteristics of typical activated carbon, the improvement of a higher contact efficiency and adsorption rate and a low pressure drop on reaction conditions, which opens a new and very promising area of

research to apply these materials as catalysts supports. On the other side, the study of titanium oxide is very interesting due to the effect of strong metal-support interaction produced between platinum and its support. This effect, no completely understood, changes the catalysts characteristics and affects to its final catalytic activity.

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES