

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

**REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN Y OXIDACIÓN
PARCIAL DE METANOL SOBRE CATALIZADORES DE
PLATINO Y PALADIO SOPORTADOS SOBRE
MATERIALES DE CARBÓN**

Ruth Ubago Pérez

Granada, 2005

**REACCIONES DE DESCOMPOSICIÓN Y
OXIDACIÓN PARCIAL DE METANOL
SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO Y
PALADIO SOPORTADOS SOBRE
MATERIALES DE CARBÓN**

Por

RUTH UBAGO PÉREZ

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la
Universidad de Granada

Fdo.: Ruth Ubago Pérez

Lda. en Farmacia

Los Directores de la Tesis

Prof. Dr. Carlos Moreno Castilla
Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.

Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín
Profesor Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.

Pressure makes diamonds

General George Smith Patton Jr.

Quiero expresar mi agradecimiento:

A mis directores de Tesis, Prof. Dr. Carlos Moreno Castilla y Prof. Dr. Francisco Carrasco Marín por haberme dado la posibilidad de realizar este trabajo, por su acertada dirección, dedicación y esfuerzos durante la realización de esta Tesis Doctoral.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en especial a los del Grupo de Investigación en Carbones, entre ellos especialmente al Profesor Francisco José Maldonado Hódar, al que considero un amigo.

A todos mis compañeros Becarios y en especial a mis compañeros de Grupo, M^a Carmen (mi pequeña gran colega), Agustín, Manolo, Manuel y David. También a Migue, que es casi como de la familia. Esta andadura ha sido mucho más amena con vosotros, gracias.

A los profesores Inmaculada Rodríguez Ramos y Antonio Guerreo Ruiz del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y a todo su grupo, especialmente a Ángel, que es un ídem. Y a toda la gente que conocí durante la realización de esta Tesis Doctoral.

A todos mis amigos, especialmente a Amalia, Cristina, Fani y Laura. Por animarme, ayudarme y aguantarme durante tanto tiempo. Por todo lo compartido. Muchísimas gracias, ya lo sabéis.

A Antonio, por la paciencia que ha tenido conmigo durante estos últimos meses. Y por hacerme ver las cosas desde otro prisma.

A mi familia, especialmente a mis padres y hermanas, por su apoyo constante y por todo. La Tesis es casi más vuestra que mía. Sois mi brújula.

Este trabajo de Investigación ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y FEDER, proyecto MAT2001-2874 y por la Dirección General de Universidades del Ministerio de Educación y Cultura mediante la concesión de una beca de Formación del Profesorado Universitario.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA	1
1.2.- BIBLIOGRAFÍA	12

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS	19
2.1.- INTRODUCCIÓN	21
2.2.- EXPERIMENTAL	25
2.2.1.- Preparación de los carbones activados química y físicamente	25
2.2.2.- Caracterización de los carbones activados	29
2.2.2.1.- Adsorción física de gases y vapores.....	29
2.2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)	30
2.2.2.3.- Determinación del pH del punto cero de carga	30
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
2.3.1.- Preparación de carbones activados químicamente	31
2.3.1.1.- Efecto de la relación KOH/carbonizado y del tamaño de partícula del mismo en las características texturales de los carbones activados obtenidos	31
2.3.1.2.- Efecto del material de partida; hueso de aceituna o carbonizado.....	46
2.3.1.3.- Efecto de la temperatura de activación	50
2.3.2.- Preparación del carbón activado físicamente	53
2.4.- CONCLUSIONES	55
2.5.- BIBLIOGRAFÍA	57
APÉNDICE A	63

CAPÍTULO III

CATALIZADORES DE PLATINO	73
3.1.- INTRODUCCIÓN	75
3.2.- EXPERIMENTAL	79
3.2.1.- Preparación de catalizadores de platino soportados sobre carbones activados	79
3.2.2.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores	80
3.2.2.1.- Quimisorción de H ₂ y CO	81
3.2.2.2.- Difracción de rayos-X	83
3.2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión	85
3.2.2.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X	85
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	86
3.3.1.- Dispersión y tamaño medio de las partículas de Pt	86
3.3.2.- Naturaleza química y distribución del Pt	102
3.4.- CONCLUSIONES	115
3.5. BIBLIOGRAFÍA	116
APÉNDICE B	123

CAPÍTULO IV

DESCOMPOSICIÓN DE METANOL EN CONDICIONES INERTES	135
4.1.- INTRODUCCIÓN	137
4.2.- EXPERIMENTAL	142
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	144
4.4.- CONCLUSIONES	151
4.5.- BIBLIOGRAFÍA	152

APÉNDICE C	155
-------------------------	-----

CAPÍTULO V

DESCOMPOSICIÓN DE METANOL EN CONDICIONES

OXIDANTES	159
5.1.- INTRODUCCIÓN	161
5.2.- EXPERIMENTAL	166
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	167
5.4.- CONCLUSIONES	176
5.5.- BIBLIOGRAFÍA	177
APÉNDICE D	185

CAPÍTULO VI

CATALIZADORES DE PALADIO

6.1.- INTRODUCCIÓN	193
6.2.- EXPERIMENTAL	198
6.2.1.- Preparación de catalizadores de paladio soportados sobre carbones activados	198
6.2.2.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores	200
6.2.2.1.- Quimisorción de H ₂ y CO	200
6.2.2.2.- Difracción de rayos-X.....	201
6.2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión.....	201
6.2.2.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X.....	201
6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	202
6.3.1.- Dispersión y tamaño medio de las partículas de Pd.....	202
6.3.2.- Naturaleza química y distribución del Pd	216

6.4.- CONCLUSIONES	231
6.5.- BIBLIOGRAFÍA	232
APÉNDICE E	239

CAPÍTULO VII

DESCOMPOSICIÓN DE METANOL EN CONDICIONES		
INERTES Y OXIDANTES		245
7.1.- INTRODUCCIÓN		247
7.2.- EXPERIMENTAL		254
7.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN		254
7.4.- CONCLUSIONES		263
7.5.- BIBLIOGRAFÍA		264
APÉNDICE F		267

CAPÍTULO I

Introducción, objetivos y metodología

El metanol es una fuente de hidrógeno “in situ” atractiva debido a su disponibilidad, con una capacidad de producción mundial que excede los 25 millones de toneladas¹⁻³- muy superior a la demanda total actual -, alta densidad energética, fácil almacenamiento y transporte a largas distancias. Su síntesis se puede realizar con facilidad a partir de la biomasa, del carbón y del gas natural, los cuales son fuentes más abundantes que el petróleo^{4,5}. Así podemos afirmar que el metanol supone un modo factible y seguro de almacenar energía. Por este motivo, la descomposición de metanol, así como su oxidación parcial a bajas temperaturas, son reacciones interesantes debido a la producción de un gas rico en hidrógeno^{6,7}, el cual puede aprovecharse para la fabricación de productos químicos y desde un punto de vista energético.

La descomposición del metanol es una reacción endotérmica y viene dada por la ecuación (1):



La conversión en el equilibrio alcanza el 100% a presión atmosférica y a 200 °C. De todos modos, la actividad catalítica no es suficiente a bajas temperaturas y frecuentemente se observa desactivación catalítica⁸. Para que ocurra la descomposición de metanol el catalizador ha de ser activo a baja temperatura, selectivo en un amplio intervalo de temperaturas y sostenible durante la reacción. Recientemente la descomposición de metanol ha recibido un interés creciente, ya que, es una reacción endotérmica y permite recuperar el calor desprendido de los vehículos que emplean metanol como combustible, en los cuales el gas de descomposición se le suministra al motor⁹. De este modo se logra aumentar la eficiencia del combustible para los vehículos a motor, ya que, los motores de combustión interna que funcionan con metanol descompuesto pueden llegar a ser hasta un 60% más eficientes que los que emplean la

gasolina y hasta un 34% mejores que los que usan el metanol sin descomponer^{2,10,11}. En la actualidad existen vehículos experimentales que funcionan con metanol descompuesto y han demostrado la viabilidad y las ventajas de emplearlo. Por ejemplo, Karpuk y colaboradores modificaron un Ford Escort y mostraron que, para un motor de baja carga, el metanol descompuesto conllevaba un 17,7% menos de consumo de combustible al compararlo con el quemado del metanol líquido¹².

La reacción de descomposición del metanol también se puede aplicar a la recuperación del calor desprendido en determinadas industrias. Para ello se requieren catalizadores activos alrededor de 200 °C^{9,10,13-18}. Igualmente, el metanol descompuesto también puede usarse como un combustible limpio para turbinas de gases cuando hay una gran demanda de electricidad^{2,6,10,11,19}.

La descomposición de metanol también proporciona CO e H₂ para procesos químicos como la carbonización, hidrogenación e hidroformilación, y procesado de materiales²⁰, mientras que la producción de gas de síntesis a partir de otros hidrocarburos, como fueloil y gas natural, requiere un reformado u oxidación parcial a mayores temperaturas.

En lo que respecta a la tecnología de las pilas de combustible^{19,21} se ha de comentar que se está desarrollando rápidamente y ha ganado un amplio interés para la generación de energía eléctrica y para su empleo en vehículos eléctricos. Esto es debido a sus ventajas con respecto a otros sistemas convencionales generadores de energía, como son su alta eficiencia, baja contaminación, bajo ruido, construcción modular y corto periodo de construcción.

Las pilas de combustible se clasifican según el tipo de electrolito que contienen. Actualmente hay ocho tipos de pilas de combustible y se están desarrollando para aplicaciones tan pequeñas como teléfonos celulares y, tan grandes, como pequeñas plantas generadoras de energía para aplicaciones industriales o para pequeñas comunidades. En síntesis, la pila de combustible genera energía eléctrica a partir de la energía química de un combustible mediante una reacción electroquímica. Generalmente se emplea H_2 como combustible y O_2 (del aire) como oxidante en la reacción electroquímica. La reacción genera electricidad, H_2O y calor como subproductos. La pila de combustible denominada “de membrana de intercambio de protones”, Figura 1, es el mejor tipo de pila como fuente de energía para vehículos. Ésta fue empleada por primera vez en 1960 por el programa “Gemini” de la NASA. La pila se compone de un ensamblaje membrana-electrodo que se sitúa entre dos capas de difusión de gases con placas bipolares a cada lado. La pila usa un polímero sólido como membrana que actúa como electrolito. El polímero es permeable a los protones cuando se satura con agua, pero no es conductor de electrones. El combustible empleado es el H_2 y los portadores de carga son los protones. En el ánodo la molécula de H_2 se disocia en protones y electrones. Los primeros atraviesan el electrolito y van hacia el cátodo y los electrones fluyen a través de un circuito externo generando electricidad. Al cátodo se le suministra el O_2 , donde se combina con los electrones y los protones generando H_2O . La temperatura de operación de esta pila es de unos $80\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que permite un comienzo o arrancado rápido. Los catalizadores típicos empleados en los electrodos se componen de metales preciosos como el platino.

El primer paso para el funcionamiento de la pila de combustible es la obtención de H_2 y esto sucede en la zona procesadora del combustible, que consta de dos partes; una, donde se obtiene el gas rico en H_2 , ya sea a partir de metano, propano o metanol, y

en un futuro a partir de las energías eólica y solar, y la otra que se encarga de eliminar el CO hasta obtener unos niveles aceptables del mismo, menores del 0,01% en volumen²², ya que este gas es un veneno para los catalizadores situados en los electrodos. El paso último, tras la obtención de la energía eléctrica, consiste en su acondicionamiento, mediante el cual, el bajo voltaje de corriente continua se convierte en alto voltaje de corriente alterna.

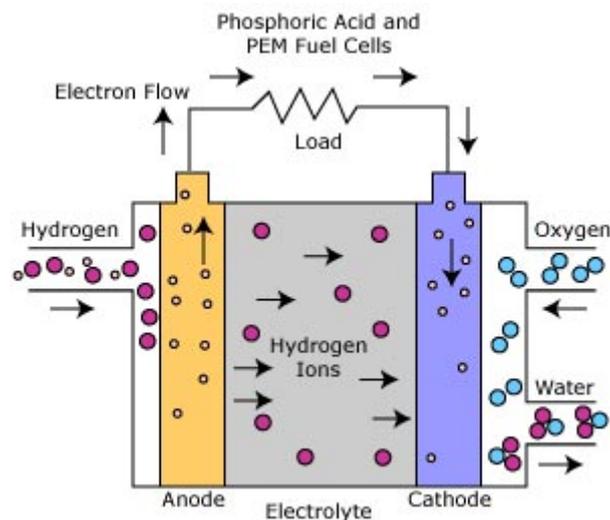


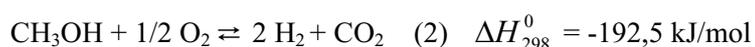
Figura 1.- Representación esquemática de una pila de combustible “de membrana de intercambio de protones”.

Así pues, este sistema convierte el hidrógeno en energía eléctrica con una eficiencia que no está limitada por la termodinámica y el único producto que se obtiene es el agua^{23,24}. Debido a la infraestructura actual - tecnología de almacenaje e implicaciones de seguridad - el hidrógeno no puede ser almacenado a bordo en cantidades adecuadas para aplicaciones móviles. Por lo tanto se ha de recurrir a su obtención “in situ” a partir de un precursor líquido. En lo que respecta a estos, el metanol es el compuesto más fácil

de reformar a excepción del ácido fórmico. Por otro lado, como se acaba de comentar, no se puede obviar el hecho de que en la reacción de descomposición se obtiene CO, lo cual es un inconveniente ya que envenenaría los electrodos de la pila de combustible^{24,25}. Para evitar este envenenamiento habría que eliminar el CO de la corriente que alimenta al ánodo^{26,27}, bien mediante su oxidación selectiva o mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Los estudios previos que se han realizado para la descomposición del metanol se han llevado a cabo a temperaturas de 300 °C y superiores^{13-15,28-37}. Diversos metales son catalizadores efectivos para esta reacción^{2,8,38}, clasificándose en dos grupos: el de catalizadores basados en cobre y óxido de cobre, como Cu/ZnO, CuO/ZnO o Cu/Cr₂O₃^{13, 16, 39-49} activos a menores temperaturas^{6,13}, pero que se suelen desactivar rápidamente⁷, y el de los elementos del grupo 10, como Ni-Pt y Pd^{15,17,50-72}, Pt^{25,73-77}, Ni^{14,78-80} y del grupo 9 como el Rh^{81,82}, soportados sobre SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Pr₂O₃, CeO₂ y TiO₂. De todos ellos, los catalizadores de Ni y Pd han sido los más estudiados.

En lo que respecta a la reacción de oxidación parcial, ecuación (2), también genera H₂ pero en este caso la reacción es exotérmica (lo que implica que es un proceso rápido con una respuesta dinámica) y el otro producto de la reacción es CO₂.



Como ventaja en el empleo de esta reacción se puede citar la simplicidad de la misma, lo que permite el desarrollo de generadores de H₂ compactos, particularmente si su empleo es para motores de automóviles. Además, aunque se genera CO₂, su formación es un 50% menor que la ocasionada al emplear gasolina como combustible para motores. También

podemos señalar que en este caso se evitan los inconvenientes previamente indicados que surgen cuando se genera CO.

Esta reacción se ha estudiado con diversos sistemas catalíticos, preferentemente en sistemas Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃^{3,23,83-95}, Cu/Cr y Cu/Cr/M siendo M = Fe, Zn o Ce⁹⁶, y en Cu policristalino⁹⁷, aunque también se han usado otros catalizadores como Pd/ZnO^{90,98-100}, Pd/ZrO₂⁹⁹, monolitos de α -alúmina cubiertos de Pt y Rh^{101, 102}, Pt y Rh policristalinos^{75, 82}, y sistemas InSnO/Al₂O₃¹⁰³.

El interés en los materiales de carbón como soportes de catalizadores aumenta constantemente. Los materiales de carbón poseen múltiples ventajas al compararlos con otros soportes catalíticos debido a la elevada versatilidad de los primeros. Así, su área superficial, textura porosa y química superficial pueden ser modificadas según los requerimientos de la aplicación concreta que se desee. Por lo tanto, la dispersión metálica y las interacciones metal-soporte pueden controlarse según se requiera. Además, los centros ácidos fuertes que hay en la superficie carbonosa, que pueden producir reacciones indeseables durante determinadas reacciones, generalmente son inestables en las condiciones de las mismas. Otro aspecto importante es que, tras la desactivación catalítica, el soporte se puede quemar, permitiendo la recuperación económica, ecológica y efectiva del metal precioso catalítico. Finalmente, se ha de señalar que se espera un auge en el empleo de materiales de carbón como soporte de platino y otros metales para su aplicación en pilas de combustible¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Sin embargo, los catalizadores de Pt y Pd soportados en carbón apenas se han estudiado en las reacciones de descomposición y oxidación parcial de metanol a pesar de que estos catalizadores son muy utilizados en síntesis orgánica^{107,108}. Además, existen

pocas publicaciones en las que se utilizan materiales de carbón como soportes de los otros metales que se han mostrado activos en estas reacciones. Así, el óxido de cobre soportado sobre carbones activados^{106,109-112} se ha mostrado muy activo para la descomposición de metanol a temperaturas inferiores a 250 °C.

Por tanto, el objetivo principal del presente trabajo será estudiar la actividad y selectividad de catalizadores de Pt y Pd soportados en carbón activado en las reacciones de descomposición y oxidación parcial de metanol o descomposición de metanol en condiciones inertes y oxidantes, respectivamente, y tratar de relacionar la actividad y selectividad con las características químico-físicas superficiales de los catalizadores.

Para llevar a cabo estos objetivos se ha seguido la siguiente metodología experimental. Se prepararon diversos carbones activados a partir de hueso de aceituna mediante carbonización en atmósfera inerte y activación química, con distintas proporciones KOH/carbonizado, a fin de obtener un sólido principalmente microporoso. Posteriormente, una pequeña porción de uno de los carbones obtenidos se activó físicamente con vapor de H₂O con objeto de modificar las propiedades texturales del mismo. También se preparó otro carbón activado mediante la activación química directa con KOH del hueso de aceituna.

Para la preparación de los catalizadores se emplearon dos compuestos precursores de platino y tres de paladio, siendo todos ellos plano cuadrados, con objeto de intentar conseguir una mejor penetración del precursor en la textura porosa del soporte. Antes de estudiar las características de los catalizadores, así como su comportamiento en las reacciones ya expuestas, estos se pretrataron en diversas atmósferas para descomponer el precursor y obtener así la fase activa metálica. Las atmósferas de los pretratamientos

fueron He, H₂, o una combinación de las mismas, empleando diversas temperaturas, a fin de poder estudiar el efecto del pretratamiento sobre la dispersión metálica obtenida.

La caracterización textural y química de los carbones activados preparados se ha estudiado mediante fisisorción de N₂ a -196 °C, CO₂ a 0 °C y C₆H₆ a 30 °C, microscopía electrónica de barrido y medidas de su pH_{PZC}. La caracterización de los catalizadores se ha realizado mediante el empleo de la quimisorción de H₂ y CO a 25 °C, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

Finalmente, los catalizadores se han utilizado en las reacciones de descomposición de metanol en condiciones inertes y oxidantes. Ésta última se ha elegido debido a la teórica obtención de CO₂ como producto en vez de CO, que, como ya hemos comentado, envenenaría el ánodo de la pila de combustible.

En los Capítulos que siguen a continuación se exponen los resultados obtenidos así como su discusión de acuerdo con la bibliografía existente sobre el tema y las conclusiones a las que se han llegado. Estos Capítulos se han secuenciado siguiendo el orden que a continuación se indica.

El Capítulo II de esta Memoria recoge la preparación y caracterización de distintos materiales de carbón, algunos de los cuales, posteriormente, se emplearán como soportes de los distintos catalizadores metálicos.

El Capítulo III comprende la preparación y caracterización, tras los pretratamientos térmicos, de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores de platino soportados sobre el carbón activado con KOH y con vapor de agua.

El Capítulo IV se dedica al estudio de la actividad de los catalizadores de platino, previamente sometidos a algunos de los pretratamientos anteriormente estudiados en el Capítulo anterior, en la reacción de descomposición de metanol en condiciones inertes. Parte de los Capítulos III y IV ha sido recientemente publicado con el título “Carbon-supported Pt as catalysts for low-temperature methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen”, *Applied Catalysis A: General*, 275, 119-126, (2004). Esta publicación se recoge al final de la Memoria de Tesis Doctoral.

El Capítulo V abarca el estudio de la actividad de los catalizadores de platino, previamente sometidos a los pretratamientos estudiados en el Capítulo III, en la reacción de descomposición de metanol en atmósfera oxidante.

El Capítulo VI incluye la preparación y caracterización, después de los pretratamientos térmicos, de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores de paladio soportados sobre el carbón activado con KOH.

En el Capítulo VII se recoge el estudio de la actividad de los catalizadores de paladio, previamente descompuestos según los tratamientos indicados en el Capítulo anterior, para las reacciones de descomposición de metanol en condiciones inertes y oxidantes.

1.2.- BIBLIOGRAFÍA

1. R. Kumar, S. Ahmed y M. Yu, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **38**, 1741, (1993).
2. W. H. Cheng y H. H. Kung, *Methanol Production and Use*, Dekker, New York, (1994).
3. S. Ellis, B. H. Sakakini, R. Torbati y K. C. Waugh, *Catal. Lett.*, **82**, 261, (2000).
4. W. Keim, *Catalysis in CI chemistry*, Reidel, Dordrecht, (1983).
5. J. M. Fox, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 169, (1993).
6. L. Petterson y K. Sjöström, *Comb. Sci. Tech.*, **80**, 265, (1991).
7. W. H. Cheng, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 685, (1999).
8. K. Mizuno, *Hyoumen*, **19**, 513, (1981).
9. National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, (1992).
10. H. Yooh, M. R. Stouffer, P. J. Duolt, F. P. Burkey y G. P. Curran, *Energy Prog.*, **5**, 78, (1985).
11. A. T. Suguki y E. Sugimoto, *Proceedings of the VIII International Symposium on Alcohol Fuels*, Tokyo, 983, (1988).
12. M. E. Karpuk, DOE/CH/10039-H5, (1989).
13. W. H. Cheng, *Appl. Catal. A*, **130**, 13, (1995).
14. Y. Matsumura, N. Tode, T. Yazawa y M. Haruta, *J. Mol. Catal. A*, **99**, 183, (1995).
15. Y. Matsumura, M. Okumura, Y. Usami, K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo y M. Haruta, *Catal. Lett.*, **44**, 189, (1997).
16. W. H. Cheng, C. Y. Shiau, T. H. Liu, H. L. Tung, J. F. Lu y C. C. Hsu, *Appl. Catal. A*, **170**, 215, (1998).
17. Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai y M. Haruta, *Appl. Catal. A*, **171**, 123, (1998).

18. T. Nishimura, T. Omata y T. Ogisu, *Eco-Energy City System*, Tokio, (1999).
19. A. Yildiz y K. Pekmez, *Hydrogen Energy System*, Kluwer Academia, Netherlands, 195, (1995).
20. W. H. Cheng, *Development of Methanol Dissociation Technology*, (1998).
21. K. R. Williams, *An Introduction to Fuel Cells*, Elsevier, New York, 111 (1966).
22. S. H. Oh y R. M. Sinkevitch, *J. Catal.*, **142**, 254, (1993).
23. L. Alejo, R. Lago, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **162**, 281, (1997).
24. C. Bracchini, V. Indovina, S. De Rossi y L. Giorgi, *Catal. Today*, **55**, 45, (2000).
25. J. C. Brown y E. Gulari, *Catal. Comm.*, **5**, 431, (2004).
26. J. Larminic y A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, (2000).
27. O. Goerke, P. Pfeifer y K. Schubert, *Appl. Catal. A*, **263**, 11, (2004).
28. N. Kruse, G. K. Ghuah, A. Abend, D. L. Cocks y J. H. Block, *Surf. Sci.*, **189**, 832, (1987).
29. M. Akiyoshi, H. Hattori y K. Tanabe, *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, 156, (1987).
30. A. Tada, Y. Watari, K. Takahashi, Y. Imizu y H. Itoh, *Chem. Lett.*, 543, (1989).
31. Y. Saitoh, S. Ohtsu, Y. Makie, T. Okada, K. Satoh, N. Tsuruta y Y. Terunuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 108, (1990).
32. J. Wang y R. I. Masel, *Surf. Sci.*, **243**, 199, (1991).
33. N. Iwasa, O. Yamamoto, T. Akazawa, S. Ohyama y N. Takezawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1322, (1991).
34. D. T. Wickham, B. W. Logsdon y S. W. Cowley, *J. Catal.*, **128**, 198, (1991).
35. M. Watanabe, T. Okubo, K. Kusakabe y S. Moro-Oka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2633, (1992).
36. M. T. Tavares, I. Alstrup, C.A. Bernardo y J. R. Nielsen, *J. Catal.*, **147**, 525, (1994).
37. D. B. Clarke, D. K. Lee, M. J. Sandoval y A. T. Bell, *J. Catal.*, **150**, 81, (1994).
38. T. Imai, *Shokubai*, **28**, 196, (1986).

39. A. Perrard, J. P. Joly y J. E. German, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1**, 208, (1984).
40. K. M. Tawarah y R. S. Hansen, *J. Catal.*, **87**, 305, (1984).
41. L. Shlegel, D. Gutshik y A. Rozovskii, *Kinet. Catal.*, **31**, 880, (1990).
42. D. Chadwick y K. Zheng, *Catal. Lett.*, **20**, 231, (1993).
43. W. H. Cheng, S. Akhter y H. H. Kung, *J. Catal.*, **82**, 341, (1993).
44. W. H. Cheng, *Appl. Catal. B*, **7**, 127, (1995).
45. J. P. Camplin y E. M. McCash, *Surf. Sci.*, **360**, 229, (1996).
46. P. R. Davies y G. G. Mariotti, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19975, (1996).
47. R. Kieffer, M. Fujiwara, L. Udron y Y. Suma, *Catal. Today*, **36**, 15, (1997).
48. N. Takezawa y N. Iwasa, *Catal. Today*, **36**, 45, (1997).
49. I. A. Fisher y A.T. Bell, *J. Catal.*, **184**, 357, (1999).
50. K. Christmann y J. E. Demuth, *J. Phys. Chem.*, **76**, 6318, (1982).
51. K. Gates, *J. Catal.*, **83**, 437, (1983).
52. M. A. Barteau y J. L. Davis, *Surf. Sci.*, **187**, 387, (1987).
53. A. K. Bhattacharya, M. A. Chesters, M. E. Pemble y N. Sheppard, *Surf. Sci.*, **206**, L845, (1988).
54. R. J. Levis, J. Zhicheng y N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4605, (1989).
55. N. Kruse, M. Rebholz, V. Matolin, G. K. Chauh y J. H. Block, *Surf. Sci.*, **238**, L457, (1990).
56. M. Rebholz y N. Kruse, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7745, (1991).
57. N. Hartmann, F. Esch y R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **297**, 175, (1993).
58. M. Rothaemel, H. W. Zanthoff y M. Baerns, *Catal. Lett.*, **28**, 321, (1994).
59. N. Fukuhara, S. Sekiguchi, H. Mutoh y T. Igarashi, *Kagakukougakkai Ronbunshuu*, **21**, 1002, (1995).
60. H. Cordatos y R. J. Gorte, *J. Catal.*, **159**, 112, (1996).

61. L. P. Oleksenko, V. K. Yatsimirsky, L. A. Belyakova y O.Yu Boldureva, *J. Therm. Anal. Calorimetr.*, **62**, 389, (2000).
62. W. J. Shen y Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A*, **153**, 165, (2000).
63. W. J. Shen y Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1519, (2000).
64. Y. Liu, K. Suzu, S. Hamakawa, T. Hayakawa, K. Murata, T. Ishii y M. Kumagai, *Catal. Lett.*, **66**, 205, (2000).
65. M. Sasaki, H. Hamada y T. Ito, *Appl. Catal. A*, **207**, 191, (2001).
66. M. P. Kapoor, A. Raj y Y. Matsumura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 565, (2001).
67. G. Mul y A. S. Hirschon, *Catal. Today*, **65**, 69, (2001).
68. S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda y H. J. Freund, *Catal. Lett.*, **84**, 209, (2002).
69. S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann y J. Libuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3909, (2002).
70. Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa y K. Murata, *Appl. Catal. A*, **210**, 301, (2002).
71. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka y Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A*, **198**, 303, (2003).
72. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuroaka, W. J. Shen y Y. Matsumura, *Catal. Lett.*, **88**, 83, (2003).
73. D. W. McKee, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2200, (1968).
74. G. A. Papapolymerou y L. D. Schmidt, *Langmuir*, **3**, 1098, (1987).
75. M. P. Zummallen y L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **161**, 230, (1996).
76. S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura y N. Tsuda, *Catal. Today*, **50**, 369, (1999).

77. K. Nakagawa, T. Hashida, C. Kajita, N. O. Ikenaga, T. Kobayashi, M. Nishitani-Gamo y T. Suzuki, *Catal. Lett.*, **80**, 161, (2002).
78. J. Y. Ki, S. J. Kyeong e I. Y. Jae, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **31**, 569, (1993).
79. Y. Matsumura, K. Tanaka, N. Tode, T. Yazawa y M. Haruta, *J. Mol. Catal. A*, **152**, 157, (2000).
80. Y. Matsumura y N. Tode, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1284, (2001).
81. J. E. Parmeter, X. Jiang y D. W. Goodman, *Surf. Sci.*, **240**, 85, (1990).
82. C. T. William, C. G. Takoudis y M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 406 (1998).
83. K. Takahashi, N. Takezawa y H. Kobayashi, *Appl. Catal. A*, **2**, 363, (1982).
84. J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann y R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605, (1985).
85. T. J. Huang y S. W. Wang, *Appl. Catal. A*, **24**, 287, (1986).
86. T. J. Huang y S. L. Chren, *Appl. Catal. A*, **40**, 43, (1988).
87. K. R. Harikumar y C. N. R. Rao, *Catal. Lett.*, **47**, 265, (1997).
88. S. Velu, K. Suzuki y T. Osaka, *Catal. Lett.*, **62**, 159, (1999).
89. E. Newson, P. Mizsey, T. B. Truong y P. Hottinger, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 695, (2000).
90. J. Agrell, K. Hasselbo, S. Järas y M. Boutonnet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 1073, (2000).
91. P. Mizsey, E. Newson, T. B. Truong y M. Hottinger, *Appl. Catal. A*, **213**, 233 (2001).
92. J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järas y M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, **211**, 239, (2001).
93. R. M. Navarro, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **212**, 112, (2002).
94. J. Agrell, M. Boutonnet y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **253**, 213 (2003).
95. J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R. M. Navarro y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **219**, 389, (2003).

96. Z. Wang, J. Xi, W. Wang y G. Lu, *J. Mol. Catal. A*, **191**, 123, (2003).
97. T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, A. Knop-Gericke y R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem Phys.*, **2**, 3473, (2000).
98. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **179**, 150, (1998).
99. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **168**, 307, (2001).
100. J. Agrell, G. Germani, S. G. Järas y M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, **242**, 233, (2003).
101. H. Y. H. Chan, C. T. Williams, M. J. Weaver y C. G. Takoudis, *J. Catal.*, **174**, 191, (1998).
102. B. E. Traxel y K. L. Hohn, *Appl. Catal. A*, **244**, 129, (2003).
103. A. Kulprathipanja y J. L. Falconer, *Appl. Catal. A*, **261**, 77, (2004).
104. Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Oshuma, W. Sugimoto y Y. Murakami, *Chem. Commun.*, 341, (2001).
105. M. A. Fraga, E. Jordao, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria y J. L. Figueiredo, *J. Catal.*, **209**, 335, (2002).
106. R. Nickolov, T. Tsoncheva y D. Mehandjiev, *Fuel*, **81**, 203, (2002).
107. C. A. Leon y L. R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, **24**, (1994).
108. L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, M. Gurrath y H. P. Boehm, *Appl. Catal. A*, **204**, 229, (2000).
109. T. Tsoncheva, R. Nickolov, Y. Neinska, C. Minchev y D. Mehandjiev, *Bulg. Chem. Commun.*, **32**, 218, (2000).
110. T. Tsoncheva, R. Nickolov y D. Mehandjiev, *Proceedings of the 9th International Symposium of Heterogeneous Catalysis*, **755**, (2000).
111. T. Tsoncheva, R. Nickolov y D. Mehandjiev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **72**, 383, (2001).
112. T. Tsoncheva, S. Vankova y D. Mehandjiev, *Fuel*, **82**, 755, (2003).

CAPÍTULO II

Preparación y caracterización de los carbones
activados

2.1.- INTRODUCCIÓN

Se denominan carbones activados a los materiales carbonosos porosos que se han obtenido a partir de precursores orgánicos, carbonizados o no, mediante una reacción de activación con gases o con sales o hidróxidos metálicos para lograr que desarrollen un alto grado de porosidad y amplia superficie interna. La principal aplicación de los carbones activados consiste en su utilización como adsorbentes para la eliminación de contaminantes líquidos y gases; es decir, se emplean en procesos de adsorción. Aparte de las aplicaciones convencionales de los carbones activados, surge una nueva necesidad de desarrollo de los mismos para aplicaciones específicas, como pueden ser en catálisis heterogénea como catalizadores y soportes de catalizadores, por lo tanto, es extremadamente importante poseer un conocimiento completo del efecto de la estructura carbonosa en la aplicación requerida. Tradicionalmente se han considerado como parámetros que definen la calidad del carbón la porosidad y el área superficial y estos, a su vez, dependen en gran medida del proceso de activación así como de la naturaleza del precursor. Actualmente se sabe que la química superficial también adquiere un papel importante en las propiedades de estos materiales. Ésta, además, puede modificarse mediante distintos tratamientos químicos y térmicos con objeto de introducir diferentes grupos superficiales que doten a los carbones activados de unas características deseadas en cuanto a acidez, carácter hidrófilo o hidrófobo y carga superficial.

El material de partida para la obtención del carbón activado se elige según varios criterios, como la posibilidad de obtener un buen sólido activado, con bajo contenido en materia inorgánica, de bajo coste, asequible, que se degrade poco en su almacenamiento y que sea fácilmente activable. En la práctica, los carbones minerales y otros materiales lignocelulósicos como madera, cáscaras, huesos de frutas y otros subproductos agrícolas,

son algunos de los materiales de partida¹⁻⁵. Los materiales lignocelulósicos suponen el 47% del total de la materia prima empleada en la preparación de carbones activados.

Los dos métodos principales para la obtención de carbones activados son la activación física y química⁵. La primera conlleva la carbonización del material original en una atmósfera inerte, seguido de la activación. Ésta consiste en una gasificación parcial del carbonizado resultante con vapor de agua, CO₂, oxígeno o una mezcla de los mismos. Esta gasificación elimina selectivamente los átomos más reactivos de la estructura del carbón, generando la porosidad. En la activación química el material de partida se impregna con una sustancia química: H₃PO₄ o ZnCl₂, habiéndose sugerido también K₂S, CaCl₂, MgCl₂, carbonatos alcalinos, NaOH y KOH. El impregnado resultante se piroliza y se lava para eliminar el agente activante⁵⁻¹³. También pueden emplearse ambas activaciones simultáneamente¹⁴⁻¹⁷. Las principales diferencias entre los dos métodos son que la activación física implica un proceso en dos etapas, generalmente a elevada temperatura y con un rendimiento en carbón bajo, mientras que, la activación química se lleva a cabo en una sola etapa, a menor temperatura (400-800 °C), lo que da lugar a un mayor rendimiento en carbón activado, además éste posee una estructura mucho más ordenada. Igualmente permite obtener carbones activados muy microporosos y es un método aplicable a carbones con un contenido en materia mineral elevado. Por otra parte, la activación química también presenta algunas desventajas como la necesidad de un lavado posterior a la pirólisis, para eliminar el agente activante y otros productos resultantes de la pirólisis, y la agresividad de los agentes químicos empleados¹⁸.

La activación química se suele emplear cuando la materia prima es madera o turba, aunque también se ha usado para activar carbones minerales^{17,19,20}. Este material se mezcla con una solución concentrada del agente activante para degradar el material

celulósico. El agente químico se introduce en el precursor, donde produce cambios físicos y químicos, modificando el proceso de degradación térmica. En la pirólisis se sucede una deshidratación del material celulósico que da lugar a la carbonización y aromatización del esqueleto carbonoso y a la creación de la estructura porosa. Todos los agentes empleados son deshidratantes, inhiben la formación de alquitrán y disminuyen la formación de ácido acético, metanol y otros productos volátiles^{16,21}. Generalmente, el ácido fosfórico y el cloruro de zinc se emplean para la activación de materiales lignocelulósicos que no han sido previamente carbonizados, mientras que, la potasa usualmente se emplea para la activación de materiales previamente carbonizados.

Como ya se ha esbozado, en la bibliografía se observa que existen diversos agentes activantes usados en los procesos de activación química, entre los cuales se pueden destacar el ácido fosfórico^{22,23} y el cloruro de zinc^{15,24-26}, cloruro de aluminio, cloruro de magnesio y los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos^{17,19,27-31}. Entre estos últimos destaca el empleo del hidróxido potásico^{16,23-26,32-35}. Su comportamiento como agente activante ha adquirido mucho interés debido a que la textura porosa de los carbones activados obtenidos está muy desarrollada²⁹.

Los efectos del KOH en la carbonización de diversos materiales carbonosos han sido estudiados por diferentes autores^{13-17,19,20,23,26,27,29,32,34,36-49}, los cuales indican que, tras la reacción con KOH en el intervalo de temperaturas entre 550-900 °C, el oxígeno del álcali puede eliminar entrecruzamientos y estabilizar átomos de carbono. Al eliminarse las sales potásicas formadas, los componentes solubles en agua - mediante lavado con agua destilada, HCl y posteriormente, de nuevo, agua destilada - y los átomos de carbono del volumen interno del carbón - mediante la reacción de activación - se crea la microporosidad del activado.

Este mecanismo se ha confirmado³⁸, y también se ha indicado que, a altas temperaturas y para elevadas proporciones KOH/carbón, se generan poros grandes en la estructura carbonosa debido a la presencia de K_2O , proveniente de KOH, expandiéndose las capas de carbono atómico³¹. Cuando la temperatura supera los 700 °C se forma una cantidad considerable de K metálico originado por la reducción de K_2O y K_2CO_3 con carbón. El potasio metálico se intercala en la matriz carbonosa^{16,27,50}, ampliando el espacio entre capas atómicas de carbón y aumentando el volumen de poros. Al consumirse los átomos internos de carbón, mediante gasificación y oxidación en la reducción del K_2O , se forman los poros en la estructura. Igualmente, a altas temperaturas, la cesión de CO_2 a partir del K_2CO_3 formado durante la pirólisis adquiere relevancia. El CO_2 generado reacciona con átomos de carbono abriendo la porosidad cerrada y ensanchando los poros ya formados¹⁴.

Se ha de comentar que existen más parámetros que influyen en la activación química como son la atmósfera (N_2 , CO_2 o vapor de agua) empleada durante el tratamiento térmico, el flujo de gas empleado¹⁷, la velocidad de calentamiento y el tiempo del mismo^{20,25,26,29,32,34,43}.

Recientemente en este laboratorio se han obtenido carbones activados a partir de alpechín mediante activación química con KOH y H_3PO_4 , y mediante activación física con CO_2 a 840 °C durante diferentes tiempos²³, obteniéndose menor contenido en cenizas, mayor área superficial y porosidad mucho mejor desarrollada en aquellos carbones obtenidos mediante activación con KOH.

En el presente Capítulo se pretende poner a punto el método de preparación de distintos carbones activados a partir de hueso de aceituna y su carbonizado mediante

activación química con KOH. Así pues, se va a realizar un estudio del efecto de diferentes variables experimentales en la textura porosa (relación agente activante/carbón, tamaño de partícula de partida, material de partida y temperatura de la pirólisis), con el fin de elegir aquellas que produzcan un carbón activado con las características deseadas. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas experimentales: adsorción de gases y vapores, medidas de pH del punto cero de carga y microscopía electrónica de barrido. Finalmente, el carbón activado seleccionado, microporoso con poros en forma de rendija (ya que este tipo de poros es el que se logra desarrollar con los carbones activados con álcalis^{51,52}), será utilizado posteriormente como soporte de catalizadores de platino y paladio, preparados a partir de complejos plano-cuadrados para la mayor accesibilidad del precursor al entramado poroso, que se emplearán en las reacciones de descomposición de metanol en atmósfera inerte y oxidante.

2.2.- EXPERIMENTAL

2.2.1.- Preparación de los carbones activados química y físicamente

Para la obtención de los carbones activados químicamente se ha utilizado hueso de aceituna procedente de la localidad granadina de Benalúa de las Villas. Este material se molturó y tamizó hasta un tamaño comprendido entre 1 y 2 mm, a continuación se sometió a un proceso de carbonización en corriente de N₂ de 300 cm³/min, calentando a una velocidad de 10 °C/min hasta 840 °C y manteniendo esta temperatura durante 1 hora. Durante el proceso de carbonización hubo un 75,8% de pérdida de peso. Posteriormente el carbonizado se desmineralizó siguiendo el método de Bishop y Ward, el cual consta de las siguientes etapas⁵³:

1. Se tratan 50 g de carbón con 333cm³ de HCl 5N. La mezcla se agita durante 1 hora a una temperatura comprendida entre 55 y 60 °C.
2. Transcurrido ese tiempo se filtra el carbón y se le adicionan 300 cm³ de HF concentrado, manteniéndose la agitación durante 1 hora a la temperatura anterior.
3. Se vuelve a filtrar el carbón y se trata nuevamente con 200 cm³ de HCl concentrado durante 20 minutos a la misma temperatura.
4. Se procede a lavar el carbón con agua destilada hasta ausencia de cloruros -que se pone de manifiesto mediante adición de AgNO₃ a las aguas de lavado- y se seca en estufa a 110 °C hasta pesada constante.

A continuación se procedió a la preparación, mediante activación química, de diversos carbones activados. Para ello se impregnó una cierta cantidad de carbonizado, con un tamaño de partícula entre 1 y 1,4 mm, con disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de KOH. Así se obtuvieron cuatro muestras en las que la relación KOH/carbón en peso fue de 1/1, 2/1, 4/1 y 5/1. La suspensión obtenida se mantuvo a 60 °C durante doce horas y a continuación se llevó a sequedad a 110 °C. Este secado previo a 110 °C se ha comprobado que favorece el proceso de activación ya que permite el mejor desarrollo de la porosidad¹⁹, deshidrata la muestra y permite que las reacciones posteriores se lleven a cabo de un modo uniforme⁵⁴. Posteriormente la mezcla sólida se sometió a un proceso de pirólisis, en corriente de N₂ de 300 cm³/min, a una temperatura de 300 °C durante 3 horas y finalmente a 800 °C durante 2 horas. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 10 °C/min. Una vez terminado el tratamiento se enfrió a temperatura ambiente en flujo de N₂. Las muestras pirolizadas se trataron con agua destilada y posteriormente con una disolución de HCl 0,1 N (1 g de carbón/25 cm³ de disolución) durante 24 horas. A continuación se lavaron repetidamente con agua destilada

hasta ausencia de cloruros en las aguas de lavado. Por último, las muestras se tamizaron hasta un tamaño comprendido entre 0,63 y 0,80 mm, se secaron a 60 °C y posteriormente a 110 °C durante 12 horas, manteniéndose en un desecador hasta su uso. Los carbones activados obtenidos se denominarán A1, A2, A4 y A5.

Otro carbón activado se preparó de la misma forma que el A2, pero partiendo del carbonizado con un tamaño de partícula entre 0,63 y 0,80 mm. Finalmente, el carbón activado se sometió a un tratamiento en N₂ con un flujo de 100 cm³/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta los 200 °C, manteniendo esa temperatura durante una hora. El carbón obtenido se denominará B.

Otro carbón activado se preparó de la misma forma que B, pero partiendo del carbonizado con un tamaño de partícula entre 0,08 y 0,15 mm. Sólo se lavó con agua destilada y se obvió el tratamiento final en atmósfera inerte a 200 °C. El carbón obtenido se denominará C.

También se preparó otro carbón activado, pero partiendo directamente del hueso original. Para ello, el hueso de aceituna con tamaño de 2,4 mm se impregnó con una disolución de KOH en la proporción KOH/hueso de 2/1 y se activó a 800 °C durante dos horas en flujo de N₂ como se especificó anteriormente. Durante el proceso de impregnación del hueso con la disolución de KOH éste se rompió dando lugar a un material muy pulverulento. Una vez preparado el carbón activado se molturó y tamizó a un tamaño de partícula entre 0,080 y 0,250 mm. Tampoco esta muestra sufrió el posterior lavado con HCl. El carbón obtenido se denominará H. En la Tabla 2.1 se hace un resumen de la obtención de los diferentes carbones activados y su denominación.

Tabla 2.1.- Denominación y obtención de los carbones activados.

Nombre	Obtención
Carbonizado	Hueso de aceituna carbonizado a 840 °C en N ₂
A1	Carbonizado con tamaño entre 1-1,40 mm activado con KOH con proporción 1/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
A2	Carbonizado con tamaño entre 1-1,40 mm activado con KOH con proporción 2/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
A4	Carbonizado con tamaño entre 1-1,40 mm activado con KOH con proporción 4/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
A5	Carbonizado con tamaño entre 1-1,40 mm activado con KOH con proporción 5/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
B	Carbonizado con tamaño entre 0,63-0,80 mm activado con KOH con proporción 2/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
C	Carbonizado con tamaño entre 0,08-0,15 mm activado con KOH con proporción 2/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
H	Hueso de aceituna con tamaño entre 1-2 mm activado con KOH con proporción 2/1 (KOH/hueso de aceituna) y pirolizado a 800 °C en N ₂ .
A2-475	Carbonizado con tamaño entre 1-1,40 mm activado con KOH con proporción 2/1 (KOH/carbonizado) y pirolizado a 475 °C en N ₂ .
BW	Carbonizado con tamaño entre 0,63-0,80 mm activado con KOH con proporción 2/1(KOH/carbonizado) y pirolizado a 800 °C en N ₂ . Posteriormente activado con vapor de agua hasta el 22% de quemado.

Otro carbón activado se preparó de la misma forma que el A2 pero con una temperatura final de pirólisis de 475 °C. Sólo se lavó con agua destilada. El carbón obtenido se denominará A2-475.

Finalmente, una porción del carbón activado B posteriormente se sometió a un proceso de activación física con vapor de agua, para lo cual se empleó un flujo de N₂ de 100 cm³/min hasta los 800 °C. Al llegar a esta temperatura se introducía vapor de H₂O con un flujo de 622 cm³/min y se dejaba actuar durante 2 horas. Posteriormente se enfriaba la muestra hasta temperatura ambiente en flujo de N₂. El porcentaje de quemado obtenido era del 22%. El carbón obtenido se denominará BW.

2.2.2.- Caracterización de los carbones activados

El estudio de la estructura porosa, área y química superficial de los soportes se ha llevado a cabo mediante las técnicas de adsorción física de gases, de vapores, microscopía electrónica de barrido y determinación del pH del punto cero de carga.

2.2.2.1.- Adsorción física de gases y vapores

Las muestras preparadas se han estudiado mediante adsorción física de N₂ y CO₂ a -196 y 0 °C, respectivamente. En algunas muestras también se ha estudiado la adsorción de benceno a 30 °C. Las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ se han obtenido en un aparato volumétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning, y un medidor de presión tipo Baratron. Para ello se colocaron en un bulbo de vidrio entre 0,15 y 0,20 gramos de muestra seca y se desgasificaron a 110 °C durante la noche con un vacío dinámico de aproximadamente 10⁻⁶ mbar. Como adsorbatos se utilizaron N₂ (99,999%) y CO₂ (99,999%), suministrados por SEO. También se empleó un aparato gravimétrico convencional, que dispone de espirales de cuarzo de gran sensibilidad, para realizar las isothermas de adsorción de C₆H₆ a 30 °C.

Una vez obtenida la isoterma de N₂ se aplicó la ecuación de BET para el cálculo

del área superficial, S_{BET} , considerando como área de la molécula de adsorbato el valor⁵⁵ de $0,162 \text{ nm}^2$. Por otro lado, la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)^{56,57} se aplicó a las isothermas de N_2 , CO_2 y benceno, con objeto de calcular el volumen de microporos, W_0 , y la energía característica, E_0 . Existen diferentes ecuaciones empíricas que relacionan E_0 con la anchura media de los microporos, L_0 . Una de las más utilizadas es la obtenida por Stoeckli⁵⁸⁻⁶⁰, ecuación (1):

$$L_0 = 10,8 / (E_0 - 11,4 \text{ kJ/mol}) \quad (1)$$

De este modo, la aplicación de la ecuación DR a las isothermas de adsorción de N_2 , CO_2 y C_6H_6 permitirá conocer el volumen de microporos y la anchura media de los mismos accesibles a estos adsorbatos. Las densidades del N_2 líquido a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, del CO_2 adsorbido a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y del C_6H_6 a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizadas han sido $0,808$, $1,023$ y $0,877 \text{ g/cm}^3$ ⁶¹⁻⁶³, respectivamente. Los valores de β utilizados en la ecuación DR para el N_2 , CO_2 y C_6H_6 han sido de $0,33$, $0,35$ y 1 , respectivamente^{64,65}.

2.2.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado fue un microscopio Carl Zeiss Mod. DSM950 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las muestras fueron metalizadas con oro y las imágenes se obtuvieron a una energía de excitación de 20 kV .

2.2.2.3.- Determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PZC})

El pH_{PZC} de los soportes B y BW se determinó utilizando una variante⁶⁶ del método propuesto por Schwarz y col.⁶⁷. Para ello se añadieron 4 ml de agua destilada y libre de CO_2 a 250 mg de carbón. La suspensión obtenida se mantuvo en agitación y

termostatizada a 25 °C, midiendo periódicamente el pH hasta que éste alcanzó un valor constante. De esta forma, el pH final obtenido se considera como el pH_{PZC} .

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se procederá a estudiar algunos de los parámetros que influyen en la preparación de los carbones activados mediante la activación química con KOH. Posteriormente se estudiarán las propiedades del soporte preparado mediante activación física con vapor de agua tras la activación química con KOH.

2.3.1.- Preparación de carbones activados químicamente

2.3.1.1.- Efecto de la relación KOH/carbonizado y del tamaño de partícula del mismo en las características texturales de los carbones activados obtenidos

Se ha de comentar que el carbonizado de partida para la preparación de estos carbones activados previamente se desmineralizó. La materia mineral también tiene influencia sobre las propiedades texturales de los carbones obtenidos mediante activación química¹⁹, ya que, se logran mayores volúmenes de microporos y mayores S_{BET} cuando se desmineraliza el material de partida.

En primer lugar se ha de señalar que todas las muestras han sido mezcladas con KOH empleando el método de impregnación, ya que éste posee ventajas sobre el método de mezclado físico debido a que se consigue una mejor distribución del agente químico^{25,26,31}.

Las isothermas de adsorción de N_2 , CO_2 y C_6H_6 para los carbones activados

obtenidos al variar la relación KOH/carbonizado y el tamaño de partícula original, se encuentran representadas en las Figuras 2.1 a 2.3, respectivamente.

Las isothermas de adsorción de N_2 y C_6H_6 son del tipo I de la clasificación BDDT⁵⁵, lo que es típico de sólidos microporosos. Como puede observarse en la Figura 2.1 y en la Figura 2.3, las isothermas de adsorción de N_2 y de C_6H_6 a presiones relativas por encima de 0,1 presentan un plató que es prácticamente paralelo al eje de abscisas, lo que es indicativo de que las muestras contienen un volumen de meso y macroporos muy pequeño, ya que no experimentan mayor adsorción una vez que se han llenado los microporos.

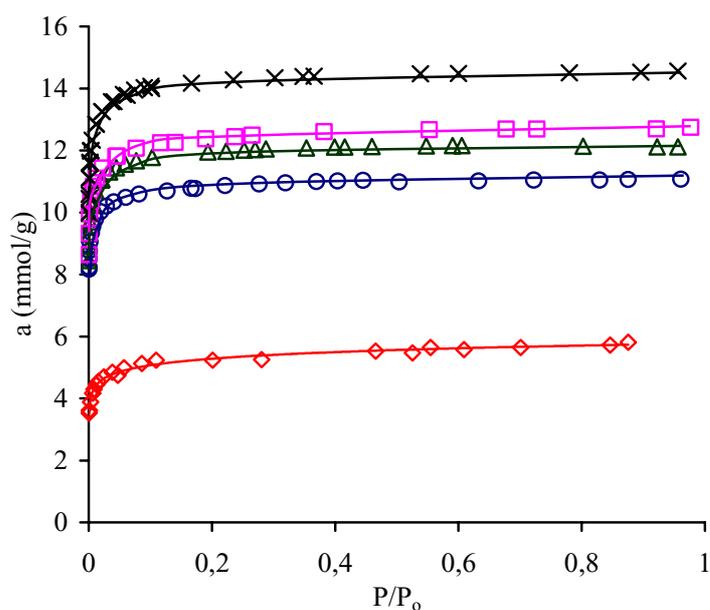


Figura 2.1.- Isothermas de adsorción de N_2 para los carbones: (\diamond)A1, (\circ)A2, (Δ)A4, (\square)A5 y (\times)B.

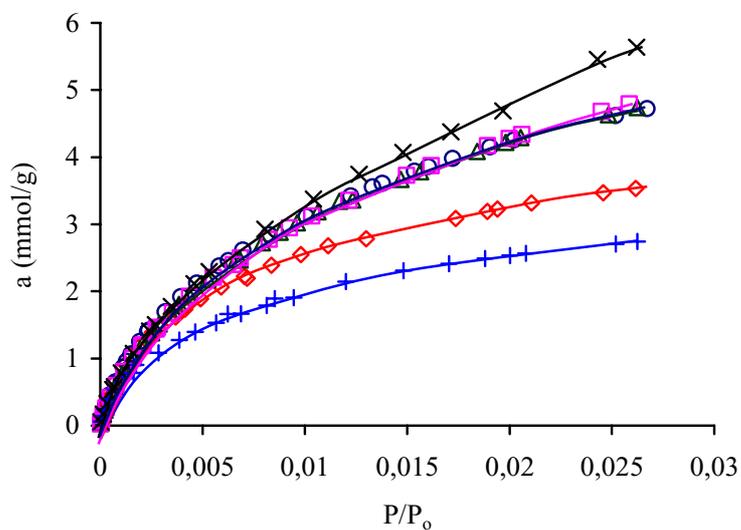


Figura 2.2.- Isotermas de adsorción de CO_2 para los carbones: (+)Carbonizado, (\diamond)A1, (\circ)A2, (Δ)A4, (\square)A5 y (\times)B.

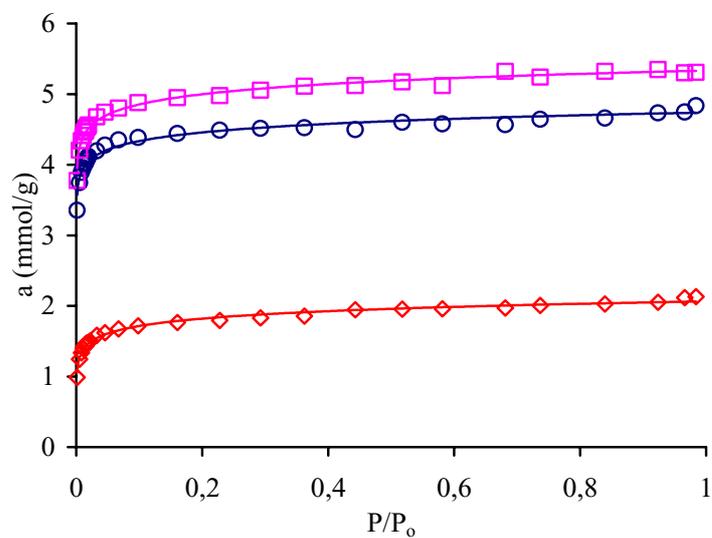


Figura 2.3.- Isotermas de adsorción de C_6H_6 para los carbones: (\diamond)A1, (\circ)A2 y (\square)A5.

La ecuación BET se ha aplicado a las isothermas de adsorción de N_2 y la ecuación DR a las isothermas de los tres adsorbatos, N_2 , CO_2 , y C_6H_6 . Un ejemplo de la aplicación de dichas ecuaciones se da en las Figuras 2.4 a 2.6 para la muestra A2. Las representaciones de estas ecuaciones para el resto de las muestras se dan en el Apéndice A, al final de este Capítulo, Figuras II.1 a II.15. A partir de estas ecuaciones se han obtenido los resultados que se recogen en las Tablas 2.2 y 2.3.

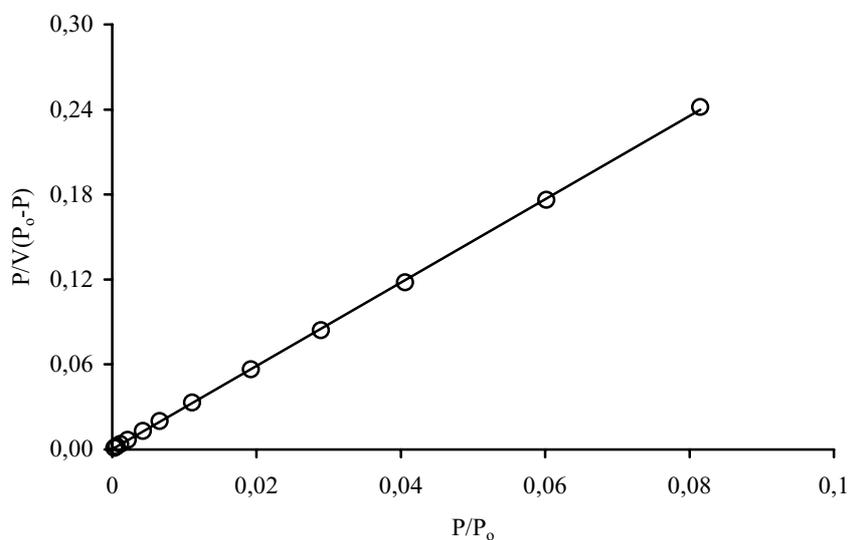
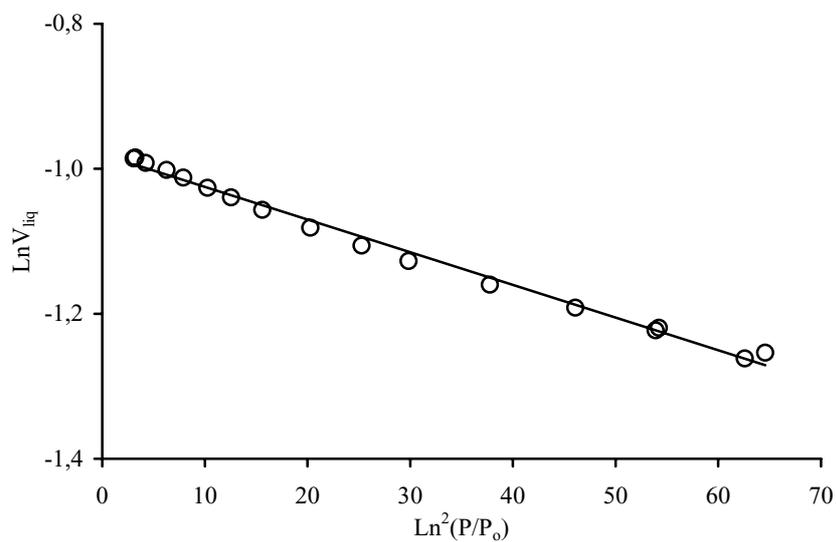
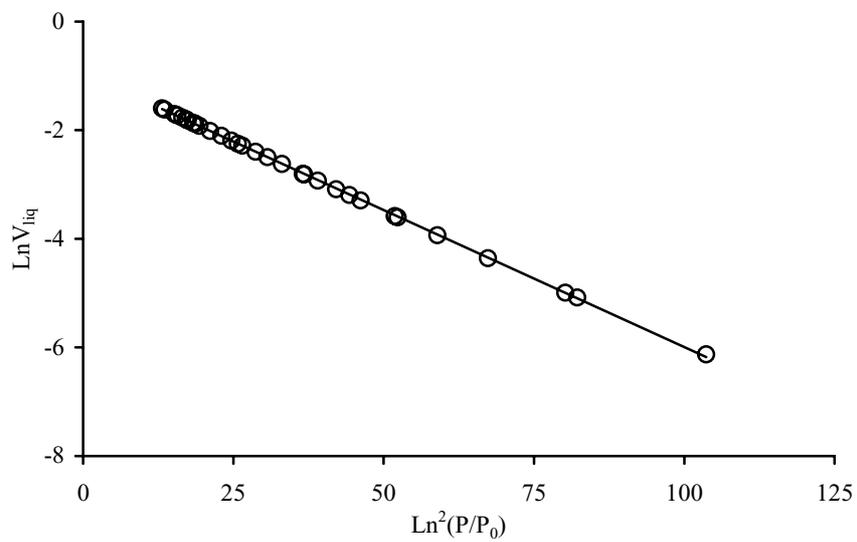


Figura 2.4.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N_2 del carbón A2.

Figura 2.5.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón A2.Figura 2.6.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO₂ del carbón A2.

En el caso del carbonizado no pudo obtenerse la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C en un tiempo razonable ya que había adsorción activada de N₂ a esa temperatura debido a las constricciones que presenta la microporosidad de este tipo de muestras. Este hecho se ha encontrado anteriormente con muestras de carbonizados similares^{57,68}.

Tabla 2.2.- Área superficial BET y textura porosa de los carbones activados obtenidos de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.

Muestra	S _{BET} m ² /g	V _T cm ³ /g	V _{meso+macro} cm ³ /g
A1	460	0,205	0,016
A2	957	0,384	0,009
A4	1059	0,420	0,019
A5	1062	0,442	0,031
B	1243	0,525	0,036
C	1090	0,445	0,068

En primer lugar se analizará el efecto de la relación KOH/carbonizado sobre las características texturales de los carbones activados, ya que se ha observado en trabajos anteriores que la relación agente activante/carbón es el parámetro más importante en un proceso de activación química^{20,26,29,31,32,34,40,42,43,46,48,69,70}. De un modo general, el aumento en este parámetro tiene un efecto positivo en el desarrollo de S_{BET} y de la porosidad, aunque relaciones muy grandes pueden conllevar el efecto opuesto ya que S_{BET} comienza a disminuir y la porosidad comienza a hacerse más ancha.

Tabla 2.3.- Caracterización de la textura microporosa de los carbones activados mediante la aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de N₂ a -196 °C, de CO₂ a 0 °C y de C₆H₆ a 30 °C.

Muestra	W ₀ (N ₂) cm ³ /g	W ₀ (CO ₂) cm ³ /g	W ₀ (C ₆ H ₆) cm ³ /g	E ₀ (N ₂) kJ/mol	E ₀ (CO ₂) kJ/mol	E ₀ (C ₆ H ₆) kJ/mol	L ₀ (N ₂) nm	L ₀ (CO ₂) nm	L ₀ (C ₆ H ₆) nm
Carbonizado	n.d.	0,212	-	n.d.	31,13	-	n.d.	0,55	-
A1	0,189	0,283	0,165	18,99	30,64	21,10	1,42	0,56	1,11
A2	0,375	0,386	0,406	28,90	28,89	30,25	0,62	0,62	0,57
A4	0,401	0,388	-	30,20	28,54	-	0,57	0,63	-
A5	0,411	0,397	0,450	30,30	28,23	30,88	0,57	0,64	0,55
B	0,489	0,437	-	28,06	28,38	-	0,65	0,64	-
C	0,377	-	-	24,59	-	-	0,81	-	-

n.d.= no determinado

En la Figura 2.7 se ha representado la variación de S_{BET} en función de la relación KOH/carbonizado. Como puede observarse, S_{BET} incrementa hasta una relación KOH/carbonizado 2/1, no habiendo prácticamente un incremento significativo en S_{BET} para valores más altos de la anterior relación.

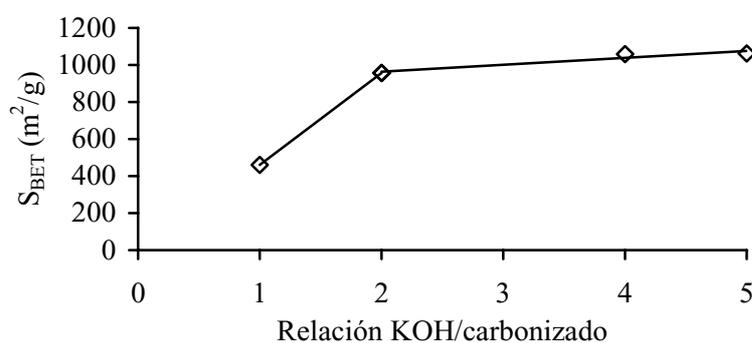


Figura 2.7.- Evolución de S_{BET} con la relación KOH/carbonizado.

La variación del volumen de microporos accesibles al CO_2 a 0°C con la relación KOH/carbonizado se representa en la Figura 2.8.

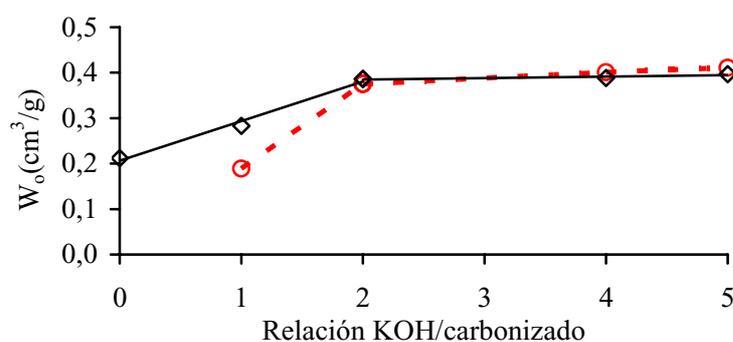


Figura 2.8.- Evolución del volumen de microporos con la relación KOH/carbonizado:

(\circ) $W_o(\text{N}_2)$ y (\diamond) $W_o(\text{CO}_2)$.

Como puede apreciarse se produce un incremento en $W_0(\text{CO}_2)$ bastante considerable al pasar del carbonizado a la muestra A2, no afectando prácticamente a este volumen de microporos un incremento posterior en la relación KOH/carbonizado. En la misma Figura se ha representado también la variación del volumen de microporos accesibles al N_2 a -196°C , $W_0(\text{N}_2)$. La variación sigue la misma tendencia que la anterior, pero es importante resaltar que cuando la relación KOH/carbonizado es 1/1, la muestra obtenida, A1, presenta un $W_0(\text{CO}_2)$ superior a $W_0(\text{N}_2)$. Este hecho se produce siempre que los microporos presentan constricciones en su entrada, lo que hace que el N_2 a -196°C sea menos accesible a ellos que el CO_2 a 0°C . Igualmente, también encuentra justificación esta idea si se observa la curva característica correspondiente a esta muestra para la adsorción de los adsorbatos N_2 , CO_2 y C_6H_6 , a -196 , 0 y 30°C , respectivamente, como queda reflejado en la Figura 2.9.

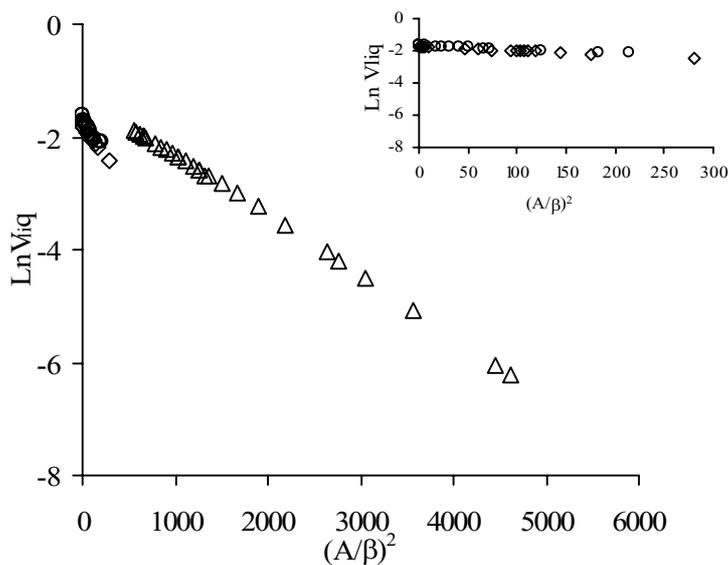


Figura 2.9.- Curva característica para la muestra A1 para la adsorción de: (\diamond) C_6H_6 ,

(Δ) CO_2 y (\circ) N_2 .

Se aprecia en la misma cómo no se alinean las rectas correspondientes a la adsorción de los distintos adsorbatos, indicando diferente accesibilidad para los mismos. Se corrobora de este modo el hecho de que en la muestra A1 no se ha permitido el mismo grado de desarrollo de la porosidad que en las muestras restantes.

En la muestra A2, cuando la relación KOH/carbonizado es de 2/1, el $W_o(\text{CO}_2)$ es similar a $W_o(\text{N}_2)$; esto se debe a que las constricciones anteriores han desaparecido, siendo ahora ambos adsorbatos igualmente accesibles. Este hecho también indica que esta muestra posee microporos homogéneos, siendo prácticamente todos los microporos estrechos. En este caso, se observa una única curva característica para los adsorbatos N_2 , CO_2 y C_6H_6 , a -196 , 0 y 30 °C, respectivamente, como queda reflejado en la Figura 2.10.

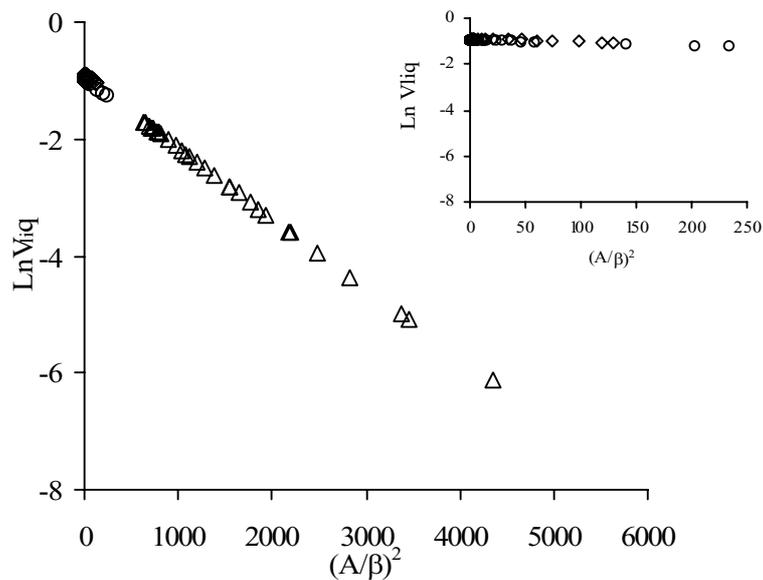


Figura 2.10.- Curva característica para la muestra A2 para la adsorción de: (\diamond) C_6H_6 , (Δ) CO_2 y (\circ) N_2 .

Por último, para valores de la relación KOH/carbonizado de 4/1 y 5/1, los microporos se ensanchan de tal forma que ahora $W_0(\text{CO}_2)$ es ligeramente inferior al $W_0(\text{N}_2)$. Esto se debe a la gran diferencia de presión de saturación que existe entre el N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, 1013 mbar, y el CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, 34.844,53 mbar. Así, si se trabaja hasta presión atmosférica con N_2 se podrá alcanzar una presión relativa de 1 y con el CO_2 , de 0,03. Esto quiere decir que el N_2 dará una medida del volumen total de microporos y el CO_2 sólo dará el volumen de los microporos más estrechos o ultramicroporos⁶².

El volumen total de poros de estos carbones activados, V_T , se ha obtenido por aplicación de la regla de Gurvitsch⁵⁵ a la isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Según ésta, el volumen total de poros de un sólido poroso sería igual al volumen de N_2 adsorbido a una presión relativa igual o superior a 0,95, expresado en volumen como líquido. Como puede observarse en las Tablas 2.2 y 2.3, el valor de V_T es ligeramente superior al $W_0(\text{N}_2)$, lo que confirma que los sólidos son fundamentalmente microporosos. La diferencia entre V_T y $W_0(\text{N}_2)$ indicará el volumen de meso y macroporos, y esta diferencia incrementa al pasar de A2 a A5 indicando que al aumentar la relación KOH/carbonizado incrementa el volumen de meso y macroporos del carbón activado preparado.

Observando los valores de $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, Tabla 2.3, se aprecia como para la muestra A1, este dato es menor que el de $W_0(\text{N}_2)$ y $W_0(\text{CO}_2)$. Un comportamiento similar también se ha observado en otros carbones activados con KOH³². Este hecho puede atribuirse al comportamiento de A1 como tamiz molecular para el C_6H_6 , como ocurre en ciertos carbones activados⁷¹, ya que, la dimensión mínima del C_6H_6 , 0,37 nm, es mayor que las dimensiones mínimas del CO_2 , 0,28 nm y que la del N_2 , 0,30 nm. También se puede comentar el que el aumento en el valor de E_0 al pasar de la muestra A1 a la A2 puede

deberse a que los poros se han hecho más similares en tamaño a la molécula de C_6H_6 .

De estos resultados se puede deducir que el efecto del incremento de la relación KOH/carbonizado aumenta el volumen de microporos del carbonizado de hueso de aceituna y elimina sus constricciones hasta que la relación anterior toma el valor de 2/1. Cuando esta relación incrementa por encima de este valor no se produce un incremento apreciable en el volumen de los microporos, incrementando también ligeramente el volumen de los meso y macroporos.

Estos resultados pueden explicarse de acuerdo con el mecanismo de activación del KOH durante la activación química^{16,24,25,27}. En la bibliografía se explica como en la activación química ocurren dos mecanismos diferentes; el primero, donde se sucede la formación de los microporos, que comienza con la introducción del agente activante en el material de partida, y el segundo, que conlleva el ensanchamiento de los poros previamente abiertos. Normalmente este ensanchamiento comienza cuando ya hay un número de poros abiertos en la estructura; cuando la relación agente activante/carbonizado es elevada. Suele haber un intervalo en la proporción citada donde ambos mecanismos compiten entre sí. Así, un incremento en la relación KOH/carbonizado produce poros más grandes en la estructura del carbón debido a la presencia de K_2O , que proviene del KOH, que hace expandir las capas de átomos de carbono. También, para relaciones KOH/carbonizado superiores, se producen vapor de H_2O y CO_2 , siendo estos gases responsables de una gasificación adicional del carbón, creando o ensanchando ciertos poros. Así pues, para mayores relaciones KOH/carbonizado, mayor será la formación de K_2CO_3 y más CO_2 se generará mediante su descomposición así como más CO mediante la gasificación del carbón¹⁹. Cuando la temperatura excede de 700 °C se puede reducir el K_2O a K mediante el carbón o

hidrógeno. Este proceso produce un consumo de átomos de carbono en la estructura interna de las partículas de carbonizado, lo que da lugar a la formación de poros en su estructura.

Para ver el efecto del tamaño de partícula sobre las características del carbón activado final se partió del carbonizado con un tamaño de partícula menor (entre 0,63 y 0,80 mm) y se utilizó la misma relación KOH/carbonizado que para la muestra A2. La muestra obtenida es la B. Las isothermas de adsorción de N₂ y CO₂ se encuentran en las Figuras 2.1 y 2.2 y los resultados obtenidos a partir de ellas quedan recogidos en las Tablas 2.2 y 2.3. El carbón activado B tiene un volumen de microporos, tanto con N₂, W_o(N₂), como con CO₂, W_o(CO₂), mucho mayor que en el caso de la muestra A2, lo que hace que la superficie BET sea también más elevada. En este caso también se produce un ligero ensanchamiento de los microporos, ya que W_o(N₂) es ligeramente superior a W_o(CO₂).

Si se compara el valor de volumen total de poros para las muestras A2 y B, V_T, puede observarse como al reducirse el tamaño de partícula inicial también se produce un incremento en el volumen de meso y macroporos del carbón activado preparado.

Este incremento en la porosidad y área superficial, al disminuir el tamaño de partícula del carbonizado, se debe a que se favorece el contacto entre el KOH y el carbonizado permitiendo así que ocurra una mejor distribución del agente activante hacia el interior de las partículas de carbonizado, lo que favorecerá el proceso de reducción del óxido de potasio por el carbón y por tanto la formación y ensanchamiento de los poros.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por A. Ahmadpour y D. D. Do²⁶,

ya que el tamaño de partícula del material carbonoso tiene un efecto directo sobre las propiedades físicas del carbón activado resultante tras la activación química. Es conocido también que las muestras con menor tamaño de partícula son superiores en términos de área superficial y de volumen de microporos. Así, las partículas más grandes tienen menos área superficial expuesta a la acción del agente químico, siendo éste el responsable de disminuir la formación de alquitrán y aumentar el desarrollo de la porosidad^{25,72}.

Sin embargo, también se observa en las Tablas 2.2 y 2.3, como con una mayor reducción del tamaño de partícula de partida, muestra C, no se consigue una mejora en los parámetros texturales. Por lo que se supone que con la muestra B se habrá llegado al tamaño mínimo ideal para este soporte y para las condiciones experimentales usadas.

Finalmente, en la Figura 2.11, se presentan las fotografías obtenidas mediante SEM, de la superficie exterior topográfica de las muestras de carbonizado y los activados, A1, A2, A5 y B. Se observa claramente como en el carbonizado original la porosidad no se ha desarrollado, apareciendo solamente un conato de huecos; macroporos que han surgido durante el proceso de la carbonización (donde se ha producido un carbón no grafitizable y se han eliminado todos los elementos no carbonosos, principalmente hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, en forma gaseosa y también como alquitranes). Se puede apreciar como hay una evolución en el desarrollo de la porosidad de la muestra A1 a la A2, no así de la A2 a la A5 y a la B. En la muestra B no se aprecia ninguna característica diferencial, ya que las diferencias texturales de esta muestra radican a nivel de microporos. Vemos en estas últimas muestras un considerable número de macroporos, huecos de aspecto cavernoso, que surgen de la eliminación del KOH impregnado y de los compuestos que de él se han derivado durante la activación química, abandonando el espacio que previamente ocupaban. También se aprecian algunas fisuras.

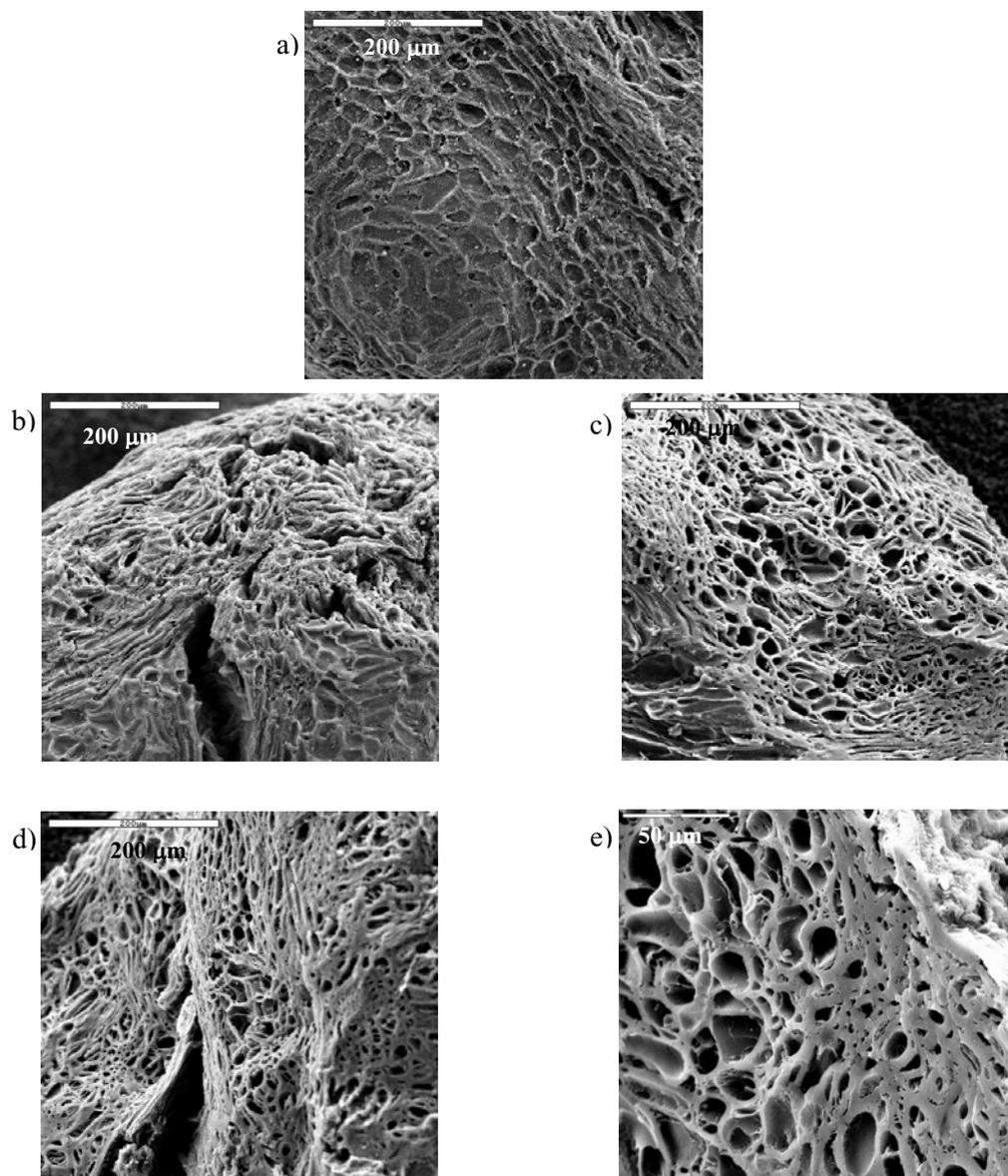


Figura 2.11.- Microfotografías de los carbones: a) Carbonizado, b) A1, c) A2, d) A5 y e) B.

2.3.1.2.- Efecto del material de partida; hueso de aceituna o carbonizado

En este caso se obtuvo la muestra H, al activar con KOH directamente el hueso de aceituna con una relación KOH/hueso = 2/1. Después de la activación la muestra se lavó únicamente con agua destilada.

Las isotermas de adsorción de N₂ a -196 y de CO₂ a 0 °C para las muestras A2 y H se representan en las Figuras 2.12 y 2.13.

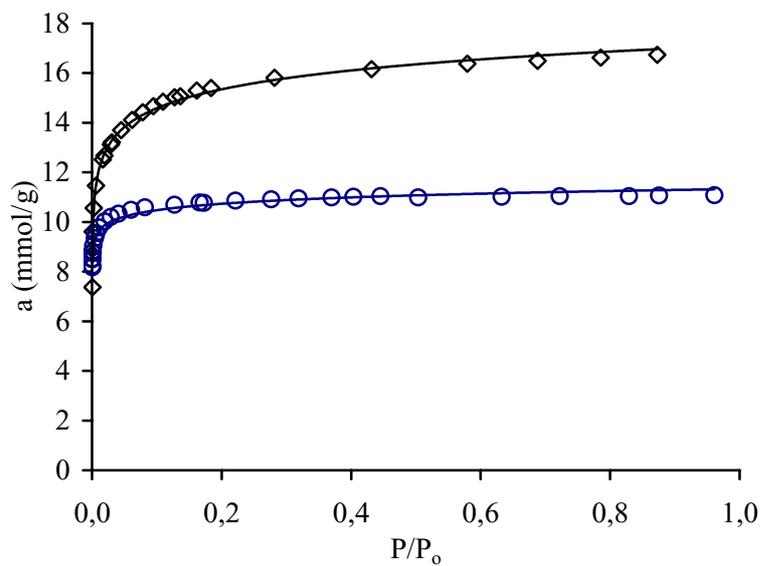


Figura 2.12.- Isotermas de adsorción de N₂ para los carbonos: (○)A2 y (◇)H.

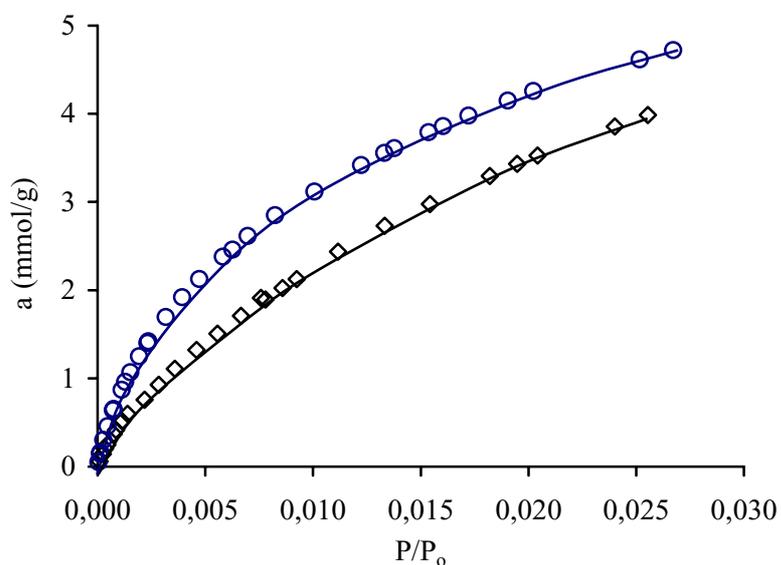


Figura 2.13.- Isotermas de adsorción de CO₂ para los carbones: (○)A2 y (◇)H.

Así mismo, los datos obtenidos de la aplicación de la ecuaciones BET y DR a dichas isotermas de adsorción se recogen en las Tablas 2.4 y 2.5, juntos con los obtenidos con la muestra A2 para su comparación.

Tabla 2.4.- Área superficial BET y textura porosa de los carbones activados obtenidos de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.

Muestra	S _{BET} m ² /g	W ₀ (N ₂) cm ³ /g	V _T cm ³ /g	V _{meso+macro} cm ³ /g	E ₀ (N ₂) kJ/mol	L ₀ (N ₂) nm
A2	957	0,375	0,384	0,009	28,90	0,62
H	1310	0,544	0,581	0,037	19,28	1,37

Tabla 2.5.- Textura microporosa de los carbones activados obtenidos de las isothermas de adsorción de CO₂ a 0 °C.

Muestra	W ₀ (CO ₂) cm ³ g ⁻¹	E ₀ (CO ₂) kJmol ⁻¹	L ₀ (CO ₂) nm
A2	0,386	28,89	0,62
H	0,328	26,99	0,69

El carbón activado obtenido era muy pulverulento y la superficie aparente BET, S_{BET}, es superior a la obtenida con la muestra A2 y con mayor volumen de meso y macroporos, como queda reflejado en los valores de S_{BET} y V_T.

En esta muestra el W₀(N₂) es mucho mayor que el W₀(CO₂), lo que es diferente a lo encontrado para la muestra A2. Esto indica que en la muestra H se ha producido un gran incremento en el tamaño de la microporosidad, haciéndola mucho más heterogénea. Así, se puede observar también que L₀ obtenido con N₂ es mucho mayor en la muestra H que en la A2. L₀(CO₂) para la muestra H también es mayor que para la muestra A2 aunque la diferencia no es tan grande como la encontrada con N₂.

Para discutir estos resultados se ha de recordar que el tipo de porosidad y la distribución del tamaño de poros dependen fuertemente del método de activación y del material de partida, siendo muy diferente partir de un carbonizado que hacerlo del material lignocelulósico primitivo. Un hecho diferencial en ambos materiales de partida, carbonizado y hueso, es el distinto contenido en carbono fijo y en materia volátil que poseen. El carbonizado, debido a la pirólisis previa, ha cedido la materia volátil que contenía, quedándose constituido por un esqueleto carbonoso rudimentario. El hueso, sin embargo, no ha sufrido este proceso. Por tanto, es presumible pensar que las reacciones

que se suceden durante la impregnación (etapa en la que el agente químico se introduce en el precursor, debilita la estructura y produce cambios físicos y químicos) y el posterior tratamiento térmico, son diferentes para ambos casos, siendo, por lo tanto, también distinta la porosidad que desarrollan. Por otra parte, y como ya se comentó en la sección Experimental, las partículas de hueso, una vez que se impregnan con la disolución de potasa se rompieron dando como resultado un polvo fino. También se observó este fenómeno, por ejemplo, al emplear como materia prima cáscara de coco⁴² o cáscara de pistacho¹⁶. Este hecho hace que la disolución de potasa se distribuya mejor en las partículas de hueso haciendo que la activación química sea más efectiva, desarrollando una porosidad más ancha. Para la muestra H quizá también adquiriera relevancia en la pérdida de peso la presencia de volátiles, además de la gasificación de parte del carbono existente. También se ha de tener en cuenta que con la previa carbonización se forma una estructura carbonosa más estable e inactiva la cual contiene menos cantidad de grupos oxigenados en los extremos de las láminas de carbón los cuales tienen un papel importante en la generación de porosidad⁷³.

En la Figura 2.14 se presentan algunas imágenes obtenidas mediante SEM, donde puede observarse que las partículas no son granulares, sino pulverulentas. A nivel macroscópico podemos observar el alto grado de desarrollo de la macroporosidad. Imágenes similares también se han obtenido al activar químicamente otros materiales vegetales⁴⁶.

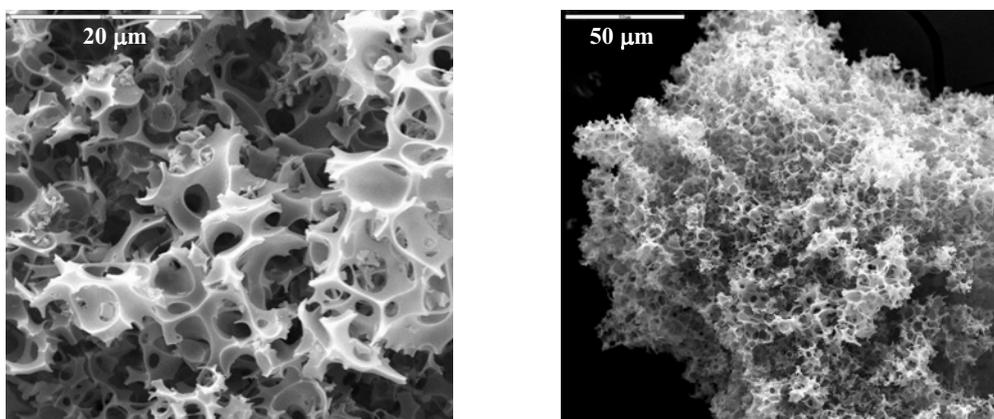


Figura 2.14.- Microfotografías del carbón H

2.3.1.3.- Efecto de la temperatura de activación

Se realizó otra experiencia en la que se obtuvo la muestra A2-475, tal y como se explica en el apartado 2.2., en la cual la temperatura final de activación fue de 475 °C.

En la Figura 2.15 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C para las muestras A2 y A2-475.

Los datos obtenidos tras la aplicación de la ecuación BET a los datos de adsorción de N₂ a -196 °C y la aplicación de la ecuación de DR a los datos de adsorción de CO₂ a 0 °C se presentan en la Tabla 2.6.

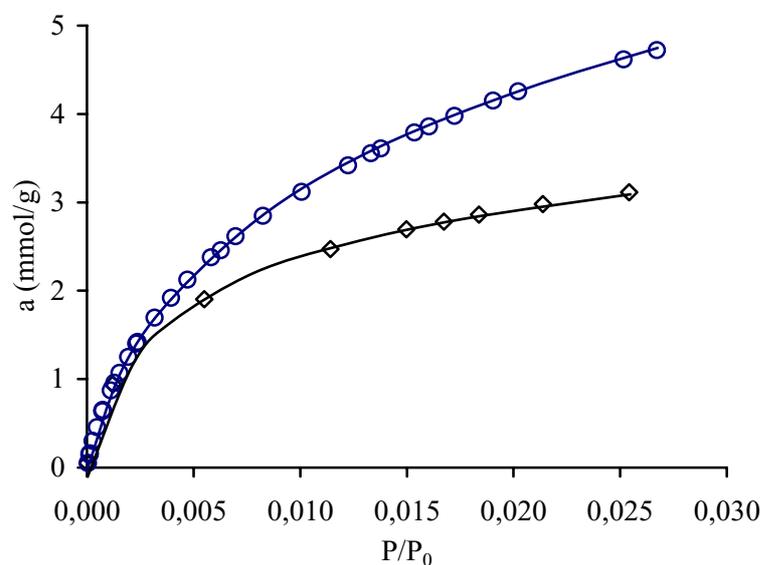


Figura 2.15.- Isotermas de adsorción de CO₂ para los carbones: (○)A2 y (◇)A2-475.

Tabla 2.6.- Área superficial BET y textura microporosa de los carbones activados obtenidos de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C.

Muestra	S _{BET} m ² /g	W _o (CO ₂) cm ³ /g	E _o (CO ₂) kJ/mol	L _o (CO ₂) nm
A2	957	0,386	28,89	0,62
A2-475	530	0,233	32,48	0,51

Se aprecia, al comparar estos valores con los mismos correspondientes a la muestra A2, como la S_{BET} es menor para el caso de la muestra A2-475. También sufren una disminución los parámetros W_o(CO₂) y L_o. De este modo observamos que el proceso

de desarrollo de la porosidad no ha llegado al grado que alcanzó en el caso de la muestra A2, ya que la superficie externa de la muestra A2-475 es menor, así como los parámetros concernientes a la microporosidad.

Los resultados obtenidos se pueden justificar teniendo, de nuevo, presente el mecanismo de activación del KOH. Así, el KOH funde a 360 °C, por lo que en ambas muestras, A2 y A2-475, se ha alcanzado esta situación, pero en el caso de la segunda, no se permite la obtención de K metálico^{26,32} (mediante la reducción de K₂O y K₂CO₃ por el carbón), ya que sucede a 700 °C. Siendo éste el responsable, en gran parte, del desarrollo de la porosidad ya que se intercala en la matriz carbonosa³⁹, así como causante de una mayor gasificación y oxidación. De todos modos se ha descrito el hecho de que los compuestos de intercalación de potasio metálico no son estables bajo condiciones de gasificación^{74,75}, por lo que el metal podría sublimar o interactuar con algunos grupos funcionales sobre la superficie carbonosa y formar así los sitios catalíticamente activos para la gasificación. También se ha de comentar que al incrementar la temperatura final de pirólisis, de 475 a 800 °C, es cuando se aumenta la gasificación del carbón, debida al CO₂ o al oxígeno del álcali²⁵, y la cesión de compuestos volátiles, surgiendo los huecos que previamente estaban ocupados por productos de descomposición^{20,26,29,31,34,42,43,46,48,76-78}. A 500 °C el K₂CO₃ formado no se ha descompuesto mientras que sí lo hace a 700 °C por lo que sí se permite que el CO₂ generado en esa descomposición participe en la gasificación del carbón¹⁹. Temperaturas superiores a los 900 °C no son aconsejables (ni relaciones KOH/C muy elevadas), ya que la apertura de los poros existentes cada vez es mayor, por lo que el volumen de microporos va disminuyendo convirtiéndose éstos en meso y macroporos y estos, además, sufren una gasificación severa de sus paredes; se rompen los entrecruzamientos y se colapsan los poros^{16,19,32,34,46}.

2.3.2.- Preparación del carbón activado físicamente

Como ya se ha explicado en la parte experimental, a partir del carbón B se preparó el BW.

Las isotermas de adsorción de N_2 para las muestras B y BW están representadas en las Figuras 2.16 y 2.17.

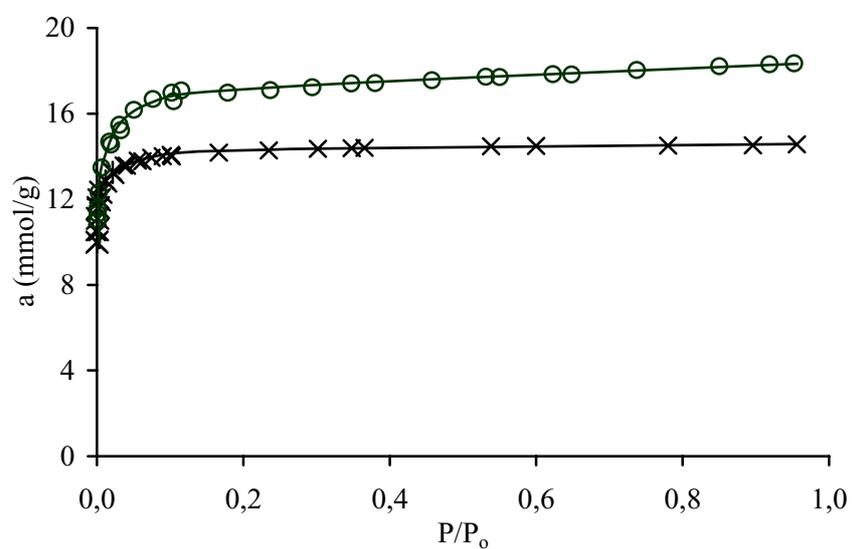


Figura 2.16.- Isotermas de adsorción de N_2 para los carbones: (×)B y (○)BW.

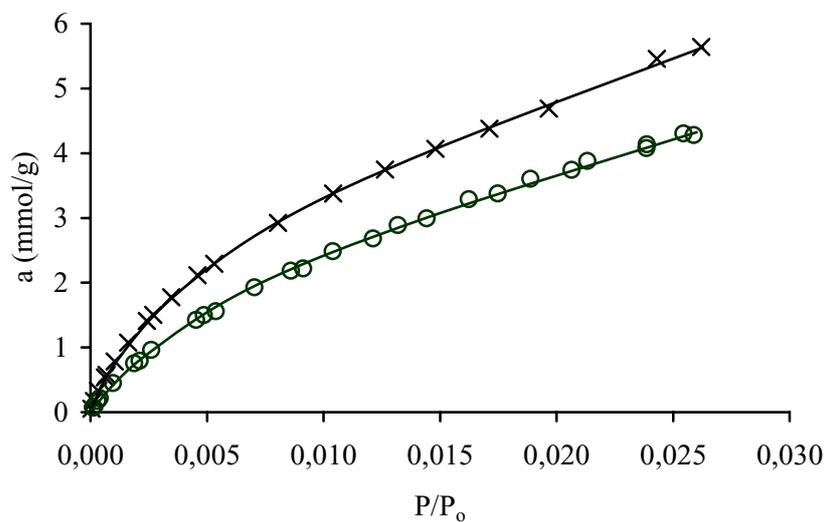


Figura 2.17.- Isotermas de adsorción de CO_2 a 0°C para los carbones: (\times)B y (\circ)BW.

Así mismo, los datos obtenidos de la aplicación de la ecuación DR a dichas isotermas de adsorción se recogen en las Tablas 2.7 y 2.8, junto con los obtenidos con la muestra B para su comparación.

Tabla 2.7.- Área superficial BET y textura porosa de los carbones activados obtenidos de las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C .

Muestra	S_{BET} m^2/g	$W_o(\text{N}_2)$ cm^3/g	V_{T} cm^3/g	$V_{\text{meso+macro}}$ cm^3/g	$E_o(\text{N}_2)$ kJ/mol	$L_o(\text{N}_2)$ nm
B	1243	0,489	0,525	0,036	28,06	0,65
BW	1484	0,617	0,636	0,019	19,31	1,36

Tabla 2.8.- Textura microporosa de los carbones activados obtenida de las isothermas de CO₂ a 0 °C.

Muestra	W ₀ (CO ₂) cm ³ /g	E ₀ (CO ₂) kJ/mol	L ₀ (CO ₂) nm
B	0,437	28,38	0,64
BW	0,377	26,42	0,72

Se observa que se ha logrado un carbón activado con una superficie aparente BET superior a la conseguida con la muestra B. En esta muestra el W₀(N₂) es mucho mayor que el W₀(CO₂), lo que es diferente a lo encontrado para la muestra B. Esto indica que en la muestra BW se ha producido un gran incremento en el tamaño de la microporosidad, haciéndola mucho más heterogénea. Así, se puede observar también que L₀(N₂) es mucho mayor en la muestra BW que en la B. Lo mismo ocurre, aunque a una escala menor, con el valor de L₀(CO₂), Tabla 2.8.

Por último, también se han obtenido los valores de pH_{PZC} de ambos carbones activados, siendo estos valores de 7,2 para B y de 8,6 para BW.

2.4.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que en la preparación de carbones activados mediante activación química con KOH hay diversos factores que entran en juego, como son la proporción KOH/carbonizado, el tamaño de partícula del material de partida, la composición del material primitivo, y la temperatura de activación, y que modificándolos se pueden obtener características texturales diversas, según la

finalidad deseada para el mismo. Así, podemos concluir que al aumentar la proporción KOH/carbón hasta la relación 2/1 la microporosidad se va desarrollando (se aumenta el volumen de microporos y se eliminan las constricciones). Mayores proporciones KOH/carbón causan un ligero incremento de la micro, meso y macroporosidad, no experimentando la S_{BET} un aumento relevante.

Igualmente, una disminución en el tamaño de partícula del carbonizado logra un mejor desarrollo de la microporosidad y de la S_{BET} . También produce un ensanchamiento de los microporos.

Al emplear en la activación química el hueso de aceituna en vez de su carbonizado se modifican considerablemente las propiedades texturales. Así, se logra una mayor S_{BET} junto con un desarrollo superior de los meso y macroporos así como un ensanchamiento de la microporosidad y una distribución más heterogénea de la misma. En este caso el carbón activado obtenido fue muy pulverulento.

Otro parámetro importante en la obtención de carbones activados químicamente es la temperatura de activación. Como ilustración a este hecho observamos la disminución en el desarrollo de los parámetros texturales para la muestra activada a 475 °C, ya que el proceso de reducción del K_2O por el carbón no se pudo llevar a cabo.

Finalmente, al activar físicamente el carbón B, obteniendo el sólido BW, también se modifican las propiedades texturales. Así, se logra una mayor S_{BET} junto con un ensanchamiento de la microporosidad y una distribución más heterogénea de la misma. También se duplica el volumen de macroporos.

2.5.- BIBLIOGRAFÍA

1. J. S. Mattson y H. B. Mark, *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker, New York, (1971).
2. R. C. Bansal, J. B. Donnet y F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, (1988).
3. F. Rodríguez-Reinoso y A. Linares-Solano, *Chemistry and Physics of Carbon*, **21**, P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., New York, (1989).
4. F. Carrasco-Marín y E. Utrera-Hidalgo, *Fuel*, **71**, 575, (1992).
5. F. Rodríguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologies*, H. Marsh y E. A. Heintz, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, (1997).
6. M. Smisek y S. Cerny, *Active Carbons: Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, (1970).
7. A. Yehaskel, *Activated Carbon: Manufacture and Regeneration Noyes Data Corporation*, Ridge, Park, New Jersey, USA, (1978).
8. J. McDowell, European Patent 0423967 A2, (1991).
9. H. Jankowska, A. Swiatkowski y J. Choma, *Active Carbon*, (1991).
10. M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney y F. Derbyshire, *Carbon*, **30**, 1089, (1992).
11. R. Greinke, I. Lewis y D. Ball, European Patent 0467486 A1, (1992).
12. M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Catarla y M. J. Sellés, *Carbon*, **33**, 1105, (1995).
13. T. Otowa., Y. Nojima y T. Miyazaki, *Carbon*, **35**, 1315, (1997).
14. J. Guo y A. Chong-Lua, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **32**, 111, (1999).
15. J. Agrell, K. Hasselbo, S. Järas y M. Boutonnet, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **130**, 1073 (2000).
16. T. Yang y A. C. Lua, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **63**, 113, (2003).

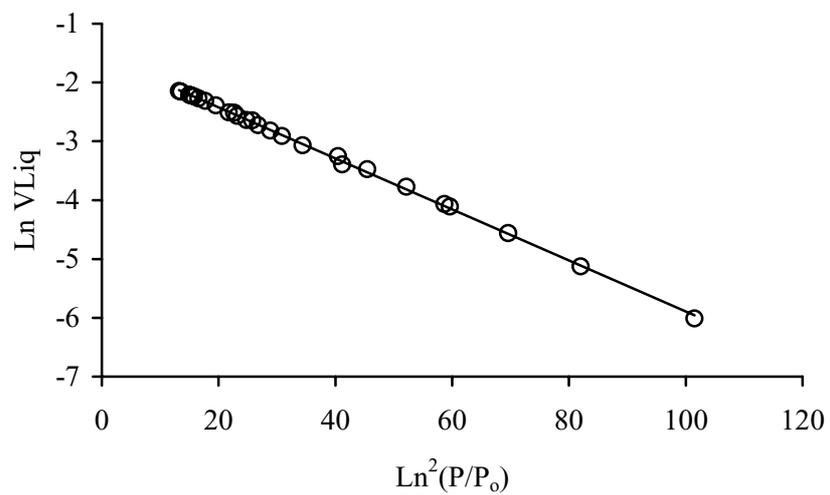
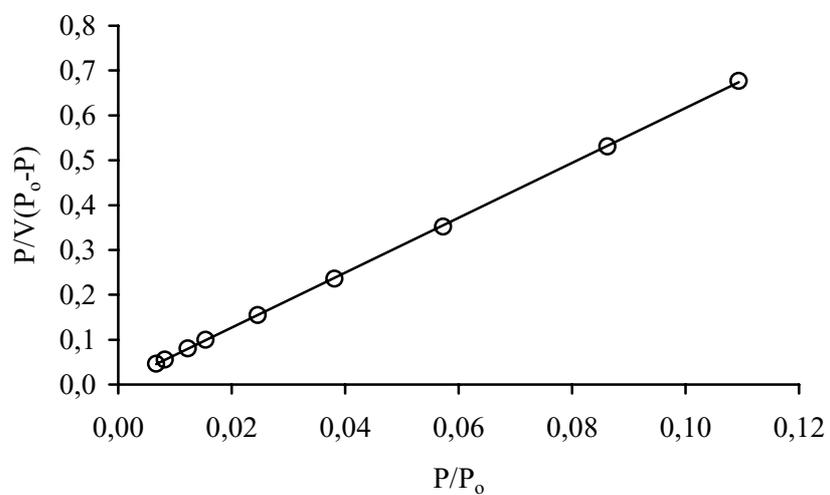
17. M. A. Lilló-Ródenas, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, *Carbon*, **41**, 267, (2003).
18. H. Teng y H. Ch. Lin, *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, **44**, 1170, (1998).
19. M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea y A. Linares-Solano, *Energy and Fuels*, **10**, 1108, (1996).
20. D. Lozano-Castelló, M. A. Lilló-Ródenas, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, *Carbon*, **39**, 741, (2001).
21. R. Kandiyoti, J. I. Lazaridis, B. Dyrvold y C. Ravindra, *Fuel*, **63**, 1583, (1984).
22. P. J. M. Carrot, M. M. L. Ribeiro-Carrott y R. P. Lima, *Carbon*, **37**, 515, (1999).
23. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón y M. A. Álvarez-Merino, *Carbon*, **39**, 1415 (2001).
24. F. Rodríguez-Reinoso y M. Molina-Sabio, *Carbon*, **30**, 1111, (1992).
25. A. Ahmadpour y D. D. Do, *Carbon*, **34**, 471, (1996).
26. A. Ahmadpour y D. D. Do, *Carbon*, **35**, 1723, (1997).
27. H. Marsh y D. S. Yan, *Carbon*, **22**, 603, (1984).
28. J. Laine y A. Calafata, *Carbon*, **29**, 949, (1991).
29. M. J. B. Evans, E. Halliop y J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **37**, 269, (1999).
30. A. Addoun, J. Dentzer y P. Ehrburger, *Carbon*, **40**, 1131, (2002).
31. A. P. Carvalho, M. Gomes, A. S. Mestre, J. Pires y M. Brotas de Carvalho, *Carbon*, **42**, 667, (2004).
32. Z. Hu y E. F. Vansant, *Carbon*, **33**, 1293, (1995).
33. N. Yoshizawa, Y. Yamada y M. Shiraishi, *Journal of Materials Science*, **33**, 199, (1998).
34. H. Teng y S. C. Wang, *Carbon*, **38**, 817, (2000).
35. S. Yang, H. Hu y G. Chen, *Carbon*, **40**, 277, (2002).

36. D. W. McKee, *Chemistry and Physics of Carbon*, **16**, P. A. Thrower, Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
37. P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun y J. B. Donet, *Fuel*, **65**, 1447, (1986).
38. T. Otowa, M. Yamada., R. Tanibata y M. Kawakami, *Gas Separation Technology*, 263, (1990).
39. B. K. C. Chan, K. M. Thomas y H. Marsh, *Carbon*, **31**, 1071, (1993).
40. Z. Hu y E. F. Vansant, *Micropor. Mater.*, **3**, 603, (1995).
41. H. Teng, J. A. Ho, Y. F. Hsu y C. T. Hsieh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4043, (1996).
42. Z. Hu y M. P. Srinivasan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 11, (1999).
43. H. Teng y L. Y. Hsu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2947, (1999).
44. L. Young-Whan, C. Dae-Ki y P. Jin-Won, *Carbon*, **40**, 1409, (2002).
45. E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak y F. Béguin, *Carbon*, **40**, 1597, (2002).
46. G. H. Oh y C. R. Park, *Fuel*, **81**, 327, (2002).
47. N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda y M. Shiraishi, *Fuel*, **81**, 1717, (2002).
48. A. P. Carvalho, B. Cardoso, J. Pires y M. Brotas de Carvalho, *Carbon*, **41**, 2873, (2003).
49. J. Yang, Z. Shen y Z. Hao, *Carbon*, **42**, 1841, (2004).
50. T. Otowa, R. Tanibata y M. Itoh, *Gas Separation and Purification*, **4**, 241, (1993).
51. J. R. Fryer, *Carbon*, **19**, 431, (1981).
52. M. Huttepain y A. Oberlin, *Carbon*, **28**, 113, (1990).
53. M. Bishop y D. L Ward, *Fuel*, **37**, 191, (1958).
54. A. Yehaskel, *Activated Carbon, Manufacture and Regeneration Noyes Data Corporation*, Ridge, Park, New Jersey, USA, (1978).
55. S. J. Gregg y K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, (1982).

56. M. M. Dubinin, *Carbon*, **19**, 321, (1981).
57. F. Carrasco-Marín, M. V. López-Ramón y C. Moreno-Castilla, *Langmuir*, **9**, 2758, (1993).
58. F. Stoeckli, P. Rebstein y L. Ballerini, *Carbon*, **28**, (1990).
59. *Porosity in Carbons-Characterization and Applications*, Patrick, J., Arnold, London, (1995).
60. F. Stoeckli, M. V. López-Ramón, D. Hugi-Cleary y A. Guillot, *Carbon*, **39**, 1103, (2001).
61. D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. De la Casa Lillo y A. Linares-Solano, *Langmuir*, **12**, 2820, (1996).
62. D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M. A. De la Casa Lillo y A. Linares-Solano, *Langmuir*, **14**, 4589 (1998).
63. A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Alcañiz-Monge y D. Cazorla-Amorós, *Tanso*, **185**, 316, (1998).
64. M. M. Dubinin y E. G. Zhukovskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk*, **535**, (1958).
65. M. M. Dubinin y E.G. Zhukovskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otd. Khim. Nauk*, **1705**, (1959).
66. C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma y L. R. Radovic, *Carbon*, **30**, 797, (1992).
67. J. S. Noh y J. A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 157, (1989).
68. F. Rodríguez-Reinoso y M. Molina-Sabio, *Carbon*, **30**, 1111, (1992).
69. F. Caturla, M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **29**, 999, (1991).
70. S. J. Park y W.Y. Jung, *Carbon*, **40**, 2021, (2002).
71. F. Carrasco-Marín, M. A. Alvarez-Merino y C. Moreno-Castilla, *Fuel*, **75**, 966, (1996).

72. C. J. Kirubakaran, K. Krishnaiah y S. K. Seshadri, *Ind. Eng. Chem. Res*, **30**, 2411, (1991).
73. C. H. Yun, Y. H. Park y C. R. Park, *Carbon*, **39**, 559, (2001).
74. P. J. J. Tromp y E. H. P. Cordfunke, *Thermochimica Acta*, **77**, 49, (1984).
75. P. J. J. Tromp y E. H. P. Cordfunke, *Thermochimica Acta*, **81**, 113, (1984).
76. J. V. Ibarra, R. Moliner y J. M. Palacios, *Fuel*, **70**, 727, (1991).
77. H. Teng y T. S. Ye, *Ind. Eng. Chem. Res*, **37**, 58, (1998).
78. S. H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka e I. Mochida, *Carbon*, **42**, 1723, (2004).

APÉNDICE A

Figura II.1.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO₂ del carbonizado.Figura II.2.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón A1.

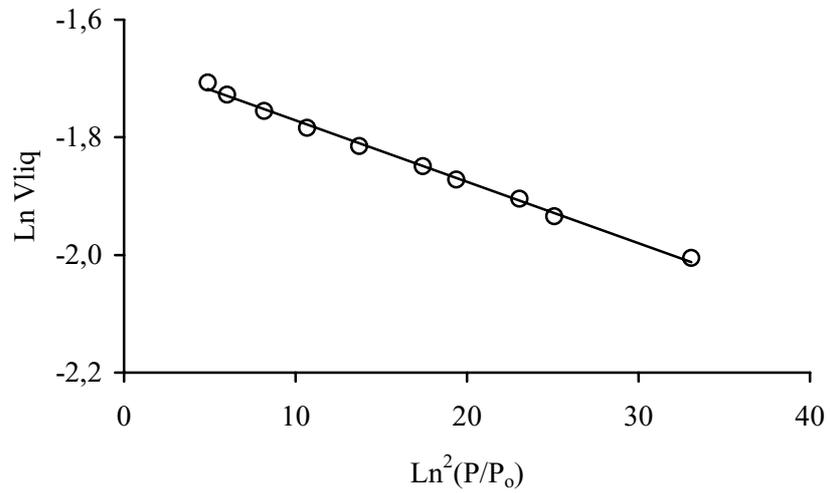


Figura II.3.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N_2 del carbón A1.

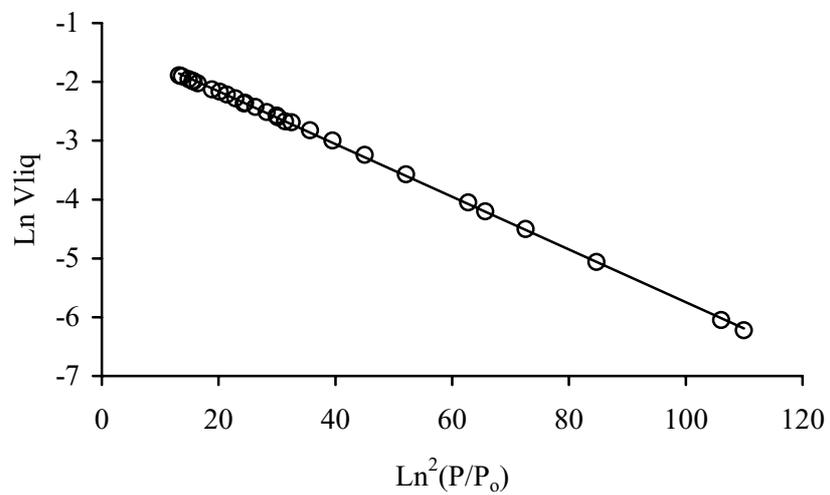
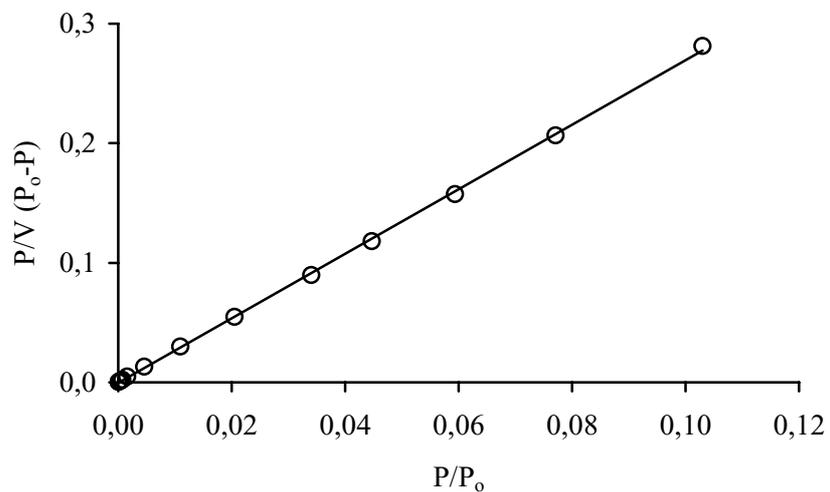
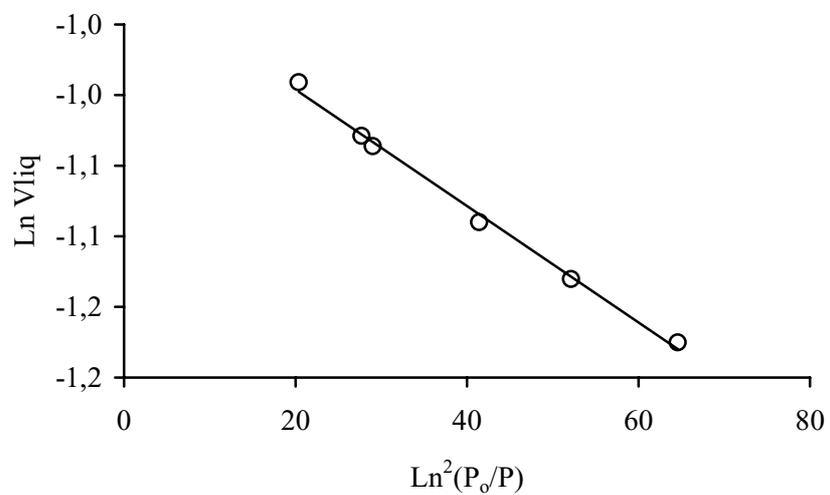


Figura II.4.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO_2 del carbón A1.

Figura II.5.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón A4.Figura II.6.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón A4.

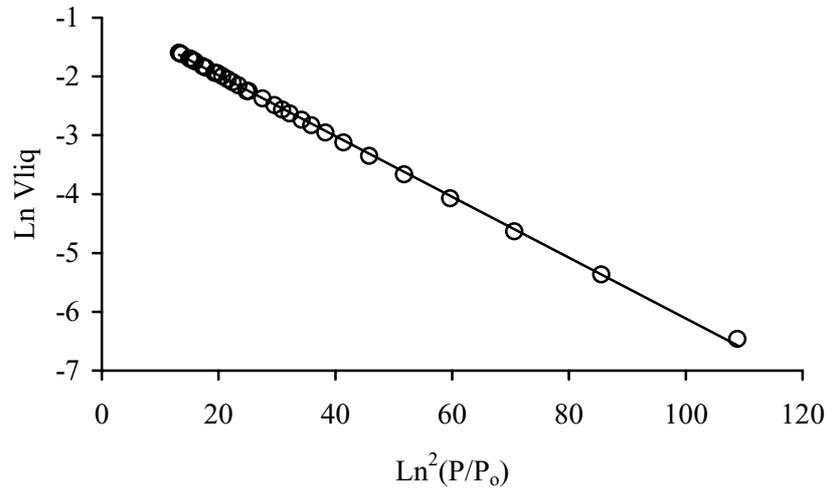


Figura II.7.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO₂ del carbón A4.

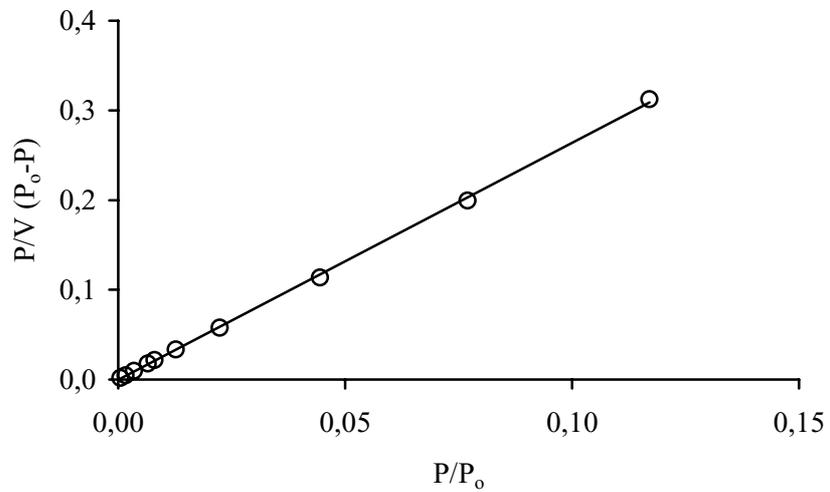
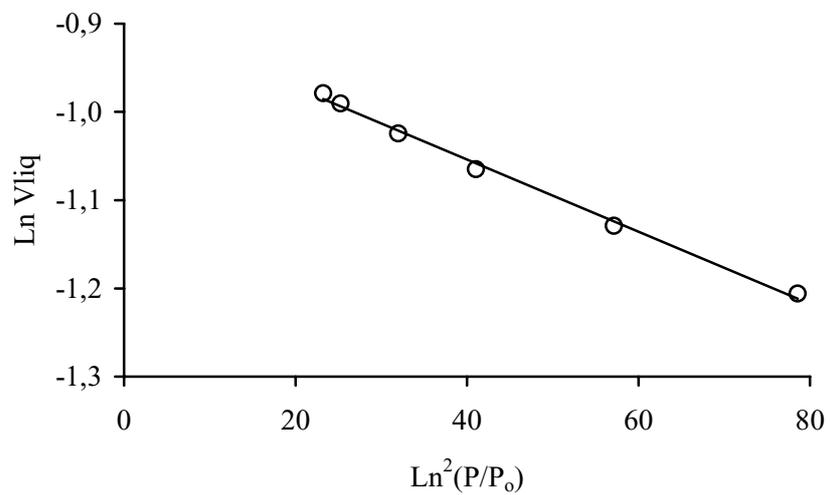
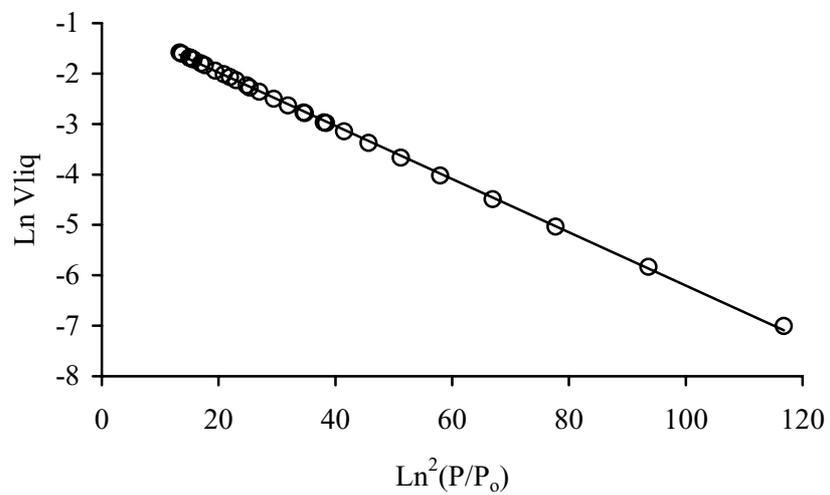


Figura II.8.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón A5.

Figura II.9.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N_2 del carbón A5.Figura II.10.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO_2 del carbón A5.

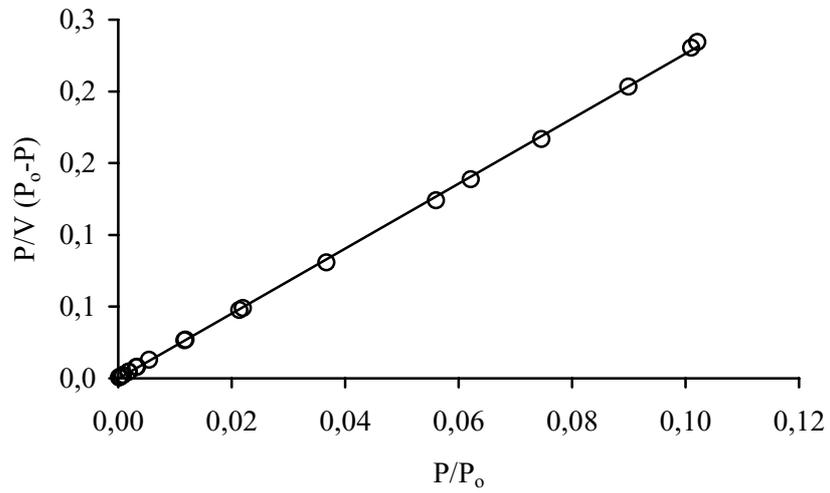


Figura II.11.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón B.

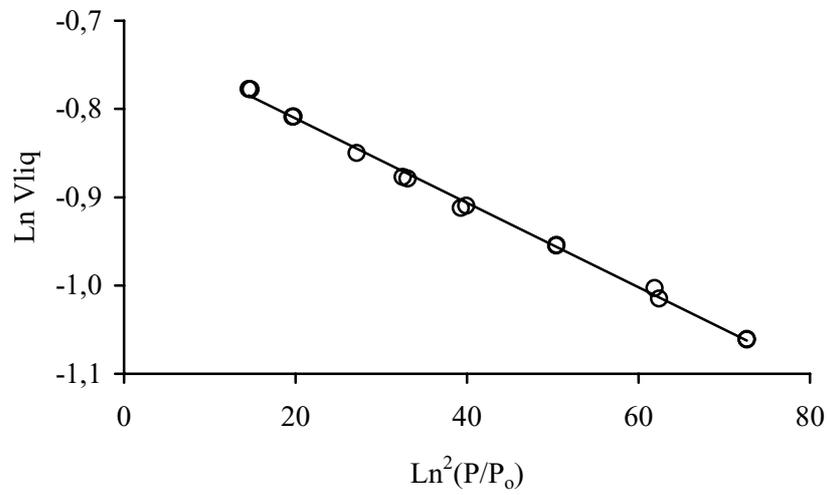
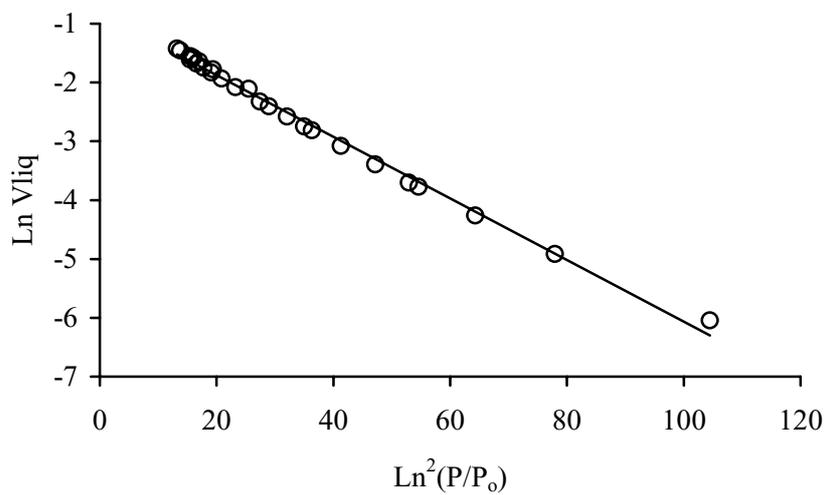
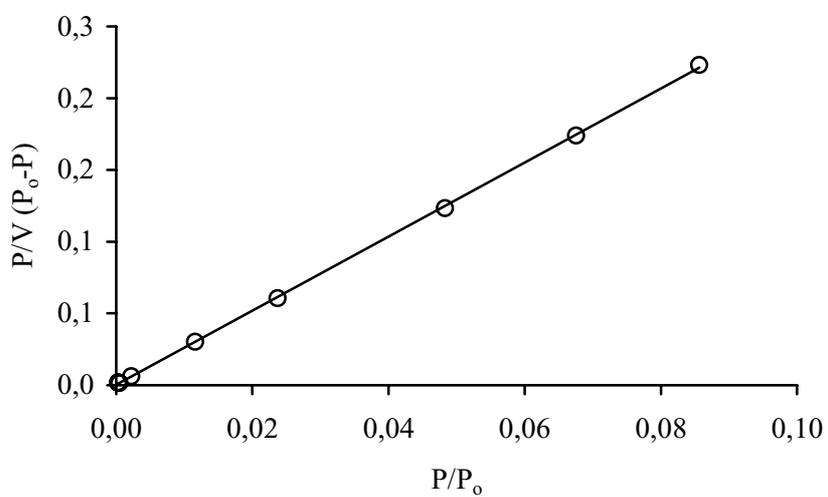


Figura II.12.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón B.

Figura II.13.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de CO₂ del carbón B.Figura II.14.- Ecuación BET aplicada a los datos de adsorción de N₂ del carbón C.

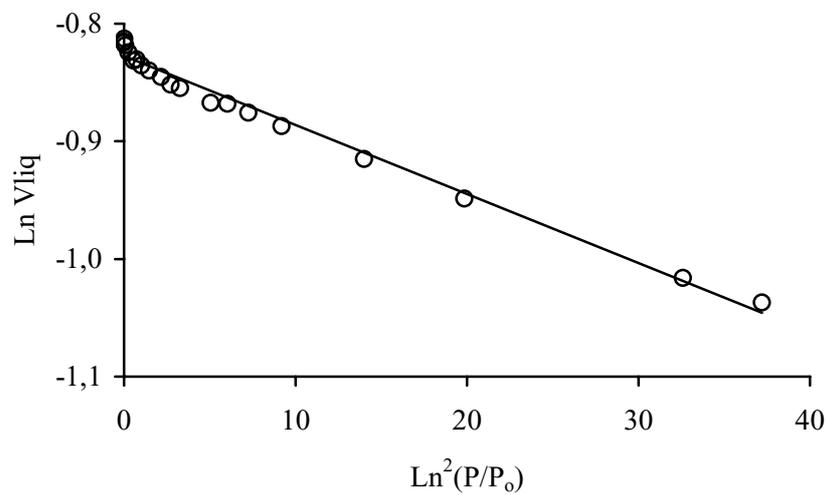


Figura II.15.- Ecuación DR aplicada a los datos de adsorción de N_2 del carbón C.

CAPÍTULO III

Catalizadores de Platino

3.1.- INTRODUCCIÓN

El platino, junto con los demás elementos de la mena del platino, es muy empleado en catálisis heterogénea debido a su alta actividad superficial y a su resistencia al ataque químico. Es el primer elemento con el que se acuña el término catalizador. Históricamente, los procesos como la descomposición de amoníaco (Thernard, 1813), la oxidación de etanol a ácido acético (Döbereiner, 1823), la oxidación de SO₂ a SO₃ (Philips, 1831) o la oxidación de amoníaco a óxido nítrico (Messel, 1875) fueron posibles gracias a la participación del platino. En los últimos años los catalizadores de platino soportado son los más empleados en la industria. También se emplea el platino como uno de los componentes principales de los catalizadores de tres vías para automóviles, como catalizador en los procesos de oxidación. Se combina con Rh y CeO₂ y se soporta sobre Al₂O₃ en forma de monolito¹.

Los catalizadores de platino soportados sobre carbón se emplean ampliamente en una gran variedad de reacciones incluyendo la hidrogenación², hidrogenólisis, isomerización, reformado de hidrocarburos, oxidación^{3,4} y en pilas de combustible⁵. En estas últimas el platino se encuentra altamente disperso sobre materiales de carbón para su empleo como electrodo⁶.

Generalmente, para estas aplicaciones, se suelen requerir partículas metálicas pequeñas. En este caso, el efecto de la dispersión metálica, del estado de valencia, del metal y de la naturaleza de la interacción metal-soporte sobre la actividad catalítica⁷ son aspectos conflictivos en la bibliografía.

En catálisis heterogénea es muy importante optimizar las propiedades de los catalizadores con objeto de obtener materiales más activos y selectivos. En este sentido se recurre a la preparación de los catalizadores soportados. El comportamiento de estos materiales se encuentra fuertemente influenciado por diversos factores, como la dispersión de la fase activa, su estructura e interacciones fase activa-soporte. Éstas, a su vez, dependen de los métodos de preparación, así como de las condiciones experimentales utilizadas, de las propiedades químicas y texturales del soporte, de la naturaleza del precursor empleado, del contenido metálico, del empleo de promotores y del pretratamiento dado al catalizador para obtener el metal en estado de oxidación cero⁸.

Los métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados generalmente usados son: adsorción en disolución, intercambio iónico, impregnación, deposición, precipitación y coprecipitación. En general, cuando los catalizadores se preparan mediante los métodos de adsorción en disolución, cambio iónico y coprecipitación, se obtiene una distribución de tamaño de partícula más estrecha que por el método de impregnación⁹.

Los precursores metálicos pueden ser una gran variedad de complejos. Comúnmente se emplean $H_2[PtCl_6]$, $[Pt(NH_3)_4(NO_3)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ y $[Pt(acac)_2]$. La elección del precursor concreto depende de parámetros como las propiedades del soporte y los requerimientos finales de tamaño de partícula. Una desventaja del primero de ellos puede ser la presencia de cloro que puede alterar la acidez del soporte y envenenar el catalizador. El último precursor indicado suele lograr partículas altamente dispersas. Una desventaja de este precursor podría ser que hay que emplear disolventes orgánicos para su impregnación o intercambio y que la descomposición del mismo puede originar partículas de carbono amorfo.

Cuando se emplea cloruro de tetraamín platino (II) como precursor, la dispersión se suele ver altamente afectada por la atmósfera de tratamiento, observándose este hecho para catalizadores Pt/zeolita¹⁰ y Pt/Carbón activado⁸.

La familia de los acetilacetatos es fácil de preparar y presenta una buena estabilidad en el ambiente del laboratorio. El precursor $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ se ha soportado sobre carbón^{11,12}, aluminosilicatos mesoporosos¹³, sílice¹⁴⁻¹⁷, GeBu_4 ⁴, TiO_2 ¹⁸, zeolitas¹⁹ y Al_2O_3 , donde el contenido en Pt y las temperaturas de calcinación y reducción son críticas para obtener pequeñas partículas metálicas²⁰. La mayoría de las formas acetilacetato de metales catiónicos divalentes se pueden sublimar fácilmente por debajo de su temperatura de descomposición a presiones bajas. Esto sugiere que un amplio espectro de complejos metálicos de acetilacetato se puede emplear como precursores metálicos en la impregnación en fase vapor²¹.

En lo que respecta a la selección del soporte, se basa en una serie de características deseables; inercia, estabilidad en las condiciones de la reacción, propiedades mecánicas adecuadas, forma física apropiada para el reactor en cuestión, alta área superficial y porosidad. Los que reúnen estas características y que se emplean en la industria son la alúmina, la sílice y el carbón, principalmente el activado. Como resumen de las ventajas de las superficies carbonosas encontramos que, la estructura carbonosa es resistente a medios ácidos y básicos, es estable a elevadas temperaturas en atmósferas no oxidantes, el entramado poroso (constituido por microporos en forma de rendija, a veces importante cuando la selectividad en la forma es relevante en catálisis) se puede modificar para obtener la distribución de tamaño de poros necesaria para la reacción en concreto que se desee. Además los carbones porosos se pueden preparar con distinta forma (granulados, pellets, extruidos, telas y fibras). Aunque la superficie del carbón

generalmente es hidrófoba, la naturaleza química de la superficie se puede modificar para aumentar el carácter hidrófilo. La fase activa puede ser fácilmente recuperada quemando el soporte (hecho importante cuando la fase activa es un metal precioso). El coste del carbón generalmente es menor que el de la sílice y la alúmina. En lo que respecta a la inercia del carbón, en contraste con la alúmina y la sílice, las interacciones entre la fase activa y el soporte son débiles por lo que el comportamiento del catalizador estará básicamente gobernado por la naturaleza química de la fase activa²².

En el presente Capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los catalizadores de platino soportados sobre dos de los carbones activados preparados. El soporte B, preparado mediante activación química con KOH para el buen desarrollo de la microporosidad, y el BW, preparado a partir del soporte anterior con una posterior activación física con vapor de agua, para lograr desarrollar la mesoporosidad y abrir la microporosidad. Para ello se han usado dos precursores distintos: cloruro de tetraamín platino (II) y bisacetilacetato de platino (II), ya que ambos tienen geometría plano cuadrada, y es por tanto previsible que tenga una buena accesibilidad a la porosidad de los soportes. Los catalizadores, una vez pretratados en diferentes atmósferas, se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: quimisorción de H₂ y CO, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

3.2.- EXPERIMENTAL

3.2.1.- Preparación de catalizadores de platino soportados sobre carbones activados

Los compuestos de platino utilizados en la preparación de los catalizadores fueron bisacetilacetato de platino (II) y cloruro de tetraamín platino (II), suministrados por Aldrich. En todos los casos se utilizó la cantidad teórica de compuesto requerida para obtener catalizadores con un contenido total en platino del 2% en peso. Los soportes empleados fueron B y BW (Capítulo II).

Para la preparación de los catalizadores se empleó una técnica de adsorción en disolución. Para ello, el carbón se introdujo en un pequeño matraz de vidrio construido específicamente para este fin, el cual poseía dos bocas. Una de ellas se acopló a un sistema de vacío y la segunda se encontraba cerrada y conectada a un embudo con llave que contenía la disolución impregnante. El carbón se desgasificó a vacío en el citado matraz durante una hora y media a temperatura ambiente. A continuación se cerraba la salida de vacío y se abría la llave que conectaba el embudo. De esta forma se introducía, sin contacto con la atmósfera, el bisacetilacetato de platino (II) disuelto en tetrahidrofurano, o el cloruro de tetraamín platino (II) disuelto en agua o en una disolución básica. La cantidad de disolución añadida fue la mínima necesaria para cubrir completamente el carbón. El tiempo de contacto fue de 72 horas, tras el cual el soporte había adsorbido todo el precursor. La disolución residual se eliminaba por arrastre en corriente de nitrógeno para el primer caso, o mediante vacío (13 mbar) para el segundo. Por último, los catalizadores preparados a partir de bisacetilacetato de platino (II) se secaron a 60 °C a vacío (66 mbar) durante dos horas y los preparados a partir de cloruro de tetraamín platino (II), se secaron en estufa al aire a 110 °C durante doce horas. En la Tabla 3.1 se recoge, a modo de resumen, los catalizadores preparados y su denominación,

así como el soporte empleado, precursor y porcentaje de platino. Este último dato se obtuvo mediante calcinación en aire de las muestras a una temperatura de 800 °C hasta pesada constante, donde el residuo obtenido era platino metálico como pudo comprobarse mediante difracción de rayos X.

Tabla 3.1.- Denominación de los catalizadores preparados mediante adsorción en disolución, soportes, precursores empleados y contenido real en platino.

Catalizador	Soporte	Precursor	% platino
B-PtN	B	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	2
B-PtN (10)*	B	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂	2
B-PtAc	B	[Pt(acac) ₂]	2
BW-PtAc	BW	[Pt(acac) ₂]	2,3

* El valor entre paréntesis corresponde al pH de la disolución acuosa del precursor.

Los catalizadores antes de ser caracterizados o utilizados en reacción se pretrataron en diversas atmósferas. Para ello se trataron durante 12 horas en corriente de H₂ a 400 o a 450 °C, o bien en corriente de He a 400 °C o alternativamente en He a 350 °C durante 2 horas y posteriormente en H₂ a 400 °C durante 12 h, o en He a 400 °C durante 1 hora y en H₂ a esa misma temperatura durante 11 horas.

3.2.2.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores

Para la determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores se han empleado las técnicas de quimisorción de H₂ y CO, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

3.2.2.1.- Quimisorción de H_2 y CO

Las isotermas de quimisorción de H_2 y CO se realizaron a 25 °C. Para ello una porción del catalizador de 0,250 g se situó en la cámara de adsorción y se trató en las distintas atmósferas previamente citadas. Para cada experiencia de quimisorción se ha empleado una alícuota fresca de catalizador. Tras el tratamiento, el catalizador se desgasificó a alto vacío, del orden de 10^{-6} mbar, durante una hora y a 50 °C menos que la temperatura a la que se realizó el tratamiento. Posteriormente la muestra se enfrió a 25 °C y se procedió a determinar la isoterma de adsorción de hidrógeno entre 60 y 330 mbar. Generalmente se obtuvieron 6 puntos con un intervalo de 50 mbar. Una vez obtenida la isoterma de adsorción la muestra se desgasificó a 25 °C durante una hora y, a continuación, se obtuvo una segunda isoterma de adsorción. La primera isoterma representa la cantidad total de H_2 quimisorbido (Q_T), y, se supone, que la segunda representa el H_2 reversiblemente o más débilmente quimisorbido (Q_R). Para determinar la cantidad de hidrógeno quimisorbida en la superficie del metal se usó el método de Benson y Boudart²³ y de Wilson y Hall²⁴. Este método lleva consigo la extrapolación de la porción lineal de la isoterma a presión cero.

Para la medida de la cantidad de CO quimisorbida se usó la técnica de Yates y Sinfelt²⁵. En este método se determinan dos isotermas de CO entre 60 y 200 mbar con un intervalo de 25 mbar, considerando que la primera isoterma representa la suma de CO fuertemente adsorbido en el metal y el débilmente adsorbido en el soporte. Una vez obtenida la primera isoterma, la muestra se desgasificó con alto vacío a 25 °C y se realizó una segunda isoterma, que se ha supuesto que corresponde a la adsorción física en el soporte. La diferencia entre las dos isotermas en la región donde se hacen paralelas (generalmente a presiones cercanas a 130 mbar) se considera como la que representa la quimisorción irreversible de CO en el metal.

Una vez conocida la cantidad de H₂ quimisorbida, la dispersión metálica (D) se obtuvo a partir de los valores de quimisorción total (Q_T) suponiendo que la quimisorción es disociativa, y, por tanto, se quimisorbe un átomo de H por átomo de platino superficial. En el caso del CO, la dispersión se obtuvo a partir de la cantidad quimisorbida irreversiblemente sobre el metal suponiendo que la estequiometría de quimisorción es de una molécula de CO por átomo de platino superficial.

A partir de los valores de dispersión se estimó el tamaño medio de partícula (\bar{d}). Así, si se considera la formación de partículas esféricas pequeñas, se puede relacionar la superficie (S_i), ecuación (1), y el volumen (V_i), ecuación (2), de cada una con su diámetro (d_i) según la ecuación (3):

$$S_i = \pi d_i^2 \quad (1) \qquad V_i = \frac{1}{6} \pi d_i^3 \quad (2) \qquad \frac{V_i}{S_i} = \frac{d_i}{6} \quad (3)$$

Para un conjunto de partículas esféricas el diámetro medio de las partículas (\bar{d}) viene dado por la ecuación (4):

$$\frac{\sum_i V_i}{\sum_i S_i} = \frac{\bar{d}}{6} \quad (4)$$

La dispersión metálica se puede relacionar con el tamaño de partícula mediante la ecuación (5):

$$D = \frac{M_s}{M_v} = \frac{\sum_i S_i \cdot N_s}{\sum_i V_i \cdot N_v} = \frac{N_s}{N_v} \cdot \frac{6}{\bar{d}} \quad (5)$$

Donde N_s es el número de átomos por unidad de área del metal en la superficie (o la densidad superficial de sitios), y N_v es la concentración de átomos por unidad de volumen

(concentración atómica). De esta forma, el diámetro medio de partícula en la superficie de un catalizador se obtiene según la ecuación (6):

$$\bar{d} = \frac{N_s}{N_v} \cdot \frac{6}{D} \quad (6)$$

Si se toma como valor de la superficie media de los planos cristalográficos por átomo de platino²³ el valor de 0,084 nm², N_s resulta ser igual a 11,90 átomos de Pt/nm². El valor de N_v se ha calculado a partir de la densidad del Pt (21,35 g/cm³), resultando ser, por tanto, de 65,94 átomos de Pt/nm³. Sustituyendo los valores de N_s y N_v en la ecuación (6) se obtiene la ecuación (7):

$$\bar{d}(nm) = \frac{1,08}{D} \quad (7)$$

Por tanto, una vez conocida (D) a partir de la cantidad quimisorbida de H₂ y CO, se puede calcular el tamaño medio de la partícula, \bar{d} , aplicando la ecuación (7).

3.2.2.2.- Difracción de rayos-X

Los experimentos de difracción de rayos-X (DRX) del polvo se llevaron a cabo con un equipo Phillips PW 1710, usando la radiación CuK α , con $\lambda = 0,1545$ nm, y un filtro de Ni para eliminar la radiación K β . Este equipo pertenece al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

El tamaño medio de las partículas metálicas soportadas (\bar{d}) se determinó mediante el uso del método del “ensanchamiento de la línea de difracción de rayos X”. La presencia de pequeños cristales en una muestra policristalina causa un ensanchamiento en las líneas o picos de difracción, demostrándose que el diámetro medio de los cristales está

relacionado con el ensanchamiento (B) de los picos de difracción mediante la ecuación (8):

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

K es una constante igual a 0,95, relacionada con la forma del cristal y con la forma en que se define β y \bar{d} ; λ y θ son la longitud de onda de la radiación y el ángulo de Bragg, respectivamente. El ensanchamiento de un determinado pico de difracción, debido a los efectos del tamaño del cristal, debe corregirse con respecto a los efectos de ensanchamiento producidos por el aparato de rayos X mediante la fórmula (9):

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (9)$$

b es la anchura del pico de difracción, producido bajo condiciones experimentales similares, de un material policristalino con un tamaño de cristal mayor de 100 nm y B la anchura del pico de difracción de la muestra objeto de estudio. La anchura, B y b, de los picos de difracción se determina en la altura media del pico, expresándose esta distancia en radianes.

El pico elegido para la determinación del tamaño de partícula de platino fue el que presentaba la máxima intensidad de difracción, que correspondía al plano cristalográfico (111) y que aparece a un ángulo de difracción²⁶ $2\theta = 39,76^\circ$. Como material policristalino para corregir el ensanchamiento del pico de difracción debido al equipo de medida, se utilizó un grafito espectroscópico, el cual posee un pico de difracción con intensidad máxima a un valor $2\theta = 26,16^\circ$.

3.2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión

Los análisis mediante MET se han realizado con un equipo ZEISS EM10C a 80 kV. La máxima magnificación empleada fue de 140.000X. Las microfotografías obtenidas se analizaron mediante un programa de análisis de imágenes, contando unas 2.000 partículas. Así se obtuvo la distribución de tamaños de partícula y el tamaño medio de partícula mediante la ecuación (10).

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{n} \quad (10)$$

n_i es el número de partículas metálicas con tamaño d_i y n , el número total de partículas.

3.2.2.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X

Los experimentos de XPS se llevaron a cabo en la Universidad de Alicante. Para ello se utilizó un espectrómetro VG-Microtech Multilab 3000 equipado con un analizador electrónico hemiesférico con una fuente de rayos X Mg $K\alpha$ ($h=1253,6$ eV, $1\text{eV}=1,6302 \times 10^{-19}$ J) 300-W.

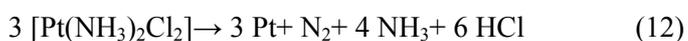
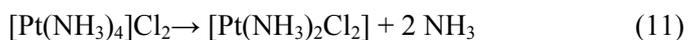
Las muestras empleadas en esta técnica fueron las que se usaron para la quimisorción de H_2 tras molturarlas. Éstas se disponían en un portamuestras de acero y se introducían en la cámara de análisis, se desgasificaban a una presión inferior a 10^{-8} mbar y se procedía al análisis. Para cada una de las muestras se registraron los espectros de las regiones C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , Cl_{2p} (3/2 y 1/2) y Pt_{4f} (7/2 y 5/2), acumulando cada uno de ellos el suficiente número de veces para obtener una buena relación señal/ruido.

Los espectros obtenidos, una vez restado el fondo, se deconvolucionaron mediante un método iterativo de ajuste, usando funciones suma asimétricas Gaussianas-Lorentzianas para determinar el número de componentes, la energía de ligadura de los picos y las áreas de los mismos (para el análisis cuantitativo). La energía de ligadura del pico de la región C_{1s}, correspondiente a C=C (aromático-alifático) se tomó como pico de referencia para conocer la posición de los demás, asignándole el valor de 284,6 eV.

3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1.- Dispersión y tamaño medio de las partículas de Pt

La temperatura máxima de los pretratamientos usados con el catalizador B-PtN fue de 400 °C, ya que es conocido que el precursor, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, en atmósfera inerte descompone de acuerdo con las ecuaciones (11) y (12)²⁷:



La reacción (11) ocurre entre 275 y 315 °C y la (12) entre 315 y 370 °C, por lo que a la temperatura empleada la sal precursora se ha descompuesto totalmente.

En lo que respecta a las temperaturas máximas empleadas en los pretratamientos del catalizador B-PtAc, 400 y 450 °C, igualmente se pueden justificar con los datos encontrados en bibliografía así como con algunas experiencias previamente realizadas. Así en la bibliografía²⁸ se indica que la temperatura de descomposición de [Pt(acac)₂] sin soportar es de 237 °C, por lo que se supone que con las temperaturas empleadas en los pretratamientos se logrará la completa descomposición y/o reducción del precursor.

El análisis termogravimétrico del complejo [Pt(acac)₂] llevado a cabo en flujo de N₂ y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 950 °C, mostró, Figura 3.1, que la descomposición se producía en torno a los 275 °C. Los gases de descomposición se analizaron mediante IR, observándose la formación de H₂O, CH₄, CO y CO₂ con un máximo a los 270 °C. Aparecen otras bandas, pero debido a su baja intensidad, no se pudieron asignar a ningún compuesto en concreto.

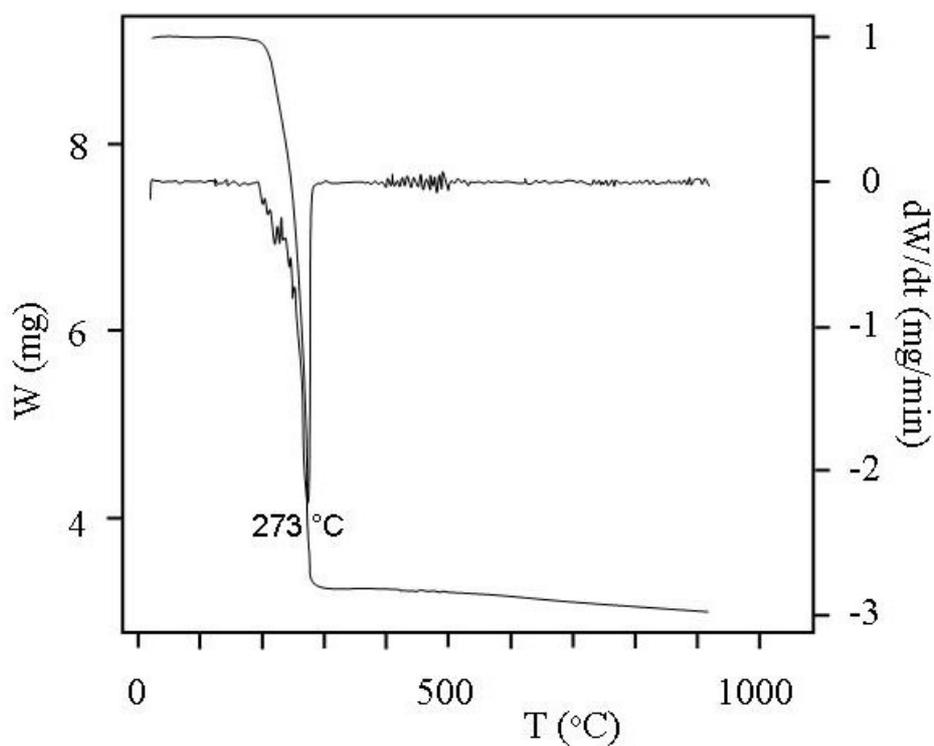


Figura 3.1.- Análisis termogravimétrico del precursor [Pt(acac)₂].

Además el catalizador B-PtAc se calentó desde temperatura ambiente hasta los 700 °C y los gases procedentes de la descomposición del complejo se analizaron en un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers QMG421C. Los resultados aparecen en la Figura 3.2. Se aprecian dos grupos de picos a 150 y 300 °C correspondientes a la descomposición del precursor en diferentes fragmentos entre los que se encuentran la acetona, propeno y derivados de los mismos (probablemente también isopropanol). Igualmente se observa un pico a 300 °C que pertenece al CH₄ y otro correspondiente a COCH₂COCH (de masa 85, previamente también observado mediante el análisis por espectrometría de masas del compuesto puro). Estos productos parecen indicar que sucede una descomposición reductora. Los picos pertenecientes a H₂O, CO y CO₂ son similares a los observados en el DTP del catalizador preparado a partir de [Pd(acac)₂] (ver capítulo VI, Figura 6.2). También se observa un pico perteneciente al H₂ a unos 300 °C, pudiendo pertenecer a algún hidrocarburo generado en la descomposición del precursor.

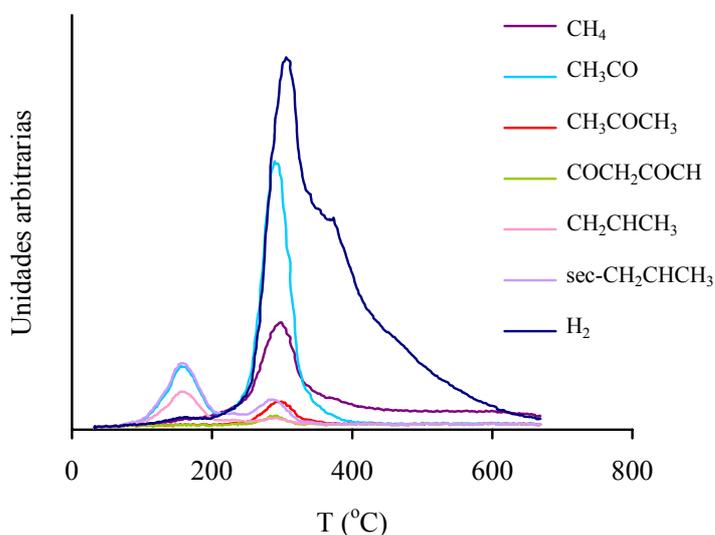


Figura 3.2.- Perfiles de desorción de los diversos fragmentos de descomposición del catalizador B-PtAc fresco.

Por lo que las temperaturas de pretratamiento escogidas en el caso de los catalizadores preparados con $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ fue de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y en el caso de los catalizadores preparados con $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ fueron de 350 , 400 y $450\text{ }^\circ\text{C}$.

La dispersión y tamaño medio de las partículas de platino se han estudiado mediante las técnicas de quimisorción de H_2 y CO , DRX y MET. En el presente apartado se expondrán y discutirán los resultados experimentales obtenidos tras la aplicación de estas técnicas.

Las isotermas de quimisorción de H_2 y CO para el catalizador B-PtAc tratado en He($400\text{ }^\circ\text{C}$ -12h) se representan en las Figuras 3.3 y 3.4, respectivamente, a modo de ejemplo. El resto de las isotermas de quimisorción se encuentran en el Apéndice B, Figuras III.1 a III.12, al final de este Capítulo.

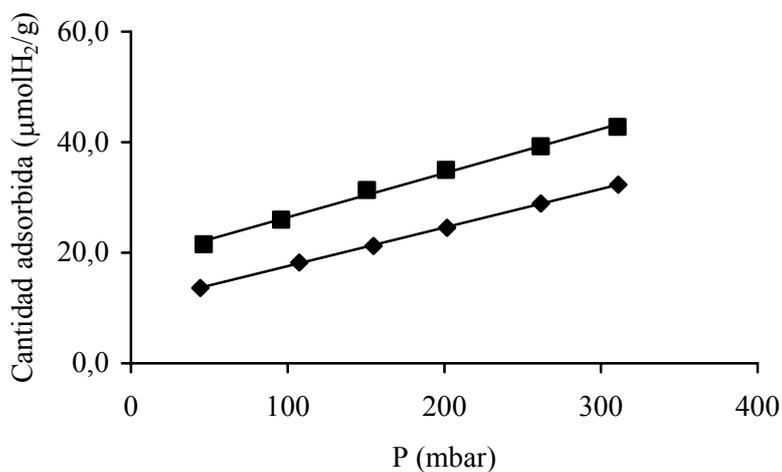


Figura 3.3.- Isotermas de quimisorción de H_2 para el catalizador B-PtAc/He($400\text{ }^\circ\text{C}$ -12h).

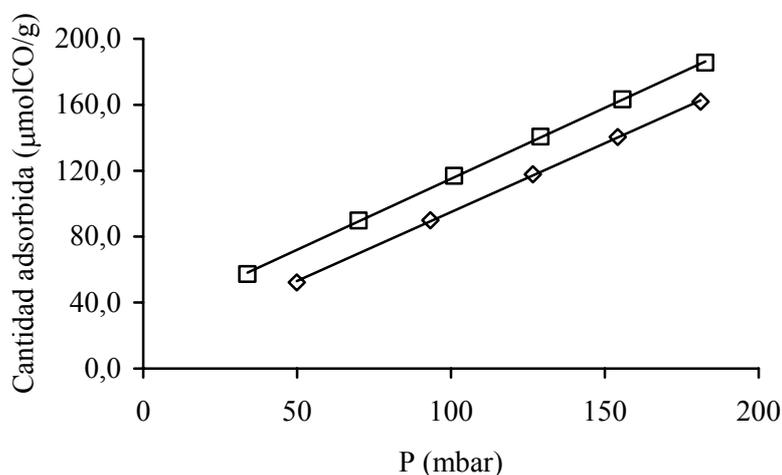


Figura 3.4.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-PtAc/He(400 °C-12h).

A partir de estas isotermas se han calculado los valores de D que se recogen en las Tablas 3.2 y 3.3 para la quimisorción de H₂ y CO respectivamente.

La quimisorción de H₂ a temperatura ambiente por catalizadores de Pt soportados es disociativa²⁹⁻³¹, independientemente de la dispersión metálica y del soporte empleado, y no se encuentra descrito en la bibliografía que éste sea un proceso activado. Sin embargo, se sabe que el hidrógeno, en ciertos catalizadores de platino soportados, presenta el fenómeno de “spillover”, es decir, que una vez que el H₂ se quimisorbe, migra hacia posiciones del soporte, lo que da lugar a medidas erróneas de la cantidad quimisorbida (se sobreestimaría la dispersión obtenida para el Pt mediante quimisorción). También surgen algunos casos en los que la quimisorción de H₂ es complicada por el hecho de que un átomo de platino superficial puede estar unido a más de un átomo de H en catalizadores altamente dispersos.

Tabla 3.2.- Valores de la cantidad de H₂ quimisorbido y de la dispersión de Pt obtenidos a partir de la quimisorción de H₂ a 25 °C.

Catalizador	Tratamiento Temperatura (°C)- Tiempo(h)	Quimisorción de H ₂		Dispersión
		Q _T (μmol/g cat)	Q _R (%)	D _{H₂}
B-PtN	He(400-12)	17,2	51,3	0,33
B-PtN (10)*	He(400-12)	19,3	29,7	0,38
B-PtN	He(400-1)-H ₂ (400-11)	6,8	64,1	0,13
B-PtAc	H ₂ (400-12)	4,6	68,7	0,09
B-PtAc	H ₂ (450-12)	5,0	70,3	0,09
B-PtAc	He(350-2)-H ₂ (400-12)	16,5	71,3	0,32
B-PtAc	He(400-12)	18,4	57,3	0,36
BW-PtAc	He(400-12)	12,1	48,7	0,24

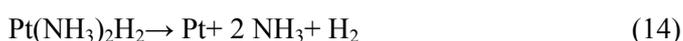
* El valor entre paréntesis corresponde al pH de la disolución acuosa del precursor.

Tabla 3.3.- Valores de la cantidad de CO quimisorbido y de la dispersión de Pt obtenidos a partir de la quimisorción de CO a 25 °C.

Catalizador	Tratamiento Temperatura (°C)- Tiempo(h)	Q _{CO} (μmol/g cat)	D _{CO}	$\frac{D_{H_2}}{D_{CO}}$
B-PtN	He(400-12)	20,6	0,20	1,65
B-PtN (10)*	He(400-12)	20,5	0,20	1,90
B-PtAc	H ₂ (400-12)	8,2	0,08	1,1
B-PtAc	He(350-2)-H ₂ (400-12)	18,7	0,18	1,7
B-PtAc	He(400-12)	21,1	0,21	1,7
BW-PtAc	He(400-12)	13,1	0,13	1,8

En la bibliografía^{32,33} se recomienda el uso de este gas para la determinación de la dispersión de Pt soportado, ya que la relación H adsorbido/Pt superficial, en la mayoría de los casos, tiene un valor unidad, siendo prácticamente independiente del tamaño de partícula y de la naturaleza del soporte.

Los resultados de la quimisorción de H₂ (Tabla 3.2) encontrados para los catalizadores B-PtN indican que el tratamiento que logra la mayor dispersión metálica es realizado en flujo de He. En la bibliografía se encuentran resultados similares obtenidos con otros catalizadores de platino soportados sobre carbón^{8,34-38}. Se ha de señalar que el tratamiento en H₂ del catalizador produce la formación de un hidruro intermedio móvil, [Pt(NH₃)₂H₂], que conlleva la rápida aglomeración de las partículas de platino. Por lo que, para evitar este problema, la descomposición del complejo catiónico ha de hacerse previamente en atmósfera inerte. Este hecho fue observado por vez primera en sistemas Pt/zeolitas¹⁰, mediante un estudio con infrarrojos del proceso de reducción. Cuando la muestra se calienta en H₂ ocurre una descomposición del complejo y un consumo de H₂ que viene dado por las reacciones (13) y (14):



El hidruro neutro de Pt formado es inestable, y, por lo tanto, móvil, lo que genera una aglomeración de las partículas de Pt. Por el contrario, si el catalizador previamente se calienta en O₂ o en He antes de su reducción no hay formación del hidruro generado en la reacción (13) y se obtiene una mayor dispersión.

Por otro lado, el $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ en atmósfera inerte descompone de acuerdo con las ecuaciones comentadas al inicio de este apartado²⁷ en las ecuaciones (11) y (12).

La disminución en la dispersión para la muestra B-PtN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h) no fue tan grande como la encontrada en otro catalizador similar⁸, ya que en nuestro caso el pretratamiento en H₂ se llevó a cabo tras tratar en He el catalizador durante una hora.

En lo que respecta a los catalizadores B-PtN y B-PtN (10) se observa que la dispersión y el tamaño de partícula metálica obtenido son prácticamente similares. Se ha de tener en cuenta que el pH_{PZC} del carbón activado es de 7,2 y el pH de la solución acuosa de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, en la misma concentración empleada para la preparación del catalizador, es de 8. Por lo que, tanto a pH 8 como a pH 10 la superficie del carbón está negativamente cargada y la adsorción del precursor catiónico está favorecida en ambos casos.

De un modo general se puede comentar que durante el proceso de adsorción del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ en disolución, el carácter ácido o básico del soporte tiene una influencia importante en el modo en el que las moléculas del precursor van a difundir por el soporte e interactuar con él. Si el pH de la solución del precursor es mayor que el pH_{PZC} del soporte la adsorción de cationes se ve favorecida³⁹. Sin embargo, sí se ha observado para catalizadores Pt/SiO₂ un incremento considerable en la dispersión metálica cuando se añadía NH₄OH a la solución de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ hasta obtener un pH cercano a 9 debido a que la SiO₂ es un sólido ácido con un pH_{PZC} de 3, al aumentar la basicidad de la disolución se favorece la adsorción y dispersión del precursor catiónico sobre el soporte.

Para la serie de catalizadores B-PtAc, el tratamiento que logra una mayor dispersión es el que se realiza en flujo de He a 400 °C y durante 12h, siendo el tratamiento en H₂ el que produce la menor dispersión.

Al contrario de lo que ocurre con los catalizadores de la otra serie, la dispersión obtenida al tratar en He es similar a la obtenida con He-H₂. Probablemente este hecho se deba a la cinética de descomposición del complejo precursor en He; para el [Pt(acac)₂] debe ser más rápida que para el precursor aminado, por lo que, cuando comienza el tratamiento en H₂, el primer precursor se encuentra descompuesto mientras que el segundo, no.

Se ha observado que en sistemas Pt/H₁SiO₂ y Pt/SiO₂, preparados a partir de [Pt(acac)₂], la ausencia de H₂ en el pretratamiento de los mismos, a 400 °C, producía una disminución del tamaño de las partículas metálicas obtenidas^{4,14}. Los autores explicaron este fenómeno debido al cambio en la cinética de la reducción en ausencia de H₂, que pasa de ser de carácter autocatalítico, a sufrir una evolución más gradual. También se ha comprobado que, incluso a 400 °C, las pequeñas partículas obtenidas en atmósfera inerte no se aglomeran, indicando que este proceso, o bien es muy lento en sistemas de Pt soportado (siendo función de la cinética de descomposición de la especie Pt(acac)₂ adsorbida), o que los restos carbonosos generados en ausencia de H₂ previenen la posterior sinterización de las partículas metálicas.

A este respecto hay que indicar que se producen más especies carbonosas cuando el tratamiento es en atmósfera de H₂ que cuando es en inerte, pero en el primer caso el H₂ facilita la eliminación de esos restos, derivados de la descomposición de los ligandos, de la superficie del catalizador. Sin H₂ que facilite este limpiado reactivo de la superficie del

catalizador, bien vía “spillover” o por reacción directa sobre la superficie del Pt, las partículas nacientes metálicas podrían estar cubiertas o rodeadas de niveles relativamente altos de material hidrocarbonoso adsorbido. Esto daría lugar a un envenenamiento de las partículas de platino por “fouling” o deposición de partículas carbonosas sobre las de platino. Este punto se abordará más adelante cuando se estudie el tamaño medio de las partículas de platino de estos catalizadores.

La dispersión del catalizador BW-PtAc tratado en He(400 °C-12h) es menor que la del catalizador B-PtAc tratado en la misma atmósfera. Este hecho debe estar relacionado con la distinta porosidad de la primera muestra. Así, el soporte BW posee unos microporos de mayor L_0 así como mayor volumen de meso y macroporos que el soporte B. El mayor tamaño de los poros, y, posiblemente, el aumento en el volumen de los mismos, hace que se produzcan partículas de Pt más grandes, debido al mayor número de átomos de Pt que pueden entrar en un poro de mayor tamaño, o volumen.

Finalmente, si comparamos ambos precursores empleados después del tratamiento en He se observa que apenas hay cambio en la dispersión obtenida.

Al estudiar los resultados de un modo global también se observa que el valor de Q_R obtenido tras los pretratamientos en H_2 es superior al obtenido en He. Esto puede ser debido a la menor dispersión lograda con los tratamientos en H_2 . En este caso la superficie de las partículas de platino contendrá un menor número de átomos de baja coordinación sobre los cuales el hidrógeno se quimisorbe fuertemente.

En cuanto a la quimisorción de CO es conocido el hecho de que su empleo para la medida de la dispersión o superficie metálica en catalizadores soportados puede presentar

ciertos problemas, ya que aunque esta molécula se adsorbe generalmente de forma selectiva por el metal, también puede unirse con uno o dos átomos metálicos⁴⁰⁻⁴³ enlazándose, por tanto, en forma lineal, o bien en forma puente. Además, en algunos casos, un átomo metálico puede poseer más de un centro de coordinación para las moléculas de CO, dando lugar con ello a la formación de subcarbonilos^{25,44}. Por lo tanto, se ha observado que la quimisorción de CO por catalizadores de platino va a depender de la naturaleza del soporte y del grado de dispersión metálica.

En el platino sin soportar es conocido el hecho de que⁴⁵ la cantidad de CO quimisorbida es el doble que la de H₂, por tanto, la adsorción en este caso debe ocurrir en forma lineal. Sin embargo, Eischens y Pliskin⁴⁶, utilizando una técnica de infrarrojos, demostraron que ambas formas, lineal y puente, pueden estar presentes en catalizadores de platino soportados, y, que la proporción de cada una de ellas es función del soporte, por lo que, hasta un 15% de forma puente se ha observado en catalizadores de Pt/SiO₂, mientras que hasta un 50% para sistemas Pt/Al₂O₃. La diferencia estriba en que el Al₂O₃ puede ceder electrones al metal de un modo más efectivo que la sílice. Por otro lado, Gruber⁴⁷ ha encontrado que el mecanismo de quimisorción de CO sobre platino soportado también depende de la dispersión y, por lo tanto, la cantidad de la forma puente disminuye al hacerlo la dispersión metálica en el caso de catalizadores Pt/Al₂O₃.

Dorling y Moss⁴⁸ sugieren que el recubrimiento del Pt por el CO depende del tamaño del cristal. Así, para relaciones Pt/CO = 2, el CO puede estar unido al Pt por enlace puente sobre grandes cristalitas, o por enlace lineal sobre catalizadores de Pt altamente dispersados.

Este hecho también ha sido señalado por Freel^{49,50} indicando, además, que la

forma de quimisorción lineal del CO sobre catalizadores de Pt altamente dispersos es más débil energéticamente que la forma puente. Estos resultados son contradictorios a los encontrados por Gruber para catalizadores de Pt/Al₂O₃.

Por otra parte, el carbón puede ser un conductor electrónico y puede facilitar la transferencia electrónica hacia el platino. El efecto se hará más pronunciado conforme disminuya el tamaño de partícula metálica. Esto conllevaría un aumento en la forma puente de CO, ya que esta configuración requiere una mayor donación electrónica por el platino y, por tanto, una disminución en la frecuencia de vibración del enlace C-O⁵¹. También es posible asumir, que la proporción de átomos situados en los bordes e imperfecciones de los cristales será mayor para tamaños pequeños de partícula, favoreciendo la forma puente, ya que éstos actuarían como mejores donantes electrónicos. Por lo tanto, los resultados que a continuación se exponen están más de acuerdo con aquellos publicados por Gruber.

La relación $\frac{D_{H_2}}{D_{CO}}$ se muestra en la Tabla 3.3 y se comprueba que esta relación es

prácticamente la unidad cuando se trata de partículas metálicas grandes, mientras que es cercana a 2 cuando las partículas de platino son pequeñas. Por lo que hay un incremento en la contribución de la especie puente del CO adsorbido o un descenso en el empaquetamiento lineal de moléculas de CO quimisorbidas al disminuir el tamaño medio del Pt. Este hecho fue observado previamente⁵²⁻⁵⁶ para catalizadores de platino soportados.

El tamaño medio de partícula metálica (\bar{d}) obtenido mediante las diversas técnicas, quimisorción de H₂ y CO (\bar{d}_{H_2} y \bar{d}_{CO_2}), DRX (\bar{d}_{DRX}) y MET (\bar{d}_{MET}), se recoge en la Tabla 3.4 para los distintos catalizadores.

Tabla 3.4.- Valores del tamaño medio de partícula (nm) para los catalizadores de platino obtenidos mediante quimisorción de H₂, CO, DRX y MET.

Catalizador	Tratamiento Temperatura (°C)-Tiempo(h)	\bar{d}_{H_2}	\bar{d}_{CO_2}	\bar{d}_{DRX}	\bar{d}_{MET}
B-PtN	He(400-12)	3,2	5,3	n.d.*	-
B-PtN (10)	He(400-12)	2,9	5,4	n.d.	3,2
B-PtN	He(400-1)-H ₂ (400-11)	8,2	-	12,7	-
B-PtAc	H ₂ (400-12)	11,9	13,5	12,4	7,5
B-PtAc	H ₂ (450-12)	11,2	-	15,3	-
B-PtAc	He(350-2)-H ₂ (400-12)	3,4	-	n.d.	-
B-PtAc	He(400-12)	3,0	5,2	n.d.	4,5
BW-PtAc	He(400-12)	4,6	8,4	-	3,7

* = no detectado

Los difractogramas de rayos X se presentan en las Figuras 3.5 y 3.6 para las series de catalizadores B-PtN y B-PtAc, respectivamente, habiendo obtenido a partir de ellos los tamaños medios de las partículas de Pt. Los catalizadores en los que \bar{d}_{H_2} fue inferior a 4 nm, no apareció en el difractograma ningún pico de difracción correspondiente al Pt, debido a la alta dispersión del mismo.

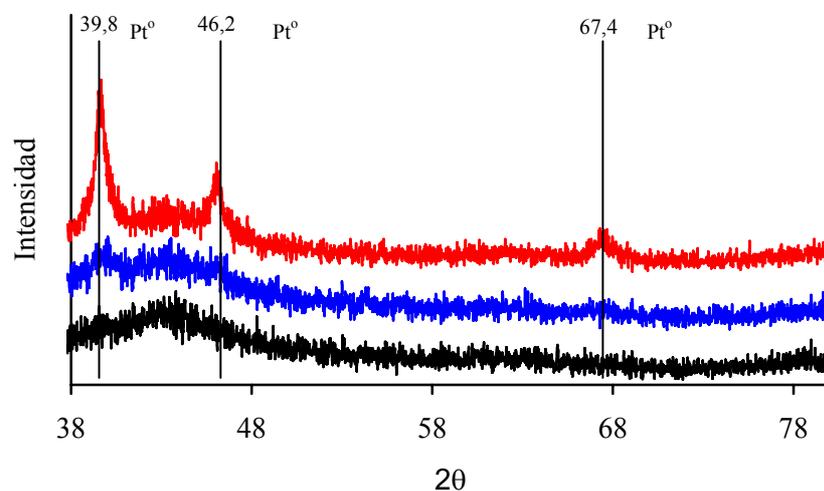


Figura 3.5.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores: B-PtN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), B-PtN/He(400 °C-12h) y B-PtN(10)/He(400 °C-12h).

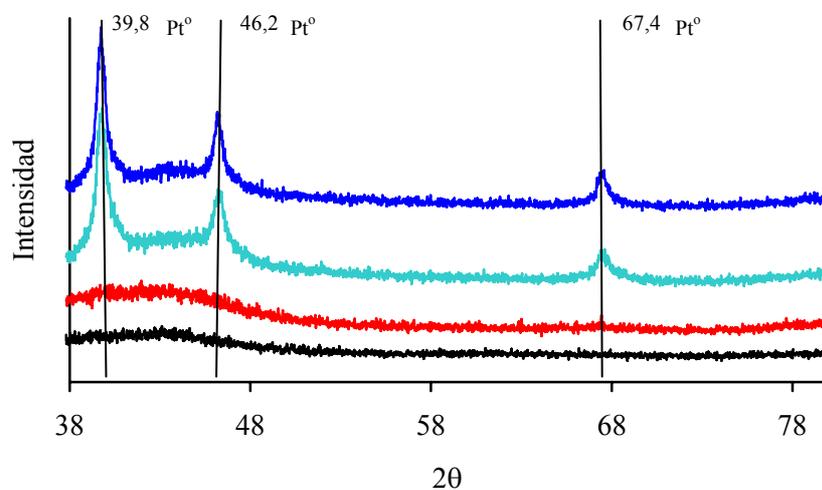


Figura 3.6.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores: B-PtAc/H₂(450 °C-12h), B-PtAc/H₂(400 °C-12h), B-PtAc/He(350 °C-2h)-H₂(400 °C-12h) y B-PtAc/He(400 °C-12h).

En el caso de la técnica MET los tamaños se calcularon a partir de microfotografías como las que aparecen como ejemplo en las Figuras 3.7 y 3.8, donde, en todos los casos, se observaron partículas metálicas de morfología más o menos esférica.

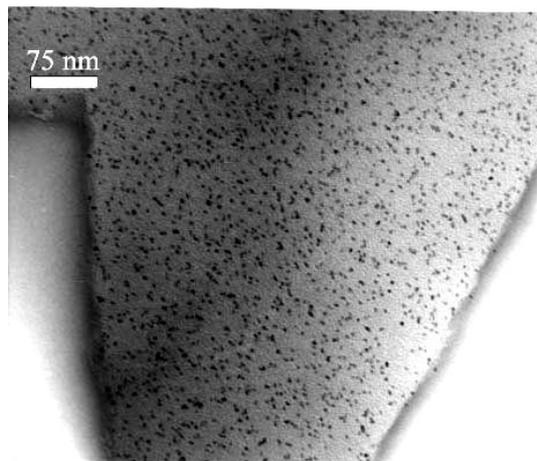


Figura 3.7.-

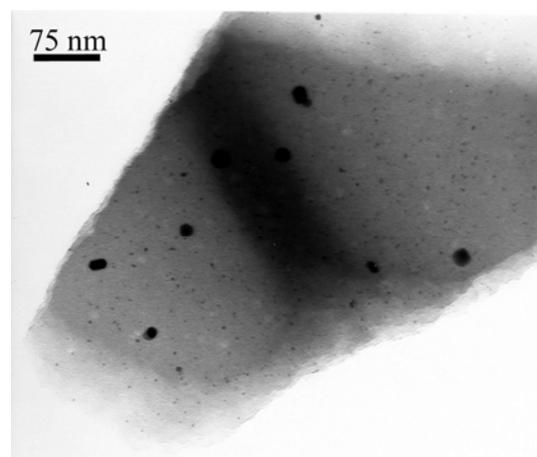


Figura 3.8.-

Figuras 3.7 y 3.8.- Microfotografías de los catalizadores: B-PtAc/He(400°C-12h) y B-PtAc/H₂(400°C-12h).

Igualmente, a partir de microfotografías similares a las mostradas en las citadas Figuras se han obtenido los histogramas, como el de la Figura 3.9, para el catalizador B-PtAc tratado en He o en H₂(400 °C-12h), los cuales se dan como ejemplos. El resto de histogramas están recogidos en el Apéndice B, Figuras III.13 y III.14, al final de este Capítulo. Se observa que para la muestra pretratada en He la distribución de tamaños de partícula es más estrecha que en el caso de la muestra pretratada en H₂.

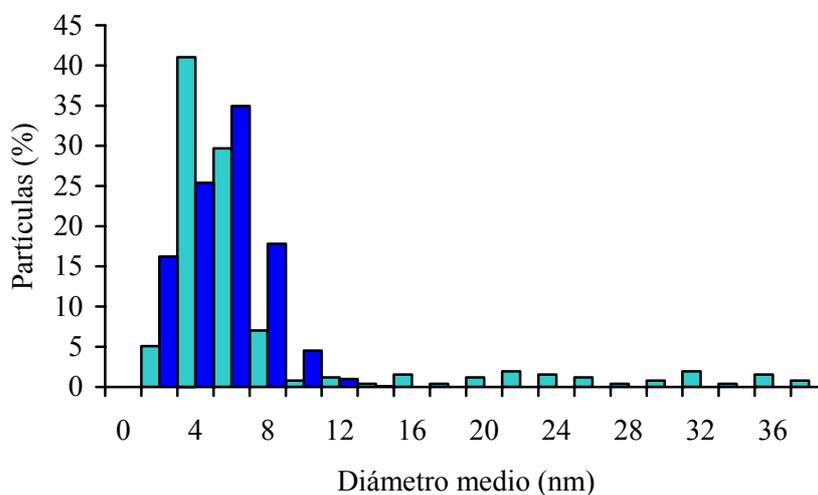


Figura 3.9.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas obtenido mediante MET. Catalizadores B-PtAc/H₂(400 °C-12h) (barras claras) y B-PtAc/He(400 °C-12h) (barras oscuras).

En general, si se comparamos los valores de \bar{d} obtenidos mediante las distintas técnicas, se observa como los valores de \bar{d}_{H_2} y \bar{d}_{MET} son bastante próximos, excepto en las muestras tratadas en H₂ donde el valor de \bar{d}_{H_2} se aproxima al \bar{d}_{DRX} . Al concordar los

valores de \bar{d}_{H_2} y \bar{d}_{MET} , también se corrobora que el efecto de “spillover” de H_2 no se da en estos catalizadores. Estos resultados también ponen de manifiesto que la estequiometría de quimisorción de H_2 escogida fue la correcta.

Para la serie de catalizadores B-PtAc, parece que en el catalizador tratado en He(400 °C-12h) no ocurre la hipotética deposición de partículas carbonosas o “fouling” (cuestión que había sido esbozada anteriormente), ya que \bar{d}_{H_2} y \bar{d}_{CO_2} son coherentes con \bar{d}_{MET} , así como con la información obtenida mediante DRX, pues no se observa el pico de difracción correspondiente al platino. Así mismo, al comparar este pretratamiento en He con el que combina las atmósferas He- H_2 , también se puede deducir que el posterior tratamiento en H_2 no “limpia” los posibles restos carbonosos, ya que el tamaño medio encontrado para este catalizador pretratado en los dos casos citados es prácticamente igual. Probablemente los restos carbonosos no existan o no afecten a la quimisorción al no estar depositados sobre las partículas de platino.

3.3.2.- Naturaleza química y distribución del Pt

La naturaleza química y distribución de la fase activa de los catalizadores soportados y pretratados en las diferentes atmósferas se ha estudiado mediante XPS, ya que esta técnica aporta información acerca de la composición de la superficie más externa del sólido.

En lo que respecta al soporte carbonoso, Papirer y col.⁵⁷ indican que, aproximadamente, el 80-90% del área de la región espectral O_{1s} se debe a la contribución de átomos superficiales, o a átomos que se encuentran en una capa externa de 3,5 a 4 nm de grosor. Igualmente, el área de la región espectral C_{1s} se debe a átomos de carbono

superficiales o a los encontrados en una capa externa de grosor entre 4 y 5 nm. En todos los casos la señal C_{1s} muestra un pico asimétrico. Esto se debe parcialmente a la asimetría intrínseca del pico del grafito^{58,59} y a la contribución de los grupos superficiales de oxígeno. En la bibliografía se ha encontrado que los espectros XPS de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los materiales carbonosos se pueden deconvolucionar empleando un número variable de picos⁶⁰⁻⁶⁷. En nuestro caso el mejor ajuste del espectro se obtuvo cuando éste se deconvolucionó atendiendo a los datos recogidos en bibliografía⁶⁸. En la Tabla 3.5 se muestran las funciones asignadas a los picos obtenidos de la deconvolución de las regiones espectrales C_{1s} y O_{1s} .

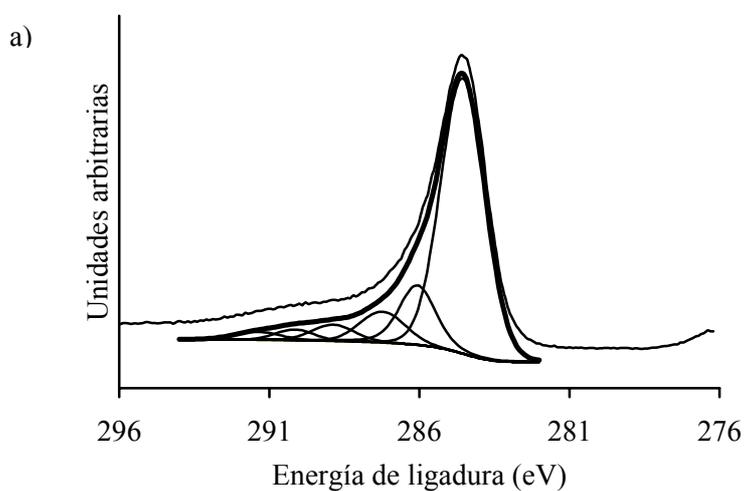
Tabla 3.5.- Grupos funcionales asignados a las energías de ligadura de los picos obtenidos en la deconvolución de las regiones espectrales C_{1s} y O_{1s} .

Región espectral	C_{1s}						O_{1s}		
EL (eV)	284,6	286,1	287,3	289,1	290,6	291,6	531,6	533,0	534,7
Asignación	C=C	C-O	C=O	COO-	CO ₂	Plasmón	C=O	C-O	H ₂ O

El espectro del O_{1s} se deconvolucionó atendiendo a la bibliografía existente^{61,65}. En todos los casos se obtuvieron espectros similares. Los resultados indican que la proporción de complejos superficiales de oxígeno con enlace simple C-O es mayor que los que poseen enlace doble C=O. En general, la cantidad de grupos carboxílicos de estos catalizadores debe ser pequeña, ya que el soporte fue pretratado a temperaturas a las que la mayoría de estos grupos se han eliminado⁶⁹⁻⁷¹. Por último, en la bibliografía se indica que¹², para el caso del acetilacetato, aparece una contribución debida a la existencia de especies oxigenadas unidas al platino, con una energía aproximadamente de 531,58 eV. Sin embargo, tras haberse intentado deconvolucionar la región del oxígeno con esta

componente, el mejor ajuste se obtenía teniendo en cuenta únicamente las componentes previamente comentadas. Quizá sí puede aparecer esta componente en el catalizador fresco preparado a partir de este precursor, ya que, el porcentaje debido a ese pico es algo superior que en los casos restantes y el valor de energía de ligadura también es el máximo, comparado con los otros catalizadores frescos. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.10 el espectro XPS de la muestra B-PtAc fresca mostrando los picos de las regiones C_{1s} , O_{1s} y Pt_{4f} con su correspondiente ajuste.

A partir de los perfiles de XPS se obtuvieron, por una parte, el contenido en oxígeno de los catalizadores (porcentaje másico), O_{XPS} , y, por otra, las energías de ligadura (EL) y porcentajes de área de cada uno de los picos en que se deconvolucionaron los espectros. Estos resultados se encuentran en las Tablas 3.6 y 3.7, para la serie B-PtN y B-PtAc, respectivamente.



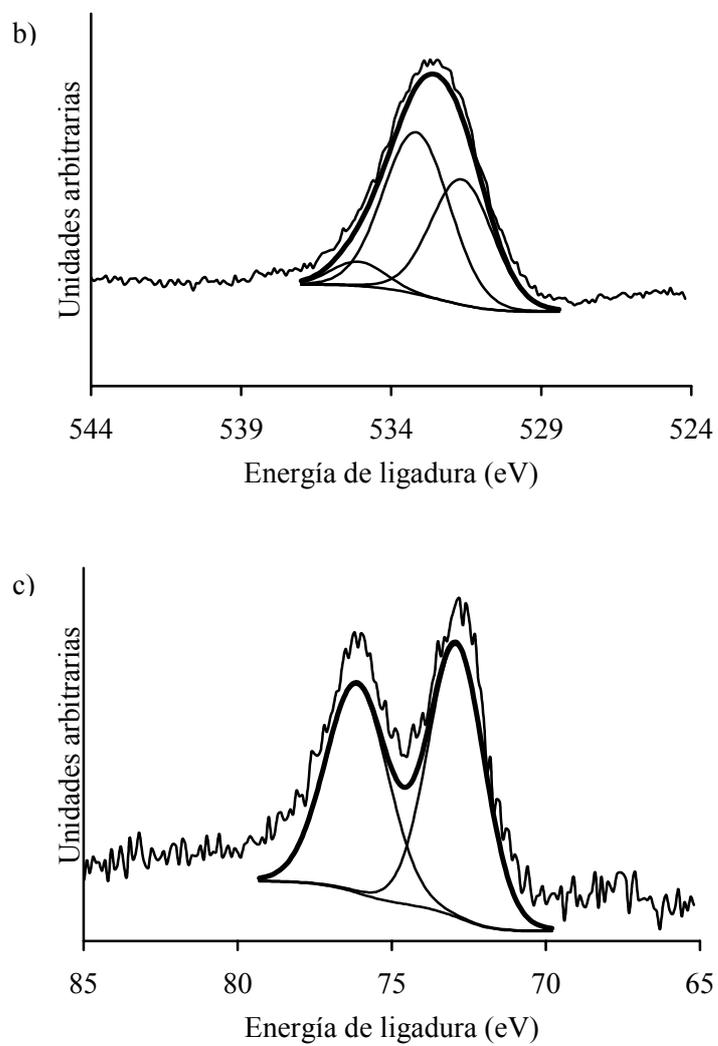


Figura 3.10.- Perfiles XPS de las regiones: a) C_{1s} , b) O_{1s} y c) Pt_{4f} del catalizador B-PtAc fresco.

Tabla 3.6.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores frescos y tratados en las distintas atmósferas. Entre paréntesis, los porcentajes de cada pico.

Catalizador	C _{1s}	% pico	O _{1s}	% pico	%O _{XPS}
B-PtN fresco	284,6	(69)	531,2	(33)	5,22
	286,0	(16)	533,1	(62)	
	287,5	(6)	535,2	(5)	
	289,0	(4)			
	290,2	(3)			
	291,5	(2)			
B-PtN (10) fresco	284,6	(65)	531,4	(37)	6,06
	286,0	(16)	533,0	(53)	
	287,3	(9)	534,6	(10)	
	288,9	(5)			
	290,3	(2)			
	291,4	(3)			
B-PtN/He	284,5	(70)	531,3	(31)	4,31
	286,0	(16)	533,2	(60)	
	287,4	(6)	535,8	(9)	
	288,8	(3)			
	290,1	(2)			
	291,3	(2)			
B-PtN (10)/He	284,6	(65)	531,2	(32)	5,06
	286,1	(17)	533,0	(56)	
	287,5	(8)	535,0	(12)	
	289,0	(4)			
	290,3	(3)			
	291,7	(2)			
B-PtN/He-H ₂	284,5	(74)	531,9	(35)	3,15
	285,9	(16)	532,8	(65)	
	287,3	(6)			
	288,5	(3)			
	290,2	(1)			
	291,4	(0)			

Tabla 3.7.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores frescos y tratados en las distintas atmósferas. Entre paréntesis, los porcentajes de cada pico.

Catalizador	C _{1s}	% pico	O _{1s}	% pico	%O _{XPS}
B-PtAc fresco	284,6	(70)	531,6	(40)	6,86
	286,1	(14)	533,2	(54)	
	287,2	(8)	535,1	(6)	
	288,9	(4)			
	290,1	(2)			
	291,4	(2)			
B-PtAc/He	284,6	(70)	531,3	(31)	5,18
	286,1	(16)	533,2	(63)	
	287,5	(6)	535,6	(6)	
	288,9	(3)			
	290,2	(3)			
	291,5	(2)			
B-PtAc/H ₂	284,5	(67)	531,0	(30)	3,55
	285,8	(17)	532,9	(59)	
	286,9	(7)	534,5	(12)	
	288,2	(4)			
	289,6	(2)			
	291,0	(4)			

Al comparar los valores de %O_{XPS} para los distintos catalizadores, frescos y tratados, en las distintas atmósferas, se observa cómo el tratamiento en H₂ disminuye prácticamente a la mitad el contenido en O_{XPS}, mientras que el tratamiento en He también lo reduce, pero no tan significativamente⁶⁵. Los resultados de las Tablas 3.6 y 3.7 también indican que la proporción de complejos superficiales de oxígeno con enlace simple C-O es mayor que con enlace doble C=O.

En la Tabla 3.8 se recogen las EL de los picos de las regiones espectrales Pt_{4f}, N_{1s} y Cl_{2p} para los catalizadores de la serie B-PtN y, en la Tabla 3.9, los correspondientes a la región espectral Pt_{4f} de los catalizadores de la serie B-PtAc.

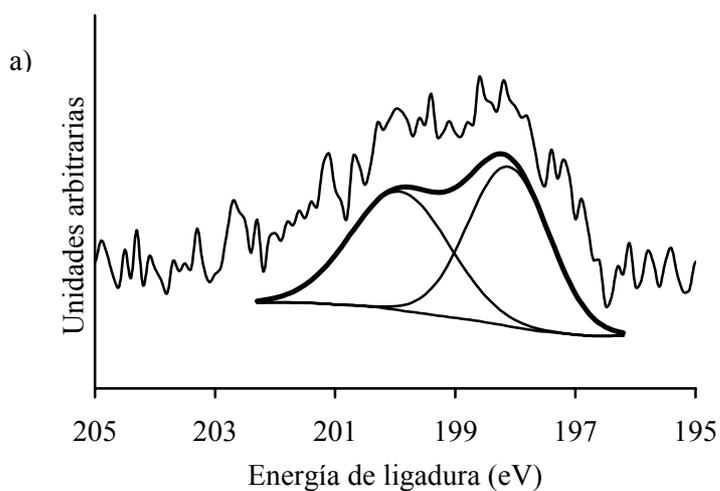
Tabla 3.8.- Energías de ligadura (eV) de la región Pt4f_{7/2}, N1s y Cl2p_{3/2} de los catalizadores frescos y tratados en las distintas atmósferas. Relación atómica superficial Pt/C , % másico Pt_{XPS} y %Pt_{XPS}/ $\%$ Pt_{TOTAL}.

Catalizador	Pt4f _{7/2}	N1s	Cl2p _{3/2}	%N _{XPS}	%Cl _{XPS}	Pt/C	%Pt _{XPS}	% Pt _{XPS} / $\%$ Pt _{TOTAL}
B-PtN fresco	72,7	400,0	198,1	0,22	0,20	0,0009	1,30	0,65
B-PtN (10) fresco	72,9	400,0	198,1	0,25	0,20	0,0009	1,38	0,69
B-PtN/He	72,2	-	-	-	-	0,0009	1,41	0,71
B-PtN (10)/He	72,2	-	-	-	-	0,0012	1,78	0,89
B-PtN/He-H ₂	71,6	-	-	-	-	0,0009	1,40	0,70

Tabla 3.9.- Energías de ligadura (eV) de la región Pt4f_{7/2} de los catalizadores frescos y tratados en las distintas atmósferas. Relación atómica superficial Pt/C, % másico Pt_{XPS} y %Pt_{XPS}/_{%Pt}_{TOTAL}.

Catalizador	Pt4f _{7/2}	Pt/C	%Pt _{XPS}	% Pt _{XPS} / _{%Pt} _{TOTAL}
B-PtAc fresco	72,9	0,0006	0,91	0,45
B-PtAc/He	72,0	0,0008	1,21	0,61
B-PtAc/H ₂	71,5	0,0076	10,54	5,27

El espectro XPS de la muestra B-PtN fresca, mostrando los picos de las regiones Pt_{4f}, N_{1s} y Cl_{2p}, se recoge en la Figura 3.11 a modo de ejemplo.



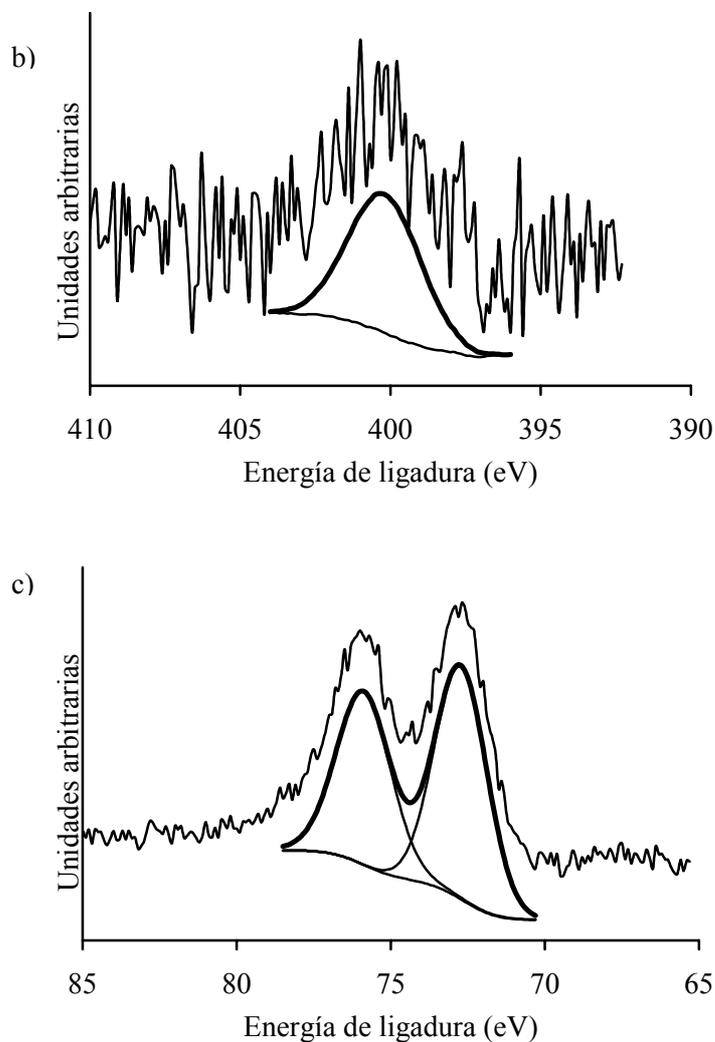


Figura 3.11.- Perfiles XPS de las regiones: a)Cl_{2p}, b)N_{1s} y c)Pt_{4f} del catalizador B-PtN fresco.

Igualmente, en la Figura 3.12 se recoge el espectro de la región Pt_{4f} correspondiente al catalizador B-PtN tratado en He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h) y del

catalizador B-PtAc tratado en H_2 (400 °C-11h). El resto de espectros de la región Pt_{4f} de los demás catalizadores pretratados quedan recogidos en el Apéndice B, Figuras III.15 y III.16 al final de este Capítulo.

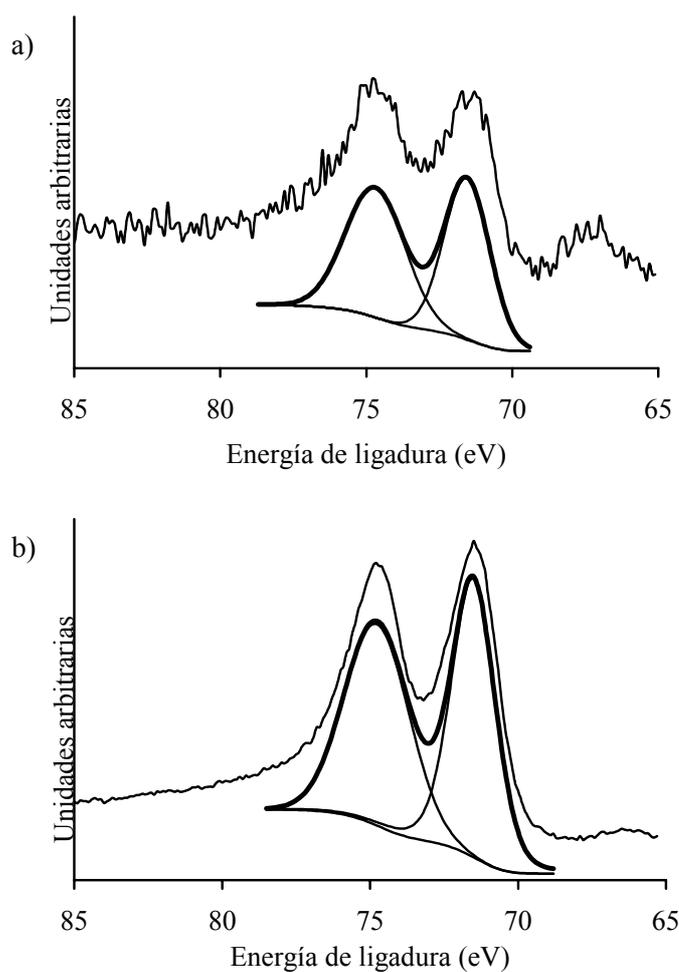


Figura 3.12.- Perfiles XPS de las regiones Pt_{4f} de los catalizadores a) B-PtN/He(400 °C-1h)- H_2 (400 °C-11h) y b) B-PtAc/ H_2 (400 °C-12h).

El espectro de Pt_{4f} se deconvolucionó en dos picos, correspondientes a sus componente $7/2$ y $5/2$. La componente $Pt_{4f_{7/2}}$ de más baja EL es la más empleada para discutir la naturaleza y estado de oxidación del platino⁷².

En cuanto a las EL de la región $Pt_{4f_{7/2}}$ hay que comentar, en primer lugar, que en los catalizadores frescos, sólo se detecta platino en estado de oxidación II. Las EL obtenidas están comprendidas entre 72,7 y 72,9 eV, encontrándose dichos valores en la bibliografía asignados a ese estado de oxidación en el compuesto precursor correspondiente⁷²⁻⁷⁴. El valor de la EL para el catalizador B-PtN fresco es levemente inferior al encontrado en la bibliografía para el precursor cloruro de tetraamín platino (II). Esto puede deberse al valor que se ha tomado como referencia (284,6 eV).

En los catalizadores obtenidos con ambos precursores, pretratados en cualquiera de las atmósferas estudiadas, sólo se detecta platino en estado de oxidación cero, Tablas 3.8 y 3.9. Las EL obtenidas estaban comprendidas entre 71,5 y 72,2 encontrándose ambas en la bibliografía asignadas a dicho estado de oxidación^{7,72,75-80} cuando el platino se encuentra soportado, mientras que para platino másico se ha indicado un valor de 70,7 a 71,3 eV^{7,72,75,76,79, 81,82}.

En lo que respecta a las EL para el Pt^0 en ambas series, cuando se realizó el pretratamiento en atmósfera de H_2 , se observa cómo estos valores oscilan entre 71,5 y 71,6 eV. Si el tratamiento fue en He, los valores oscilan en el intervalo de 72,0-72,2. Este desplazamiento de EL a mayor energía puede deberse a efectos electrónicos producidos por la presencia de partículas metálicas pequeñas y dispersas sobre el carbón activado. Así, se ha sugerido que estos cambios en EL se deben a diferencias en el estado final; relajaciones extraatómicas⁸³⁻⁸⁷. Un ejemplo es el platino fotoreducido donde el valor de

EL pasa de 71,6 eV a 70,9 eV para el platino másico⁷⁶. Esto ocurre debido a que los átomos vecinos son menores en el sistema disperso que en la masa total, por lo que los electrones apantallantes son también menores. Como consecuencia, el efecto de apantallamiento es menos efectivo y la energía de ligadura del orbital se desplaza a valores mayores^{7,76,79,88,89}. Lo que equivale a decir que no hay suficientes átomos metálicos en la partícula para apantallar completamente los huecos del núcleo generados por la fotoemisión y, es este apantallamiento incompleto, el que genera el aumento en el valor de energía de ligadura.

El cambio a mayores valores de EL también podría ocurrir por una interacción partícula-soporte⁹⁰. Este hecho se ha observado en distintos casos, pero siempre el metal se encontraba soportado sobre óxidos⁸². Los valores de EL para el metal reducido eran superiores a los establecidos para Pt⁰. Esto se justificó atribuyendo la aparición de una carga positiva sobre el Pt debido a la interacción metal-soporte.

En lo que respecta al N_{1s} y el Cl_{2p} para la serie de catalizadores B-PtN, se observa que estos elementos solo se detectaron en los catalizadores frescos, Tabla 3.8, ya que los diversos pretratamientos los eliminaron. Los valores de EL para ambos elementos son los correspondientes a los encontrados en bibliografía para el grupo amina y para el ión cloruro⁷², respectivamente.

En las Tablas 3.8 y 3.9 también se recoge el porcentaje másico, N_{XPS}, Cl_{XPS} y Pt_{XPS}, que ha permitido calcular la relación %Pt_{XPS}/%Pt_{TOTAL}, aceptándose como una medida de la homogeneidad en la distribución de la fase metálica sobre la superficie del soporte cuando éste es poroso. Cuanto más se aproxime a la unidad este parámetro, más homogénea será la distribución. Desde este prisma, valores superiores a la unidad indican

que existe una concentración mayor de la fase metálica en la superficie externa del soporte, y valores inferiores, mayor concentración metálica en el interior de las partículas carbonosas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, a veces, partículas grandes depositadas en la superficie externa pueden dar un valor pequeño de $\%Pt_{XPS}/\%Pt_{TOTAL}$. Igualmente, en las Tablas anteriores, queda recogida la relación atómica Pt/C, que también puede ser un parámetro indicativo de la dispersión, pero no se ha de tomar este valor de un modo aislado, sino complementario al del resto de técnicas empleadas para la caracterización.

Los valores del parámetro $\%Pt_{XPS}/\%Pt_{TOTAL}$ ponen de manifiesto que, en general, los catalizadores frescos, presentan valores menores que la unidad, y por lo tanto, el metal se sitúa principalmente en el interior de la partícula carbonosa. Para el catalizador B-PtAc fresco se observa que el $\%Pt_{XPS}$ es menor que en sus homólogos, B-PtN y B-PtN (10) frescos. Esto puede deberse a la estructura plano cuadrada del $[Pt(acac)_2]$ y a su carácter neutro. Lo que permitió una mayor accesibilidad del precursor a la porosidad más interna del soporte poroso.

El pretratamiento en He, independientemente del precursor empleado, hace que la relación $\%Pt_{XPS}/\%Pt_{TOTAL}$ se aproxime más a la unidad, por lo que con esta atmósfera se consigue una fase metálica más homogéneamente distribuida.

Para el catalizador B-PtN tratado en He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), la relación $\%Pt_{XPS}/Pt_{TOTAL}$ es inferior a la unidad. Así mismo, también se observa una disminución en el valor de EL con respecto al mismo catalizador tratado en He. Esto indica un aumento en el tamaño de partícula metálica, lo que está de acuerdo con lo encontrado por

quimisorción de H₂. Sin embargo, en este caso, parece que las partículas de Pt no se segregan al exterior, si se compara el valor de %Pt_{XPS} con el del catalizador fresco.

Por último, para el catalizador B-PtAc tratado en H₂ (400 °C-12h) se obtuvo una relación muy superior a la unidad. Esto indica que se produce una gran segregación del metal hacia la superficie más externa de las partículas de carbón. La disminución en el valor de EL, con respecto al catalizador B-PtAc tratado en He (400 °C-12h), indica un aumento en el tamaño de partícula metálica, confirmado por quimisorción y MET.

3.4.- CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados a partir de los dos precursores empleados, [Pt(NH₃)₄]Cl₂ y [Pt(acac)₂], series B-PtN y B-PtAc, muestran el mismo comportamiento para los pretratamientos en He y en H₂, como se ha observado mediante la aplicación de las técnicas de quimisorción de H₂ y CO, DRX y MET. Así, para ambas series, se obtiene la mayor dispersión tras el tratamiento en He y la menor para los tratamientos en H₂. En el caso de la serie B-PtAc, si el tratamiento se realiza en He (350 °C-2h)-H₂ (400 °C-12h), la dispersión apenas disminuye con respecto al tratamiento en He (400 °C-12h), probablemente porque las partículas se hayan descompuesto y se encuentren de este modo estabilizadas durante la descomposición en atmósfera inerte. La quimisorción de CO sobre los átomos de platino superficiales pasa de ser lineal a puente al aumentar la dispersión.

En los casos estudiados, el tamaño medio de partícula obtenido mediante quimisorción de H₂ (\bar{d}_{H_2}) se asemeja al calculado a partir de MET (\bar{d}_{MET}) excepto en el caso de mayor tamaño de partícula, B-PtAc tratado en H₂ (400 °C-12h), donde el tamaño obtenido mediante quimisorción de H₂ se aproxima más al calculado a partir de DRX

(\bar{d}_{DRX}). Para las muestras tratadas en H₂, la distribución de tamaños de partículas es más ancha que para las tratadas en He (400 °C-12h).

En todos los catalizadores frescos, el platino se encuentra en estado de oxidación II, y, en todos los catalizadores pretratados, independientemente de la atmósfera, el estado de oxidación es cero. Los resultados de XPS también muestran como los tratamientos en H₂ producen un aumento en el tamaño de partícula en comparación a los tratamientos en He, debido al cambio en el valor de energía de ligadura observado para Pt⁰. En todos los casos observados, la relación %Pt_{XPS}/%Pt_{TOTAL} es inferior a la unidad lo que indica que el metal se encuentra, principalmente, en el interior del catalizador, excepto en el caso B-PtAc tratado en H₂ donde las partículas metálicas, principalmente, se sitúan en el exterior del soporte.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

1. J. G. Nunan, H. J. Robota, M. J. Cohn y S. A. Bradley, *J. Catal.*, **133**, 309 (1992).
2. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, **150**, 165, (1997).
3. H. E. Van Dan y H. Van Bekkum, *J. Catal.*, **121**, 335, (1991).
4. S. G. Fiddy, M. A. Newton, T. Campbell, A. J. Dent, I. Harvey, G. Salvini, S. Turin y J. Evans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 827, (2002).
5. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir*, **10**, 750, (1994).
6. K. Tae Kim, J. Shik Chung, K. Hee Lee, Y. Gul Kim y J. Youn Sung, *Carbon*, **30**, 467, (1992).

7. G. C. Torres, E. L. Jablonski, G. T. Baronetti, A. A. Castro, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. D. Blanco, M. A. Peña-Jiménez y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **161**, 213, (1997).
8. C. Moreno-Castilla, A. Porcel-Jiménez, F. Carrasco-Marín y E. Utrera-Hidalgo, *J. Mol. Catal. A*, **66**, 329, (1991).
9. R. L. Moss, *Experimental Methods in Catalytic Research*, 43, (1976).
10. R. A. Dalla-Betta y M. Boudart, *Proceeding 5th International Congress on Catalysis*, **1**, 1329 (1973).
11. H. Tamai, Y. Kataoka, F. Nishiyama y J. Yasuda, *Carbon*, **38**, 899, (2000).
12. W. C. Choi, S. I. Cho, J. M. Sohn, M. R. Kim y S. I. Woo, *Recent Reports*, (2001).
13. M. Jacquin, D. J. Jones, J. Rozière, S. Albertazzi, A. Vaccari, M. Lenarda, L. Stotaro y R. Ganzerla, *Appl. Catal. A*, **251**, 131, (2003).
14. S. G. Fiddy, M. A. Newton, A. J. Dent, G. Salvini, J. M. Corker, S. Turin, T. Campbell y J. Evans, *Chem. Commun.*, 851, (1997).
15. L. P. Oleksenko, V. K. Yatsimirsky, L. A. Belyakova y O. Yu. Boldureva, *J. Therm. Anal. Calorimetr.*, **62**, 389, (2000).
16. V. K. Yatsimirsky, O. Yu. Boldureva y L. P. Oleksenko, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **37**, 360, (2001).
17. H. Wakayama, N. Setoyama y Y. Fukushima, *Adv. Mat.*, **15**, 742, (2003).
18. E. Sánchez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales y O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **122**, 309, (1996).
19. L. Persaud, A. J. Bard, A. Champion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber y J. M. White, *Inorg. Chem.*, **26**, 3825, (1987).
20. P. Reyes, M. Oportos y G. Pecchi, *Catal. Lett.*, **37**, 193, (1996).

21. G. A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia y A. Gasparotto, *Chemical Vapor Deposition*, **5**, 13, (1999).
22. F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **36**, 159, (1998).
23. J. E. Benson, y M. Boudart, *J. Catal.*, **4**, 704, (1965).
24. G. R. Wilson y W. K. Hall, *J. Catal.*, **17**, 190, (1970).
25. D. J. C. Yates y J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, **8**, 348, (1967).
26. G. Leonard, *Inorganic Index of Power Diffraction File (J.C.P.D.S.)*, (2004).
27. M. A. Richarc y R. J. Pancirov, *J. Therm. Anal.*, **32**, 825, (1987).
28. J. R. Vargas-García y T. Goto, *Material Transactions*, **44**, 1717, (2003).
29. D. J. O'Rear, D. G. Loffler y M. J. Boudart, *J. Catal.*, **121**, 131, (1990).
30. K. Balakrishnan y J. Schwank, *J. Catal.*, **127**, 287, (1990).
31. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso y C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.*, **128**, 397, (1991).
32. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, (1975).
33. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Pocelet, *Preparation of Catalyst II*, (1973).
34. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso y C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.*, **115**, 98, (1989).
35. M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea, *Carbon*, **33**, 3, (1995).
36. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, **150**, 165, (1997).
37. A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes e I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A*, **173**, 213, (1998).
38. A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma y F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, **173**, 247, (1998).

39. J. M. Solar, C. A. Leon y K. Osseo-Asare, *Carbon*, **28**, 369, (1990).
40. M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu y M.Prettre, *J. Catal.*, **29**, 213, (1973).
41. R. Colton y M. J. Mc Cormich, *Coordination Chemistry Reviews*, **31**, 1, (1980).
42. M. A. Vannice y C. C. Twu, *J. Catal.*, **79**, 70, (1983).
43. S. I. Abasov, V. Y. Borokov y V. B. Kazansky, *Catal. Lett.*, **15**, 269, (1992).
44. B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, New York, (1992).
45. M. A. H. Lanyon y B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, **A227**, 387, (1955).
46. R. P. Eischens y W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10**, 1, (1958).
47. H. L. Gruber, *J. Phys. Chem.*, **66**, 48, (1962).
48. T. A. Dorling y R. L Moss, *J. Catal.*, **7**, 378, (1967).
49. J. Freel, *J. Catal.*, **25**, 139, (1972).
50. J. Freel, *J. Catal.*, **25**, 149, (1972).
51. D. F. Shriver y P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford, University Press, (1999).
52. F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz y J. D. López-González, *J. Catal.*, **99**, 171, (1986).
53. M. A. Vannice, L. C. Hasselbring y B. Sen, *J. Catal.*, **97**, 66, (1986).
54. P. N. Aukett, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48**, 11, (1988).
55. B. Sen y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **130**, 9, (1991).
56. R. D. Cortright y J. A Dumesic, *J. Catal.*, **157**, 576, (1995).
57. E. Papirer, R. Lacroix y J. B. Donnet, *Carbon*, **34**, 1521, (1996).
58. T. T. P. Cheung, *J. Appl. Phys.*, **15**, 1388, (1984).
59. H. Darmstadt, C. Roy y S. Kaliaguine, *Carbon*, **32**, 1399, (1994).
60. T. Ohwaki y H. Ishida, *J. Adhesion*, **52**, 167, (1995).
61. J. M. Jiménez-Mateos y J. L. G. Fierro, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 223, (1996).
62. U. Zielke, K. J. Hüttinger y W. P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 983, (1996).

63. G. De la Puente, J. Pis, J. A. Menéndez y P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **43**, 125, (1997).
64. T. Grzybek y K. Kreiner, *Langmuir*, **13**, 909, (1997).
65. M. Pakula, S. Biniak y A. Swiatkowski, *Langmuir*, **14**, 3082, (1998).
66. Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner y C. U. Pittman, *Carbon*, **37**, 1785, (1999).
67. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, A. Freitas y J. J. M. Órfao, *Carbon*, **37**, 1379, (1999).
68. C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón y F. Carrasco-Marín, *Carbon*, **38**, 1995, (2000).
69. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín y A. Mueden, *Carbon*, **35**, 1619, (1997).
70. S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard y J. P. Joly, *Carbon*, **38**, 1297, (2000).
71. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, C. Parejo-Pérez y M. V. López-Ramón, *Carbon*, **39**, 869, (2001).
72. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairier, M. I., (1970).
73. H. Ch. Choi, S. H. Choi, O. B. Yang, J. S. Lee, K. H. Lee y Y. G. Kim, *J. Catal.*, **161**, 790, (1996).
74. F. Morazzoni, C. Canevali, N. Chiodini, C. Mari, R. Ruffo, R. Scotti, L. Armelao, E. Tondello, L. Depero y E. Bontempi, *Materials Science and Engineering C*, **15**, 167, (2001).
75. T. H. Fleisch y G. J. Mains, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5317, (1986).
76. T. H. Fleisch, G. W. Zajac y J. O. Schreiner, *Appl. Surf. Sci.*, **26**, 488, (1986).

77. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir*, **10**, 750, (1994).
78. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro y F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A*, **148**, 63, (1996).
79. S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amarós y A. Linares-Solano, *Appl. Catal. A*, **170**, 93, (1998).
80. A. Boix y J. L. G. Fierro, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 1107, (1999).
81. S. Ordóñez, F.V. Díez y H. Sastre, *Appl. Catal. B*, **31**, 113, (2001).
82. A. Arcoya, X. L. Seoane y J. M. Grau, *Appl. Surf. Sci.*, **205**, 206, (2003).
83. K. S. Kim y N. Winograd, *Chem. Phys. Letters*, **30**, 91, (1975).
84. W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman y J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic, New York, (1979).
85. C. C. Kao, S. C. Tsai, M. K. Bahl, Y. W. Chung y W. J. Lo, *Surf. Sci.*, **95**, 1, (1980).
86. S. C. Fung, *J. Catal.*, **76**, 225, (1982).
87. H. Karhu, A. Kalantar, I.J. Väyrynen, T. Salmi y D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A*, **247**, 283, (2003).
88. F. A Marks, I. Lindau y R. Browning, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 3437, (1990).
89. Z. Kónya, J. Kiss, A. Oskó, A. Siska e I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 155, (2001).
90. J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigoló y R. Touroude, *J. Catal.*, **153**, 86, (1995).

APÉNDICE B

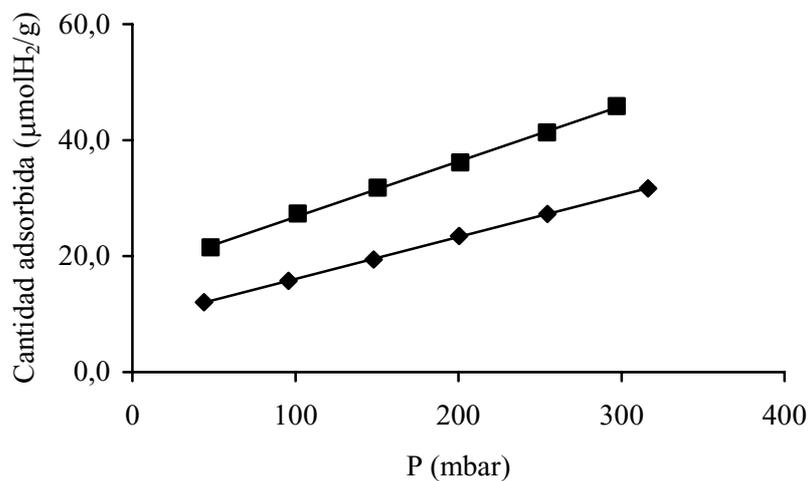


Figura III.1.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-PtN/He(400 °C-12h).

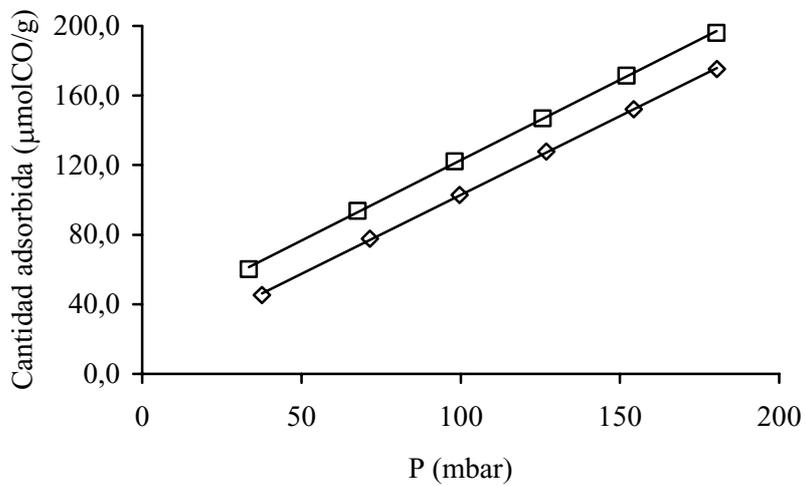


Figura III.2.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-PtN/He(400 °C-12h).

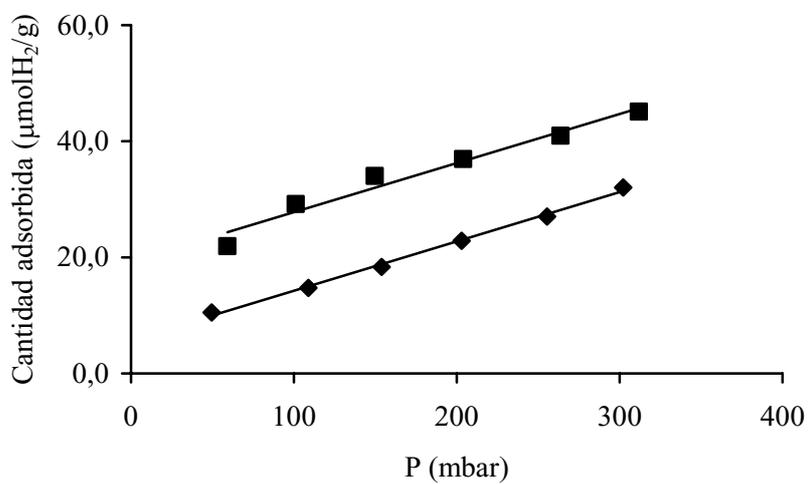


Figura III.3.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-PtN(10)/He(400 °C-12h).

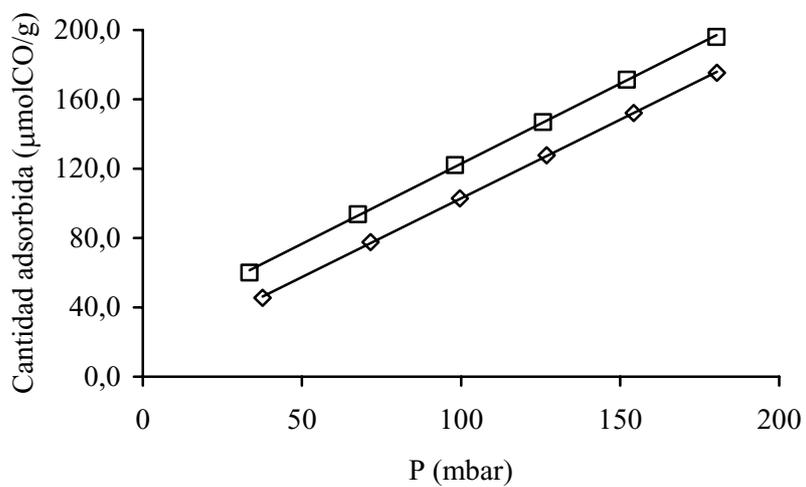


Figura III.4.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-PtN(10)/He(400 °C-12h).

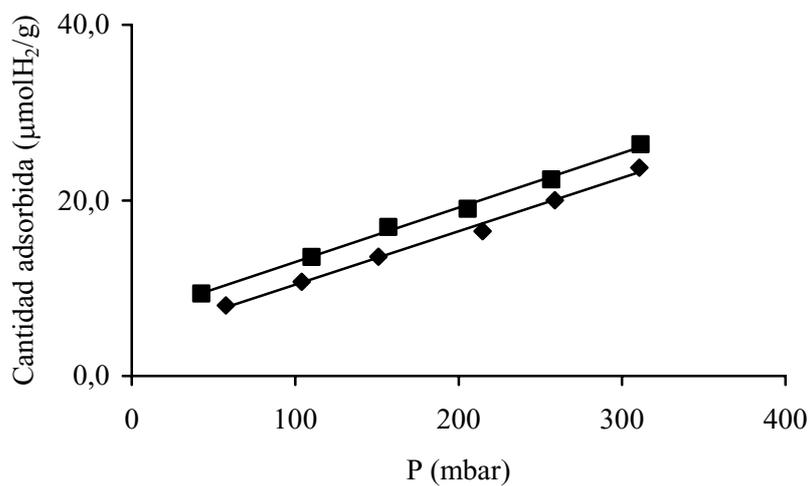


Figura III.5.- Isotermas de quimisorción de H_2 para el catalizador B-PtN/He(400 °C-1h)- H_2 (400 °C-11h).

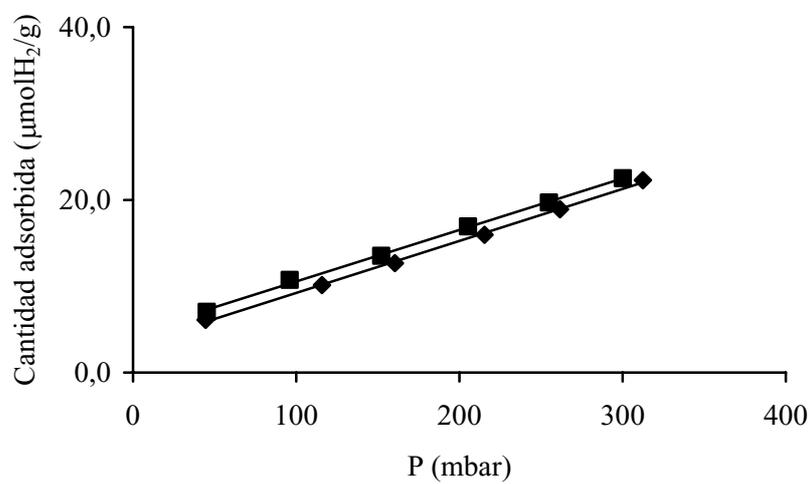


Figura III.6.- Isotermas de quimisorción de H_2 para el catalizador B-PtAc/H₂(400 °C-12h).

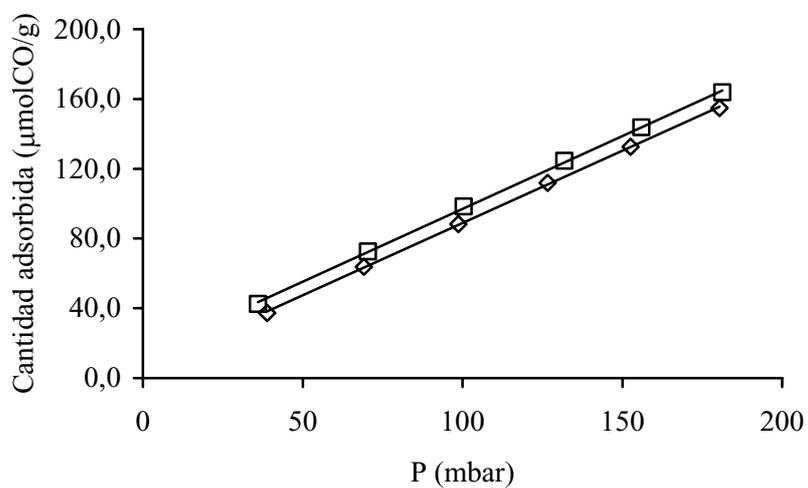


Figura III.7.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-PtAc/H₂(400 °C-12h).

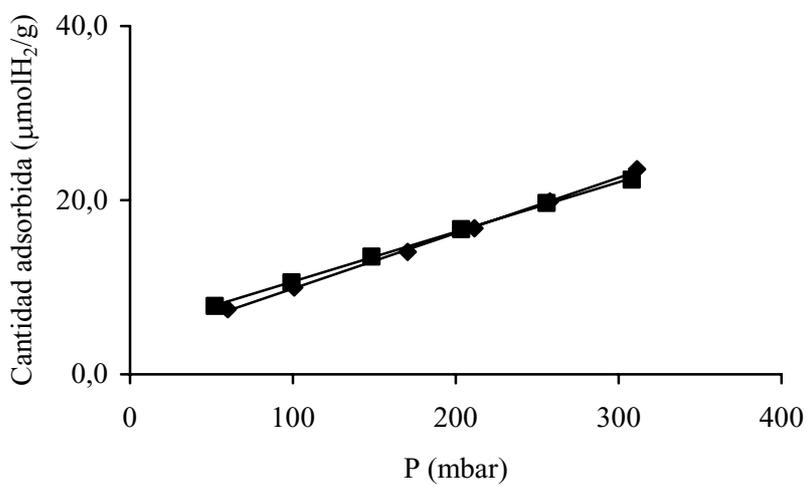


Figura III.8.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-PtAc/H₂(450 °C-12h).

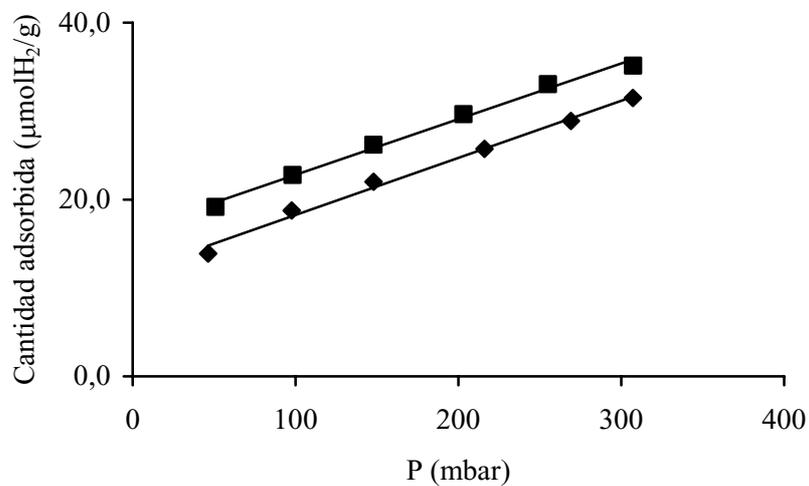


Figura III.9.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-PtAc/He(350 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

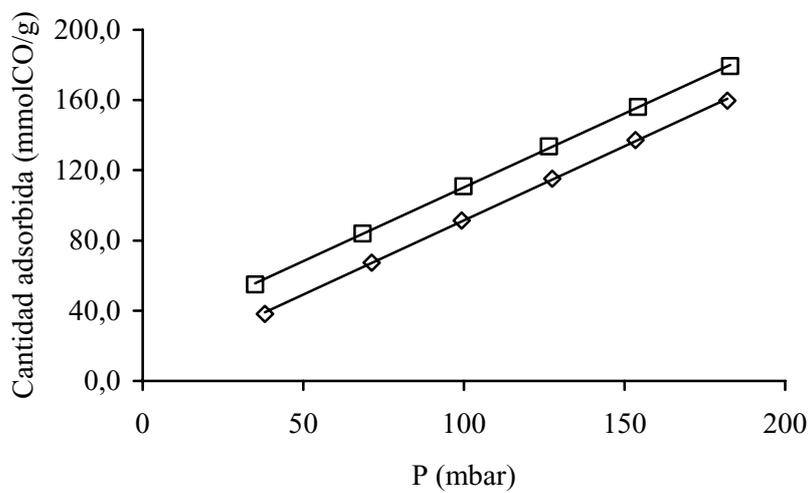


Figura III.10.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-PtAc/He(350 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

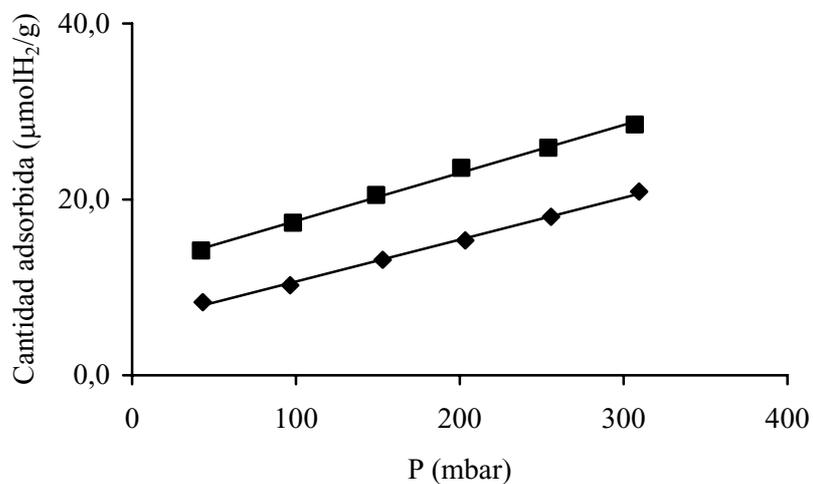


Figura III.11.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador BW-PtAc/He(400 °C-12h).

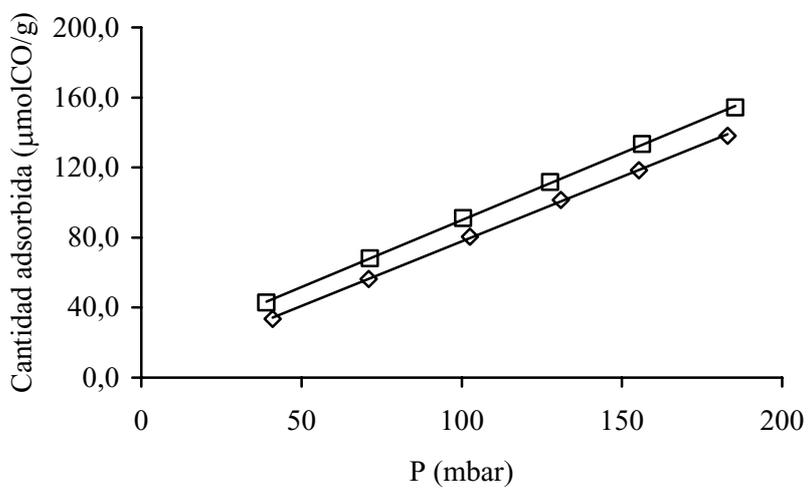


Figura III.12.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador BW-PtAc/He(400 °C-12h).

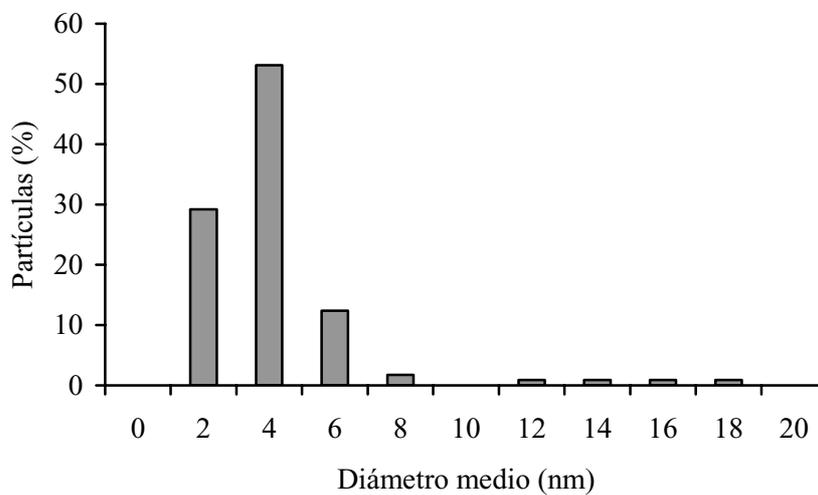


Figura III.13.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas obtenido mediante MET. Catalizador B-PtN(10)/He(400 °C-12h).

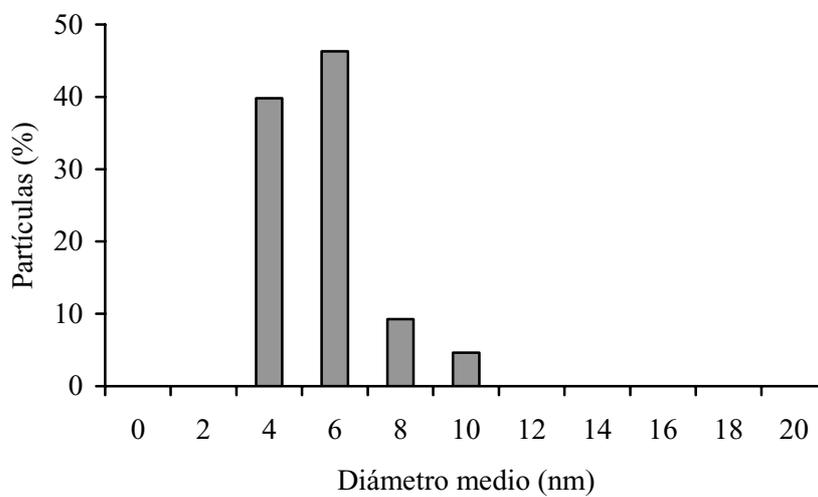


Figura III.14.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas obtenido mediante MET. Catalizador BW-PtAc/He(400 °C-12h).

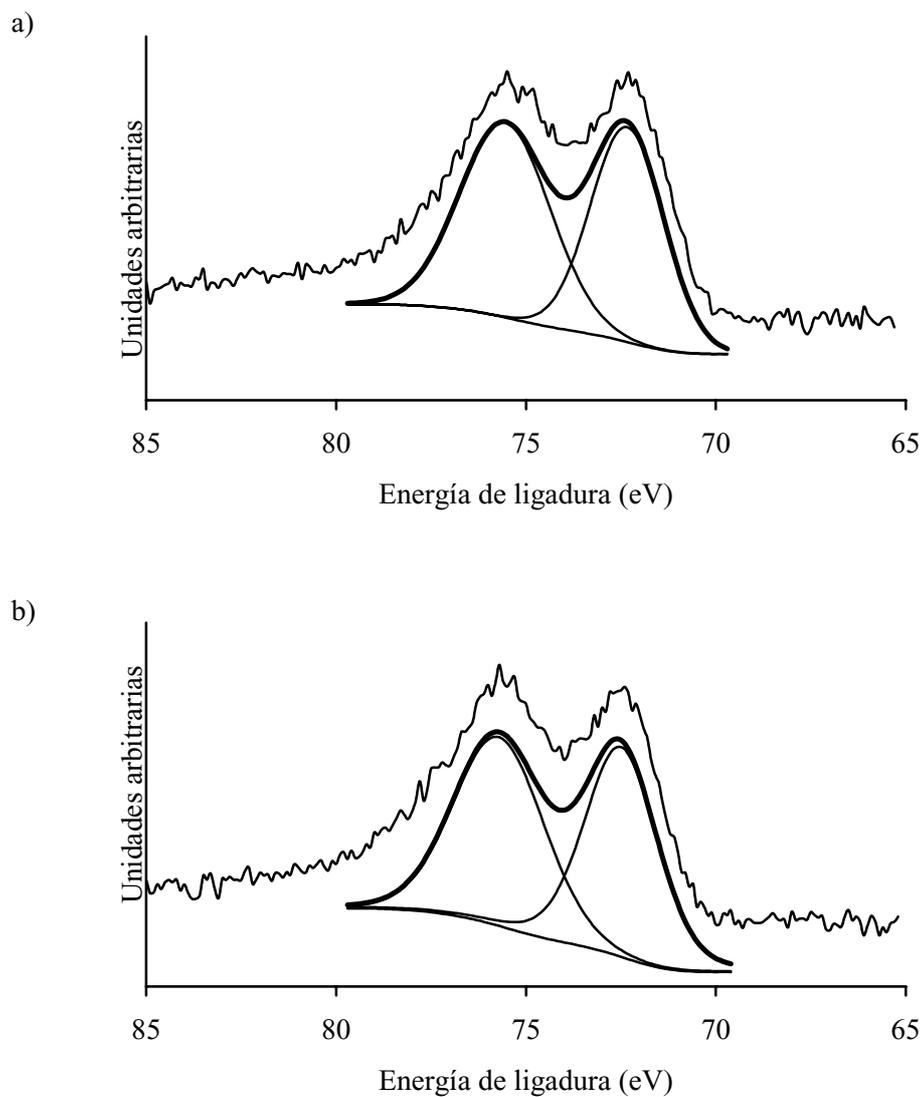


Figura III.15.- Perfiles XPS de la región Pt_{4f} de los catalizadores: a) B-PtN y b) B-PtN(10) ambos tratados en He(400 °C-12h).

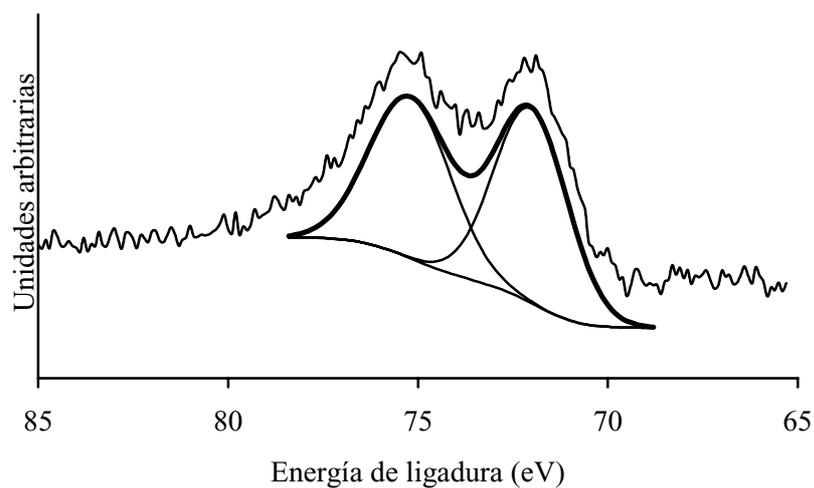


Figura III.16.- Perfil XPS de la región Pt_{4f} del catalizador B-PtAc tratado en He(400 °C-12h).

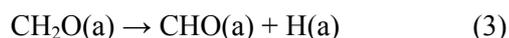
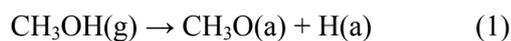
CAPÍTULO IV

Descomposición de metanol en condiciones inertes

4.1.- INTRODUCCIÓN

El metanol es un importante precursor del H₂, como ya se comentó en el Capítulo I. En dicho Capítulo se citaron los sistemas catalíticos activos descritos en la bibliografía para la reacción de descomposición de metanol.

La descomposición de metanol sobre la superficie del catalizador se considera que transcurre mediante el mecanismo de reacción¹ indicado en las ecuaciones (1) a (6):

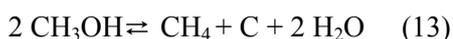
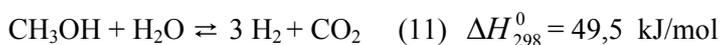
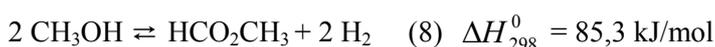


La disociación del grupo hidroxilo, ecuación (1), es rápida sobre los metales de transición y sobre los metales nobles y no determina la velocidad de la reacción. La reacción expresada en la ecuación (2) es la que limita la velocidad de reacción. Si el Pd o el Pt son los catalizadores y están en un estado parcialmente oxidado, se retira un electrón del grupo metoxi hacia el metal y el enlace C-H del grupo metoxi se debilita, por lo que se acelera la abstracción del enlace C-H en el grupo CH₃O.

Frecuentemente se ha observado que el CO adsorbido inhibe la velocidad de descomposición sobre los metales de transición². En el caso del platino los datos previos sobre la coadsorción de CO+H₂ indican que el CO se adsorbe mucho más fuertemente

que el H₂, siendo este último desplazado de la capa adyacente. De un modo similar, durante el curso de la reacción la concentración de CO adsorbido sobre la superficie del platino aumenta y la cinética viene a estar controlada por la reacción expresada en la ecuación (5).

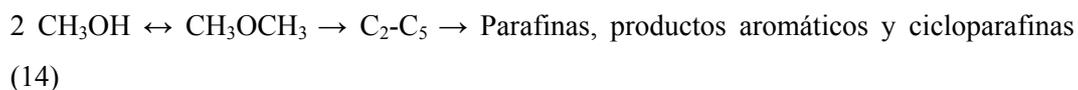
También pueden producirse diferentes reacciones secundarias como son las que aparecen en las ecuaciones (7) a (13):



La reacción expresada en la ecuación (7) es la deshidratación, que ocurre sobre catalizadores de naturaleza ácida. La reacción (8) es la deshidrogenación, que generalmente ocurre en catalizadores de Cu o en catalizadores de Pd si están soportados en ZnO^{3,4}. La reacción (9) es la metanación, que generalmente sucede en catalizadores de Ni. La reacción (10) es la de desplazamiento del gas de agua (“water-gas shift”). La reacción (11) es el reformado con vapor de agua y, por último, la (12) es la reacción de

Boudart. El carbón generado en esta última reacción causa la desactivación de los catalizadores⁵.

El metanol se deshidrogena a formaldehído sobre catalizadores de Cu soportados en carbón, mientras que se descompone en CO e H₂ sobre catalizadores de Ni, Pd y Pt. Las diferencias en comportamiento catalítico del Cu y Ag frente al Ni, Pd y Pt parecen radicar en la diferencia en la estructura de los compuestos intermedios formados⁴. La conversión de metanol con catalizadores ácidos produce su deshidratación dando lugar a dimetiléter, que se descompone en una segunda reacción a agua y olefinas. Reacciones posteriores dan lugar a la formación de parafinas, productos aromáticos y cicloparafinas⁶, como se indica en la ecuación (14).



La descomposición de metanol se ha estudiado sobre superficies de Pt(111)⁷⁻¹³, (2x1)Pt(110)¹⁴⁻¹⁷ y (1x1)Pt(100)¹⁸. Se ha observado que el enlace C-O permanece intacto durante el proceso de descomposición, por lo que solo se obtiene CO e H₂¹⁹. También se observó en otros estudios sobre (1x1)Pt(110)²⁰ que una fracción de los enlaces C-O se rompía para dar fragmentos carbonosos, agua, metano e hidrógeno¹¹.

Aunque la reacción de descomposición de metanol ha sido muy poco estudiada en platino, sin embargo se conoce que éste es muy efectivo, junto con Pd, que ha sido el más estudiado, ya que el Pd es actualmente más barato que el Pt.

La descomposición de metanol²¹ también se ha estudiado sobre distintos metales (al 5% en peso) soportados sobre diamante oxidado, observándose que la actividad a 300 °C disminuye en el orden Ni>Co>Pd>Rh>Ir>Cu>Pt>Ru. La conversión de metanol por el platino fue de un 25% y los productos obtenidos, H₂ y CO.

Sin embargo, en otro trabajo²², el platino era el más activo y selectivo de todos los metales preciosos examinados (Rh, Pd y Pt) y el CeO₂ el mejor soporte (entre γ -Al₂O₃, ZrO₂, MgO, SiO₂/Al₂O₃, CaO y CeO₂). En el caso de los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂/Al₂O₃ se produce una gran cantidad de dimetileter a bajas temperaturas, probablemente debido a la presencia de sitios ácidos sobre el soporte. En el caso del soporte CeO₂ parece que se forma un enlace Pt-O-Ce y que el Pt penetra en el soporte. A 230 °C el metanol se descompone completamente. La actividad de este catalizador aumenta linealmente con el aumento en el contenido metálico hasta un 3% en peso, y después permanece constante hasta valores del 5%. En lo que respecta al efecto de la temperatura, la selectividad a H₂ y CO disminuye a partir de los 230 °C y comienza a aparecer la metanación. También se genera CO₂ a través del agua proveniente de la metanación mediante la reacción (10). Sin embargo, a partir de 400 °C vuelve a aumentar la selectividad a H₂ y CO.

En lo que respecta al estado del Pt en el CeO₂ parece que ocurre una interacción del tipo Pt-O-Ce de modo que el tamaño de partícula metálica disminuye y aumenta el estado de oxidación del Pt. Parece ser que la dispersión metálica favorece la reacción, así como el estado oxidado frente al estado de oxidación cero, al igual que se ha observado en el Pd²³.

La actividad y selectividad de los catalizadores Pt/Al₂O₃ promovidos con CeO₂ también se ha estudiado²⁴. Para la reacción de descomposición, los catalizadores de Pt y Pd promovidos por CeO₂ mostraron una actividad similar alcanzando el 100% de conversión a 315 °C. Estos catalizadores comenzaron a formar metano a partir de 360° C a través de la reacción de metanación, ecuación (9). Pero la selectividad para la formación de metano fue baja. El agua generada podría participar en la reacción de desplazamiento del gas de agua, ecuación (10), pero no se observó CO₂ por lo que no se dio esta reacción, no como en el caso de catalizadores de Pt/CeO₂ que generaban CO₂ y metano²².

La selectividad también es mayor que para otros catalizadores de rodio/alúmina²⁵ y para otros de Cu²⁶ y Ni²⁷. La actividad de los catalizadores de platino aumentó con el contenido metálico. La adición de CeO₂ tenía un efecto positivo, ya que disminuía la temperatura requerida para la conversión total al compararse con los catalizadores soportados sobre alúmina. La adición de ZrO₂ a los catalizadores con cerio no dio lugar a mejoras. Estos resultados difieren de los obtenidos en otros trabajos^{28,29} para el paladio.

Si se comparan los catalizadores de platino con otros de Cu/Ce-Al₂O₃ y Cu/Zn/Al₂O₃ se obtenían peores selectividades para estos últimos, ya que se formaba metano, metilformiato, dimetil eter y CO₂. Además, los catalizadores de platino no son piróforos y pueden tolerar una exposición a la atmósfera sin sufrir un decaimiento en la actividad. Al comparar los resultados con los obtenidos con catalizadores Pd/CeO₂-Al₂O₃, el comportamiento es básicamente idéntico.

Únicamente se ha encontrado un caso en el que se ha estudiado³⁰ la descomposición de metanol en un catalizador Pt/C y en otro Pt-Zn/C. En el primer caso ocurrió la descomposición de metanol a H₂ y CO (37% de conversión a 250 °C) pero en el

segundo se generaron además CO_2 y metilformiato. Estos resultados sugieren que el mecanismo de reacción que sucede en el segundo catalizador es diferente al del primero. En el caso del catalizador Pt-Zn/C la actividad de deshidrogenación del intermediario HCHO fue menor que en el caso del Pt/C. Este intermediario reacciona y forma el metilformiato.

Igualmente³¹, se ha estudiado la deshidrogenación de metanol en sistemas del tipo Pt/ZnO, Pt/Ga₂O₃, Pt/In₂O₂ y Pt/SiO₂. En los tres primeros casos ocurría la deshidrogenación por la formación de las aleaciones Pt-Zn, Pt-Ga y Pt-In. En el último, el comportamiento era el del Pt metálico por lo que sucedía la descomposición (con una conversión de metanol del 9,8% a 200 °C).

En el presente Capítulo se recogen los resultados obtenidos en la descomposición de metanol en condiciones inertes sobre los catalizadores de Pt soportados estudiados en el Capítulo anterior.

4.2.- EXPERIMENTAL

Los catalizadores empleados fueron B-PtN/He(400 °C-12h), B-PtN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), B-PtAc/He(400 °C-12h) y B-PtAc/H₂(400 °C-12h), ya que se pretendía abarcar un espectro representativo de los diversos tamaños de partícula obtenidos (incluyendo también distintos valores de Pt_{XPS}), así como estudiar los dos precursores empleados para observar los efectos de estos dos parámetros.

La reacción de descomposición de metanol se llevó a cabo utilizando alrededor de 0,2 g de catalizador. Éste se situó en un microreactor en U de vidrio, a través del cual se hizo pasar una corriente de He saturada con metanol a 0 °C. El flujo total fue de 60

cm³/min y la concentración de metanol fue de 3,8% en volumen. La temperatura de la reacción osciló entre 160 y 215 °C. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante espectrometría de masas usando un espectrómetro Balzers, modelo MSC 200, conectado directamente a la salida del reactor. Las masas analizadas fueron las siguientes: 2 para el H₂; 4 para el He portador; 16 para el CO, CH₃OH y CO₂; 17 para el H₂O y CH₃OH; 18 para el H₂O, y CH₃OH; 28 para el CO, CH₃OH y CO₂; 29, 31 y 32 para el CH₃OH y 44 para el CO₂. Antes de cada experiencia se calibraron los reactivos y los productos empleando patrones de concentración conocida.

Los catalizadores se pretrataron “in situ” antes de la reacción, como se indicó previamente en el Capítulo III. Una vez terminado el tratamiento la muestra se enfrió en helio hasta la temperatura de reacción. A continuación se hacía pasar la mezcla reactiva durante 20 minutos antes de analizar los gases de salida del reactor. Después del análisis de los efluentes se cambiaba el flujo de la mezcla reactiva por otro de He, y se variaba la temperatura de reacción; una vez estabilizada ésta, se volvía a cambiar el flujo a la mezcla reactiva, y se volvían a analizar los productos que salían del reactor después de 20 minutos. Este procedimiento se siguió durante todo el intervalo de temperaturas estudiado, alternando consecutivamente temperaturas ascendentes y descendentes.

La conversión obtenida en esta reacción se calculó mediante la ecuación (15):

$$C (\%) = \frac{[MeOH]_{entrada} - [MeOH]_{salida}}{[MeOH]_{entrada}} \times 100 \quad (15)$$

La actividad para la obtención de una especie concreta, r_x , se obtuvo a partir de la ecuación general (16):

$$r_x (\mu\text{mol/g s}) = \frac{(\text{especie}_x)_{\text{salida}} \times \text{Factor de conversión} / 100}{\text{peso del catalizador}} \quad (16)$$

El Factor de conversión se obtuvo mediante la ecuación (17):

$$\text{Factor de conversión} = 60 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22400 \text{ cm}^3} \times \frac{10^6 \mu\text{mol}}{1 \text{ mol}} \times \frac{273 \text{ K}}{383 \text{ K}} \quad (17)$$

Igualmente se obtuvieron valores de actividad específica o TOF, ecuación (18), para la descomposición de metanol a partir de los datos obtenidos de la actividad y del número de átomos de Pt superficiales, que se calcularon a partir de la cantidad de hidrógeno quimisorbido.

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{\text{MeOH}}}{2Q_T} \quad (18)$$

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentarán y discutirán de un modo global los resultados obtenidos para los catalizadores preparados a partir de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ con los diversos tratamientos empleados.

Con objeto de comprobar si el carbón utilizado como soporte, o el reactor, tenían alguna influencia sobre la descomposición de metanol, se realizaron ensayos en blanco en las mismas condiciones experimentales que se emplearon para los catalizadores. En

ningún caso se produjo la descomposición de metanol, de modo que la actividad que posteriormente se comente solo se deberá al catalizador.

Para todos los catalizadores estudiados los únicos productos obtenidos fueron CO e H₂, con una relación molar H₂/CO de 2/1, por lo que se puede descartar el que se den las reacciones secundarias (7) a (13) señaladas anteriormente.

Igualmente, al obtenerse los productos indicados, CO e H₂, el mecanismo de la reacción transcurre permaneciendo intacto el enlace C-O. No se observó la ruptura del mismo porque en ningún caso se detectó la presencia de H₂O, CH₄ ni de fragmentos carbonosos.

En la Figura 4.1 se representa, a título de ejemplo, la variación de las actividades para la formación de H₂ y CO en función de la temperatura de reacción con el catalizador B-PtAc tratado en H₂(400 °C-12h). Como puede verse en dicha Figura la velocidad de formación de H₂ y CO aumenta rápidamente con la temperatura. La relación molar H₂/CO = 2/1 se mantiene prácticamente para todos los catalizadores en todo el intervalo de temperaturas empleado. Las representaciones similares para el resto de catalizadores se encuentran en el Apéndice C al final de este Capítulo, Figuras IV.1 a IV.3.

Para comparar los resultados obtenidos, en la Figura 4.2 se representa la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los cuatro catalizadores estudiados. Se observa que la conversión aumenta con la temperatura y que depende del pretratamiento al que se ha sometido el catalizador.

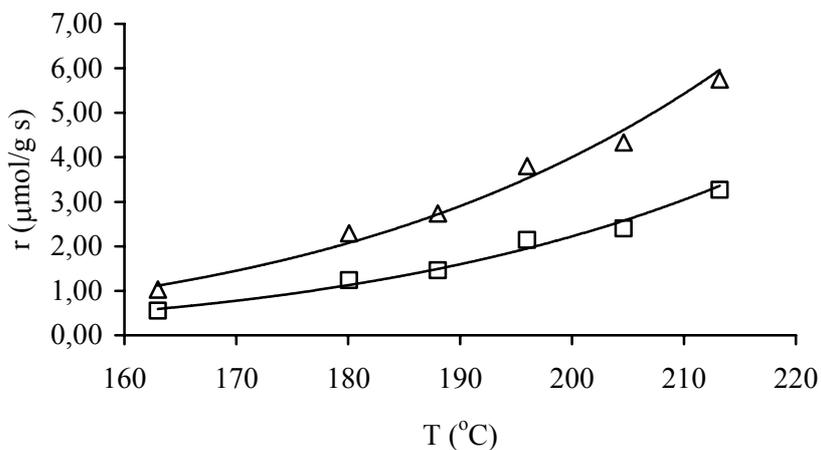


Figura 4.1.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-PtAc/H₂(400 °C-12h).

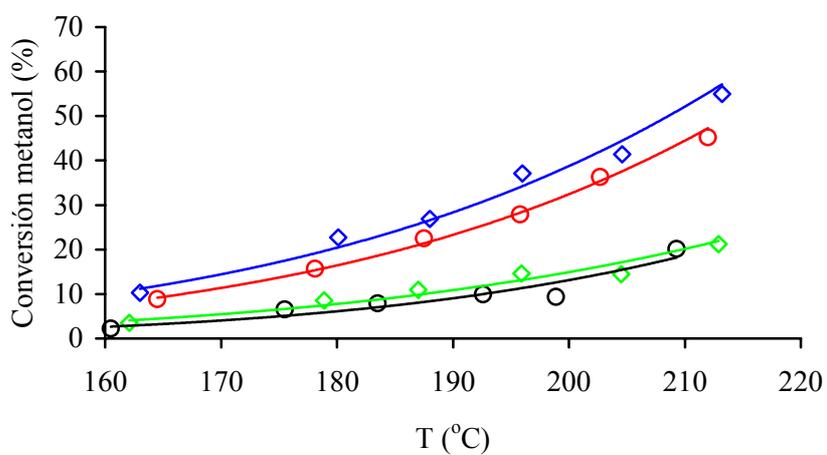


Figura 4.2.- Evolución de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores: (\diamond)B-PtAc/H₂(400 °C-12h), (\circ)B-PtN/He(400 °C-1h) -H₂(400 °C-11h), (\diamond)B-PtAc/He(400 °C-12h) y (\circ)B-PtN/He(400 °C-12h).

A la temperatura de 160 °C hay actividad para la descomposición de metanol y se observa que, para el catalizador B-PtAc tratado en H₂, se descompone el 40% de metanol a la temperatura de reacción de 200 °C. Este catalizador es el más activo y el de mayor tamaño de partícula. Así mismo, se puede observar que los valores menores para la conversión de metanol corresponden a los dos catalizadores tratados en He: es decir, los de menor tamaño de partícula.

Si se pretende comparar estos resultados con otros trabajos sobre catalizadores de platino en la descomposición de metanol, previamente se ha de comentar que la bibliografía existente es escasa y solo en un caso se han encontrado datos publicados de catalizadores de platino soportados sobre carbones activados. Los datos más relevantes acerca de la bibliografía encontrada para catalizadores de platino soportados sobre diamante oxidado, γ -Al₂O₃, ZrO₂, MgO, SiO₂/Al₂O₃, CaO, CeO₂ y CeO₂/Al₂O₃ se recogen en la Introducción de este Capítulo. Para algunos catalizadores Pt/Al₂O₃ estudiados que tenían un contenido metálico del 2; 5 y 9%²⁴ se descompuso el 40% de metanol a la temperatura de 320 °C, mientras que para catalizadores al 5% en Pt y soportados sobre CeO₂-Al₂O₃, el 40% de metanol se descompuso a la temperatura de 270 °C. Si el contenido en Pt para este último sistema catalítico se aumenta al 9%, la temperatura requerida para el 40% de descomposición de metanol era de 255 °C.

En otros sistemas estudiados²², Pt/CeO₂, Pt/ γ Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/SiO₂/Al₂O₃, Pt/CaO y Pt/MgO, solo en los dos primeros casos se logra la descomposición del 50% de metanol a una temperatura inferior a la encontrada por nosotros para el catalizador B-PtAc tratado en H₂.

En el caso del catalizador Pt/C³⁰, se consiguió el 37% de conversión de metanol a 250 °C, mientras que, para todos los catalizadores aquí estudiados esa conversión se consigue a temperaturas inferiores.

La energía de activación para la conversión de metanol en el intervalo de temperaturas estudiado se ha obtenido mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius. Las representaciones de Arrhenius para dos de los catalizadores estudiados, B-PtAc tratado en H₂(400 °C-12h) y B-PtN tratado en He(400 °C-1h) -H₂(400 °C-11h), se encuentran en la Figura 4.3.

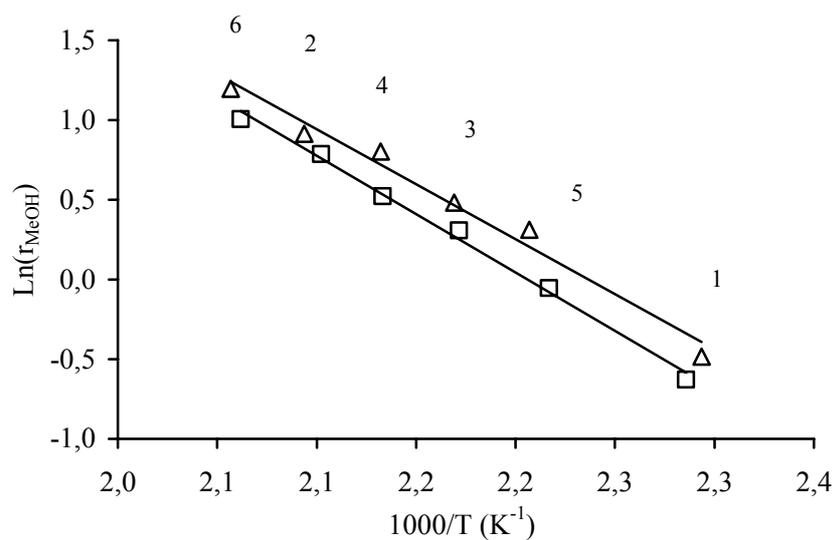


Figura 4.3.- Representación de Arrhenius para la conversión de metanol sobre los catalizadores (Δ)B-PtAc/H₂(400 °C-12h) y (\square)B-PtN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

En esta Figura cada punto experimental lleva asociado un número que indica el orden cronológico en el que se obtuvo. Se puede destacar el buen acuerdo que existe entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, siguiendo el método experimental comentado anteriormente. Esto pone de manifiesto que no se produce desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad en el intervalo de temperaturas estudiado. Los valores de energía de activación obtenidos varían entre $57,3 \pm 4,0$ y $60,9 \pm 2,2$ kJ/mol, dependiendo del catalizador.

Para determinar el efecto del tamaño de partícula metálica sobre la actividad catalítica suele estudiarse la variación del TOF (actividad específica) con el tamaño de partícula^{28,32-34}. Así, en la Figura 4.4 se representan los valores de TOF para la descomposición de metanol en función del tamaño medio de partícula obtenido mediante quimisorción de H₂, observándose un aumento del TOF a medida que aumenta el tamaño de partícula metálica en el intervalo de tamaños estudiado. Esta tendencia se observa para las distintas temperaturas de reacción representadas (160, 190 y 210 °C). Estos resultados indican que la reacción de descomposición de metanol sobre los catalizadores de platino estudiados presentan una sensibilidad “antipatética” a la estructura, o efecto negativo del tamaño de partícula³⁵. Además, debido a la buena relación lineal encontrada, se sugiere que los valores de actividad fueron independientes del contenido metálico superficial, Pt_{XPS}, el cual varió entre 1,21 y 10,54% (ver Tablas 3.8 y 3.9 del Capítulo anterior). Este resultado indica que no hay restricción en la accesibilidad del reactivo a las partículas de platino, o lo que es igual que decir que, aparentemente, no existen impedimentos debido a la porosidad del sistema.

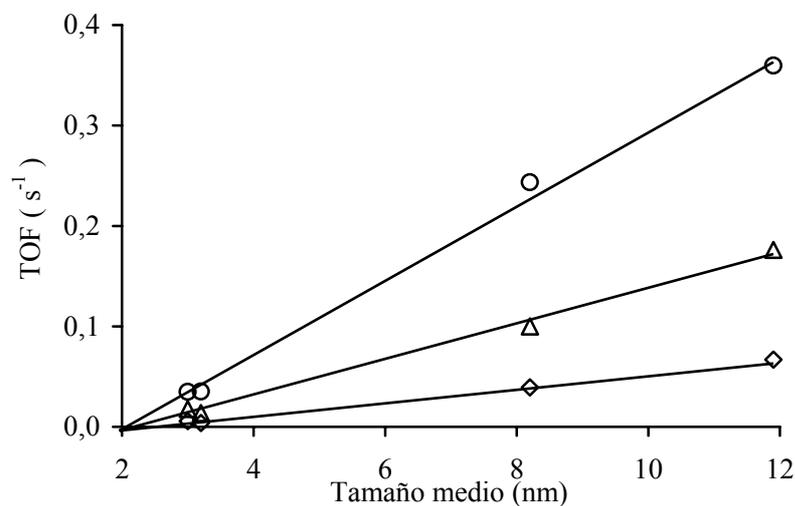


Figura 4.4.- Variación del TOF con el tamaño medio de las partículas de platino a distintas temperaturas de reacción; (◇)160 °C, (Δ)190 °C y (○)210 °C.

En catalizadores de Pd soportados sobre CeO_2 ³⁶ se observó que la actividad para la descomposición de metanol mostraba el mismo comportamiento con respecto al tamaño de partícula. Este hecho se achacó a la supresión de la descomposición de metanol por la presencia de CO ³⁷, el cual se adsorbía en mayores cantidades sobre catalizadores con menor tamaño de partícula.

Para comprobar si este hecho sucedía en los catalizadores de platino aquí presentados, se estudió el efecto de la quimisorción de CO sobre la actividad en dos de los catalizadores, B-PtN tratado en He(400 °C-12h) y B-PtAc tratado en H_2 (400 °C-12h). Estos catalizadores se eligieron porque presentaban valores extremos para la

quimisorción de CO a 25 °C (Tabla 3.3 del Capítulo anterior). Para ello, un flujo de CO/He, que contenía un 0,5% en volumen de CO, se pasó a través del catalizador pretratado durante 30 minutos a la temperatura de reacción de 200 °C. Tras ese proceso, el flujo se cambió a He para limpiar la superficie del catalizador y las líneas de conducción y, posteriormente, se cambió a la mezcla reactiva CH₃OH/He.

Las actividades obtenidas bajo esas condiciones fueron las mismas que las obtenidas sin pasar previamente la mezcla CO/He. De acuerdo con estos resultados, el CO que se produce en la descomposición de metanol no envenena la superficie del Pt. Por lo tanto, los cambios en TOF con el tamaño de partícula estarán relacionados con las variaciones en la estructura superficial de las partículas, que suceden cuando cambia su tamaño. De modo que, por los resultados encontrados, puede afirmarse que la reacción de descomposición de metanol sobre los catalizadores de platino estudiados es sensible a la estructura.

4.4.- CONCLUSIONES

Los catalizadores de platino soportados sobre el carbón activado son activos en la reacción de descomposición de metanol a temperaturas bajas, observándose actividad a 160 °C, la cual es inferior a la encontrada con otros catalizadores de platino descritos en la bibliografía. La actividad de los catalizadores aumenta con el tamaño de partícula, observándose un aumento lineal del TOF con el tamaño de partícula en el intervalo de tamaños estudiado. Este aumento indica que la reacción presenta una sensibilidad “antipatética” a la estructura metálica del platino.

En la reacción se produce selectivamente H₂ y CO con una relación molar H₂/CO de 2/1 no detectándose ningún otro producto por lo que solo sucede la descomposición de metanol, descartando otras reacciones susceptibles de ocurrir como la deshidratación o la deshidrogenación de metanol. También se ha comprobado que los catalizadores no se desactivan con el tiempo pasado en reacción en el intervalo de temperaturas estudiado. Por último, el CO que se genera en la reacción no envenena los catalizadores.

4.5.- BIBLIOGRAFÍA

1. D. W. McKee, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2200, (1968).
2. J. Yasumori, T. Nakamura y E. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1372, (1967).
3. N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa y N. Takezawa, *Appl. Catal. A*, **125**, 145, (1995).
4. N. Takezawa y N. Iwasa, *Catal. Today*, **36**, 45, (1997).
5. H. Niyama, S. Tamai, J. S. Kim y E. Echigoya, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **24**, 322, (1981).
6. X. Wu, M. G. Abraha y R. G. Anthony, *Appl. Catal. A*, **260**, 63, (2004).
7. K. D. Rendulic y B. A. Sexton, *J. Catal.*, **78**, 126, (1982).
8. B. A. Sexton, K. D. Rendulic y A. E. Hughes, *Surf. Sci.*, **121**, 181, (1982).
9. D. H. Ehlers, A. P. Spitzer y H. Lüth, *Surf. Sci.*, **160**, 57, (1985).
10. D. H. Ehlers, A. P. Spitzer y H. Lüth, *Surf. Sci.*, **191**, 466, (1987).
11. R. J. Levis, J. Zhicheng, N. Winograd, S. Akhter y J. M. White, *Catal. Lett.*, **1**, 385, (1988).
12. K. D. Gibson y L. H. Dubois, *Surf. Sci.*, **233**, 59, (1990).
13. M. P. Zummallen y L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **161**, 230, (1996).
14. G. A. Attard, K. Chibane, H. D. Ebert y R. Parson, *Surf. Sci.*, **224**, 311, (1989).
15. J. Wang y R. I. Masel, *J. Catal.*, **126**, 519, (1990).
16. J. Wang y R. I. Masel, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **A9**, 1879, (1991).
17. J. Wang y R. I. Masel, *Surf. Sci.*, **243**, 199, (1991).

18. N. Kizhakevariam y E. M. Stuve, *Surf. Interface Anal.*, **286**, 246, (1993).
19. B. A. Sexton, *Surf. Sci.*, **102**, 271, (1981).
20. J. Wang y R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5850, (1991).
21. K. Nakagawa, T. Hashida, C. Kajita, N. O. Ikenaga, T. Kobayashi, M. Nishitani-Gamo, T. Suzuki y T. Ando, *Catal. Lett.*, **80**, 161, (2002).
22. S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura y N. Tsuda, *Catal. Today*, **50**, 369, (1999).
23. Y. Matsumura, M. Okumura, Y. Usami; K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo y M. Haruta, *Catal. Lett.*, **44**, 189, (1997).
24. J. C. Brown y E. Gulari, *Catal. Communications*, **5**, 431, (2004).
25. S. Imamura, T. Yamashita, R. Hamada, Y. Saito, Y. Nakao, N. Tsuda y C. Kaito, *J. Mol. Catal. A*, **129**, 249, (1998).
26. W. H. Cheng, C. Y. Shiau, T. H. Liu, H. L. Tung, H. H. Chen, J. F. Lu y C. C. Hsu, *Appl. Catal. B*, **18**, 63, (1998).
27. Y. Matsumura, N. Tode, T. Yazawa y M. Haruta, *J. Mol. Catal. A*, **99**, 183, (1995).
28. M. P. Kapoor, A. Raj y Y. Matsumura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 565, (2001).
29. Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa y K. Murata, *Appl. Catal. A*, **210**, 301, (2002).
30. S. I. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige y K. Kunimori, *Catal. Communications*, **4**, 499, (2003).
31. N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa, K. Sakata, N. Takezawa, *Catal. Lett.*, **54**, 119, (1998).
32. M. Che y C. O. Bennet, *Adv. Catal.*, **36**, 55, (1989).
33. Y. Saitoh, S. Ohtsu, Y. Makie, T. Okada, K. Satoh, N. Tsuruta y Y. Terunuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 108, (1990).

34. Y. Matsumura, K. Kuroaka, T. Yazawa y M. Haruta, *Catal. Today*, **45**, 191, (1998).
35. M. Che y C. O. Bennet, *Adv. Catal.*, **36**, 55, (1989).
36. W. J. Shen y Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1519, (2000).
37. N. Fukuhara, S. Sekiguchi, H. Mutoh y T. Igarashi, *Kagakukougakkai Ronbunshuu*, **21**, 1002, (1995).

APÉNDICE C

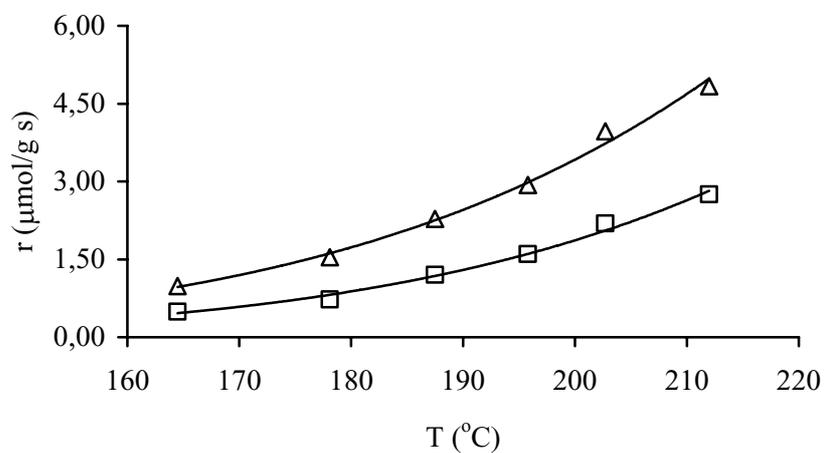


Figura IV.1.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-PtN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

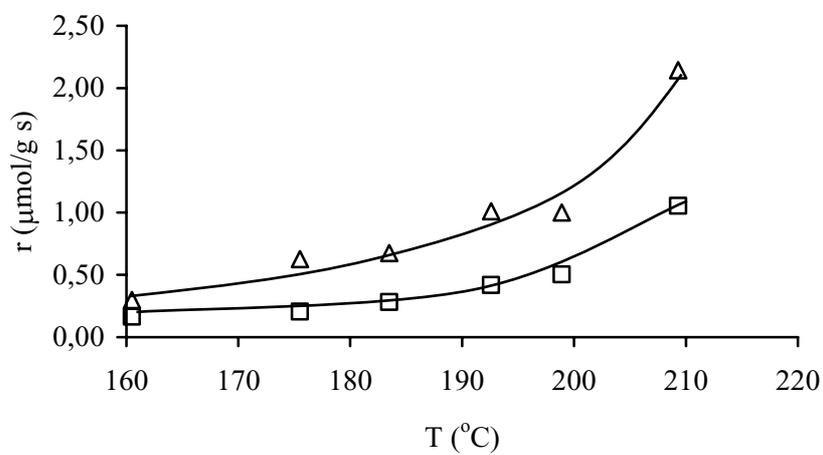


Figura IV.2.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-PtN/He(400 °C-12h).

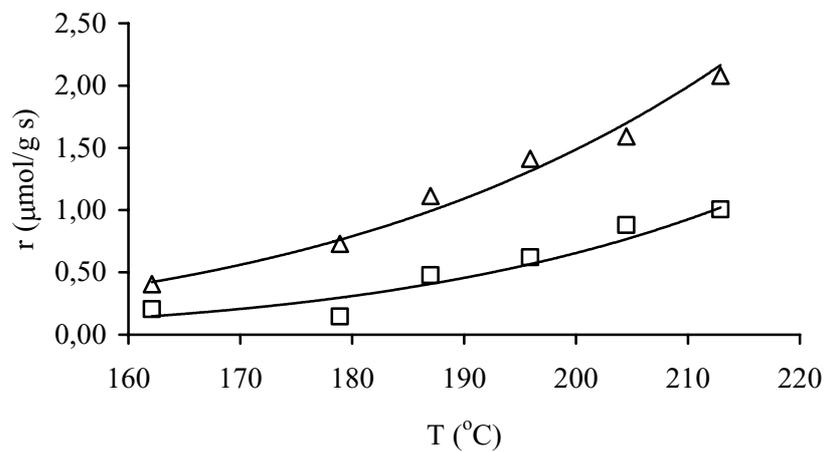


Figura IV.3.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ) H_2 y (\square) CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-PtAc/He(400 $^{\circ}\text{C}$ -12h).

CAPÍTULO V

Descomposición de metanol en condiciones oxidantes

5.1.- INTRODUCCIÓN

La importancia de la reacción de oxidación parcial de metanol, así como los sistemas catalíticos activos para la misma, que están descritos en bibliografía ya, se comentaron en el Capítulo I. Esta reacción no suele darse de forma aislada sino que participan distintas reacciones en el transcurso de la misma, según se van formando los diversos productos. Así pues, hemos de tener en cuenta que uno de los aspectos importantes acerca de la oxidación parcial de metanol es la variedad de reacciones que pueden ocurrir simultáneamente, que son las expuestas en las ecuaciones (1) a (8):



La reacción expresada en la ecuación (1) es la oxidación parcial. La reacción (2) es la oxidación total. La reacción (3) es la, ya estudiada, descomposición. La reacción (4) es el reformado con vapor de agua. La reacción (5) es el desplazamiento del gas de agua.

La reacción (6) es la metanación y las reacciones (7) y (8) son las oxidaciones de CO e H₂, respectivamente.

La reacción de oxidación parcial de metanol, ecuación (1), principalmente se ha estudiado en sistemas catalíticos basados en el Cu, como Cu/ZnO¹⁻⁷, Cu/ZnO/Al₂O₃⁸⁻¹², Cu/Cr/M (M= Fe, Zn, Ce)¹³, Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃¹⁴ y en Cu policristalino¹⁵. También se han realizado estudios con catalizadores basados en Pd¹⁶⁻¹⁸, como en los sistemas Pd/Al₂O₃¹⁹, Pd/ZnO^{5,7,11,20,21}, Pd/ZrO₂⁷ y en menor grado en otros metales de transición como Rh^{17,22,23} y Pt^{22,24,25}. Igualmente se ha encontrado algún estudio para sistemas ITO/Al₂O₃²⁶ (óxidos de indio y estaño/Al₂O₃).

Esta reacción es también una excelente prueba para detectar la naturaleza superficial de los sitios activos existentes en un óxido usado como catalizador. Con este fin se realizó un estudio sobre aerogeles de Fe₂O₃ soportados sobre SiO₂ o MoO₃²⁷. De forma similar se han probado las propiedades ácidas de los sistemas HPMo/T y NiPMo/T y CoPMo/T²⁸. También se ha empleado esta reacción para probar la reactividad de los sitios redox superficiales del óxido de vanadio²⁹.

La reacción de reformado con vapor de agua, ecuación (4), se lleva a cabo generalmente en el intervalo de temperaturas entre 250 y 300 °C. Las diferencias con respecto a la oxidación son que es una reacción endotérmica y que produce una relación H₂/CO₂ más favorable. Los catalizadores que han sido extensamente estudiados en esta reacción son los basados en Cu/ZnO y otros sistemas catalíticos basados en el Cu^{3,8,14,30-56}. El Ni también es activo para esta reacción^{57,58}. En general, los metales de los grupos 8-10 tienen una pobre selectividad para el reformado de metanol⁵⁹⁻⁶¹, produciendo principalmente los productos de descomposición; CO e H₂. Sin embargo, el cobre posee

una selectividad muy alta⁶²⁻⁶⁵. Aparte de esta tendencia general, el comportamiento de las aleaciones PdZn y PtZn es cercano al de los catalizadores convencionales Cu/ZnO para el reformado de metanol y para su deshidrogenación. Así pues, se observa que la actividad catalítica de estas aleaciones es diferente de la que posee el Pd⁰ o el Pt⁰. De este modo podemos afirmar que la reacción sucede con gran selectividad para los catalizadores Pd/ZnO y Pt/ZnO, debido a la formación de las citadas aleaciones PdZn y PtZn^{61,66-74}. También sucede este comportamiento en los sistemas Pd/Ga₂O₃, Pd/In₂O₃, Pt/In₂O₃ y Pt-Zn/C^{70,75}.

Finalmente, también se ha de señalar que se ha estudiado la reacción de reformado de metanol en fase líquida con los catalizadores Pt-Ru/SiO₂⁷⁶ y Pt/Al₂O₃⁷⁷.

En lo que respecta a la reacción de oxidación total de metanol, expresada en la ecuación (2), podemos citar varios ejemplos de catalizadores de platino activos para la reacción, como los sistemas Pt/Al₂O₃ y Pt/zeolita^{78,79}.

La reacción de desplazamiento del gas de agua, ecuación (5), se ha estudiado en metales del grupo del platino soportado sobre óxido de cerio, observándose que este último promueve la reacción⁸⁰⁻⁸⁶.

La reacción de oxidación de CO, ecuación (7), generalmente se emplea para eliminar el CO obtenido en la oxidación parcial y descomposición de metanol, ya que éste es un veneno para los catalizadores de las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones. En este caso se utilizan catalizadores que son capaces de oxidar preferencialmente el CO en presencia de H₂. El primer trabajo general acerca de la oxidación preferencial se publicó en 1993⁸⁷ probando distintos metales nobles como Ru,

Rh, Pt y Pd sobre alúmina y otros catalizadores de oxidación como Co/Cu, Ni/Co/Fe, Ag, Cr, Fe y Mn. El metal más estudiado para esta reacción ha sido el Pt⁸⁸⁻¹⁰², pero también se ha observado que el Au¹⁰³⁻¹¹⁴ y el Pd¹¹⁵⁻¹¹⁸ son aptos para la reacción. Otras formulaciones catalíticas probadas han sido aleaciones de Pt-Sn, Ru y Pt^{119,120}, Ru y Rh¹²¹ y sistemas del tipo Pd/Al₂O₃¹⁹ y Pd/CeO₂-TiO₂¹²².

Como ha quedado esbozado anteriormente, la reacción de oxidación parcial de metanol ha sido poco estudiada en platino. Además, según la bibliografía consultada, la oxidación de metanol generalmente se limita a estudios de desorción a temperatura programada, a baja temperatura, de metanol adsorbido sobre superficies de Pt o Pd precubiertas de oxígeno^{24,123,124}. Así pues, por ejemplo, se ha estudiado la reacción sobre la superficie (1x1)Pt(100), donde se observa que el oxígeno preadsorbido altera el mecanismo de reacción y facilita la oxidación de los intermedios superficiales de la reacción a H₂O y CO₂.

De otros datos encontrados en la bibliografía se pueden obtener algunas conclusiones, así, por ejemplo, uno de los estudios²² versa sobre la oxidación de metanol sobre Pt policristalino, empleando en la reacción distintas relaciones metanol/O₂, en el intervalo de temperaturas entre 330 y 1330 °C. En éste se observa que, cuando existe exceso de metanol, los productos obtenidos son CO e H₂, como cabría esperar, mientras que si se realiza la reacción con exceso de oxígeno se favorece la formación de H₂O y CO₂. Cuando se introducen partes iguales de oxígeno y metanol los productos mayoritarios son H₂O y CO, cuando los que se esperarían son CO₂, H₂O y H₂. En lo que respecta al primer caso expuesto incluso pequeñas dosis de oxígeno pueden disminuir sustancialmente la temperatura de conversión de metanol. Este hecho se atribuye a la recombinación de oxígeno superficial con carbón que se encuentra adsorbido sobre la

superficie del catalizador (proveniente de la ruta minoritaria de la descomposición del metanol que procede vía ruptura del enlace C-O).

La reacción también ha sido estudiada en sistemas metálicos soportados, como en el caso en que se estudia la oxidación parcial de metanol, para tiempos de contacto de milisegundos, sobre monolitos de α -alúmina cubiertos de Pt y Rh²⁵. Para el caso del platino la conversión de metanol fue del 100% para relaciones O₂/metanol de 0,4. Si ésta era de 0,3, la conversión de metanol fue del 80% y si era 0,2, del 50%. Por lo que al disminuir la relación O₂/metanol se observa que la conversión de metanol disminuye, aumentando la selectividad para el H₂. En todos los casos el consumo de oxígeno fue del 100% y se observó que ocurrían otras reacciones a parte de la oxidación, como la descomposición de metanol (ya que los metales nobles son activos para esta reacción). Igualmente, la reacción de desplazamiento del gas de agua ocurría cuando la temperatura caía por debajo de los 750 °C, conllevando un aumento en la selectividad para el CO₂ para relaciones O₂/metanol por debajo de 0,3. Finalmente, si se comparan los resultados del Pt y Rh se observan que son muy similares, por lo que se deduce que son los equilibrios termodinámicos y no las propiedades catalíticas quienes determinan la composición de productos.

En este Capítulo se estudiará la descomposición de metanol en atmósfera oxidante con los catalizadores de Pt estudiados en el Capítulo III. Los resultados obtenidos también se compararán con aquellos obtenidos en atmósfera inerte y que se recogen en el Capítulo IV.

5.2.- EXPERIMENTAL

El sistema y método experimental seguido para estudiar la oxidación parcial fue similar al descrito en el Capítulo IV. En este caso, se utilizó una corriente de helio junto con uno de estos dos flujos de O₂: 1,15 cm³/min o 0,5 cm³/min. Esta corriente se saturó con metanol a 0 °C. El flujo total fue de 60 cm³/min y la concentración de metanol fue de 3,8% en volumen. Con estos dos flujos de O₂ se establecieron dos relaciones molares

$$\frac{O_2}{MeOH} = 0,5 \text{ y } \frac{O_2}{MeOH} = 0,2 .$$

Igualmente, el análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante espectrometría de masas, donde se analizaron los picos correspondientes a las masas 2, 12, 16, 17, 18, 22, 29, 31, 32 y 44, correspondientes a los productos H₂, O₂, H₂O, CO, CO₂ y CH₃OH. También se analizaron las masas correspondientes al formaldehído y al éter dimetílico (masas 46 y 60).

Los catalizadores se pretrataron “in situ”, como se señaló en el Capítulo III y posteriormente se siguió la misma metodología indicada en el Capítulo IV.

La conversión obtenida para el metanol y la actividad para la obtención de una especie concreta se calcularon de idéntica manera que en el Capítulo IV.

Las selectividades hacia el hidrógeno, SH₂ (%) y SH₂O(%), y hacia el carbono, SCO (%) y SCO₂(%), se obtuvieron a partir de las ecuaciones (9-12):

$$SH_2(\%) = \frac{r_{H_2}}{(r_{H_2} + r_{H_2O})} \times 100 \quad (9)$$

$$r_{H_2O}(\%) = \frac{r_{H_2O}}{(r_{H_2} + r_{H_2O})} \times 100 \quad (10)$$

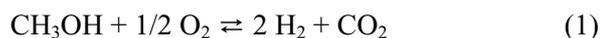
$$r_{CO}(\%) = \frac{r_{CO}}{(r_{CO} + r_{CO_2})} \times 100 \quad (11)$$

$$r_{CO_2}(\%) = \frac{r_{CO_2}}{(r_{CO} + r_{CO_2})} \times 100 \quad (12)$$

Donde r_{H_2} , r_{H_2O} , r_{CO} y r_{CO_2} son las actividades para la formación de los distintos productos indicados.

5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de descomposición de metanol en atmósfera oxidante se estudió en primer lugar con una relación $O_2/MeOH = 0,5$, la cual es la que corresponde a la estequiometría de la reacción de oxidación parcial, ecuación (1):



Con objeto de comprobar si se producía algún tipo de reacción en fase homogénea o bien catalizada por el soporte, se realizaron ensayos en blanco en las mismas condiciones experimentales que las usadas con los catalizadores. Los resultados obtenidos indican que no se produce ninguna reacción ni en fase homogénea ni catalizada por el soporte.

Los catalizadores estudiados con la relación $O_2/MeOH = 0,5$ fueron el B-PtN y B-PtAc, tratados en He(400 °C-12 h). Los únicos productos obtenidos fueron H_2 , CO ,

CO₂ y H₂O. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 5.1 para ambos catalizadores. Al aumentar la temperatura de reacción incrementa la conversión de metanol y las selectividades para la producción de H₂ y CO₂, disminuyendo la selectividad para la formación de CO e H₂O.

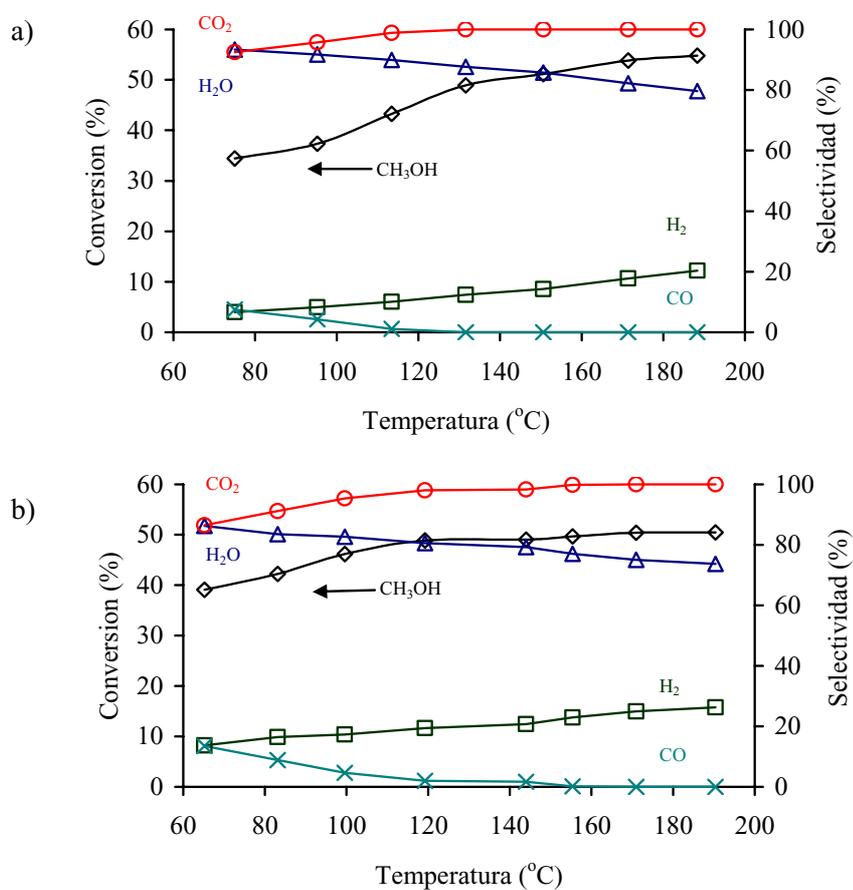
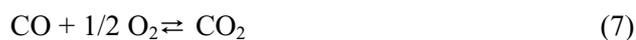
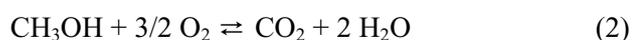


Figura 5.1.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para los catalizadores: a) B-PtN/He(400 °C-12h) y b) B-PtAc/He(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH=0,5.

Una de las complicaciones más importantes de la reacción de oxidación parcial de metanol catalizada es la variedad de reacciones que pueden ocurrir simultáneamente, entre las que fundamentalmente hay que incluir la oxidación parcial, reacción (1), la oxidación total (2), descomposición (3), reformado con vapor de agua (4), desplazamiento del gas de agua (5), oxidación de CO (7) y oxidación de H₂ (8).



Los resultados obtenidos con la relación O₂/MeOH = 0,5 indican que se da en una gran extensión la reacción de oxidación total (2) debido a la alta selectividad para H₂O y CO₂, así como la oxidación de CO e H₂ los cuales se obtendrían vía descomposición de metanol (3). Al aumentar la temperatura de reacción se produce un incremento en SH₂ y SCO₂ y una disminución en SH₂O y SCO, lo que podría deberse a un incremento en la extensión en que se produce la reacción de desplazamiento del gas de agua (5). El incremento en SH₂ y SCO₂ y la disminución en SH₂O al aumentar la temperatura también podría explicarse mediante la reacción (4).

Debido al predominio de la reacción de oxidación total (2) sobre otras reacciones que producen H_2 la reacción se llevó a cabo con una relación $O_2/MeOH$ igual a 0,2. En este caso los productos obtenidos fueron también H_2 , CO , CO_2 y H_2O .

Con objeto de estudiar si en las condiciones de reacción seleccionadas la actividad de los catalizadores era estable con el tiempo de reacción, se realizaron distintos experimentos a temperatura constante hasta un máximo de 14 horas. A título de ejemplo, en la Figura 5.2 se representan las actividades para la formación de H_2 , CO , CO_2 y H_2O en función del tiempo de reacción para el catalizador B-PtN tratado en He(400 °C-12 h) a la temperatura de reacción de 210 °C. Como puede observarse en dicha Figura el catalizador no se desactiva durante el transcurso del experimento.

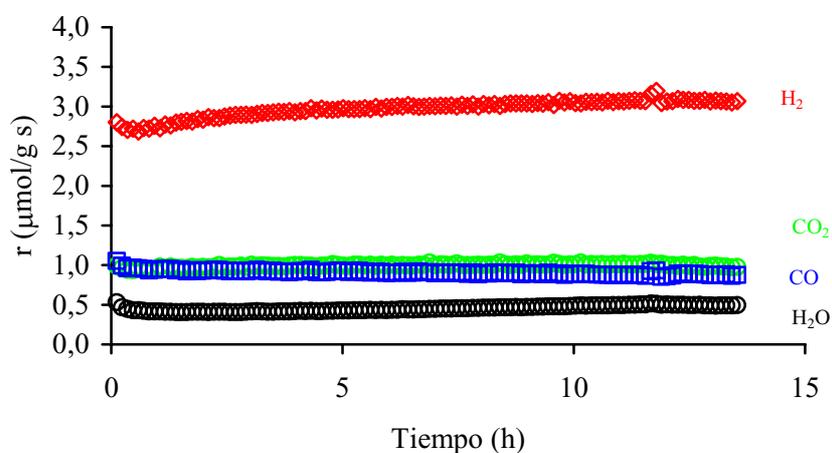


Figura 5.2.- Evolución de la actividad para la formación de CO , CO_2 , H_2 y H_2O en función del tiempo de reacción para el catalizador B-PtN/He(400 °C-12h). Relación molar $O_2/MeOH=0,2$.

La comparación de los resultados obtenidos para las dos relaciones O₂/MeOH usadas se recogen en la Tabla 5.1 para el catalizador B-PtN tratado en He(400 °C-12 h) a dos temperaturas de reacción. Estos resultados indican que al disminuir la relación O₂/MeOH disminuye la conversión de metanol aunque se produce un incremento en SH₂.

Tabla 5.1.- Comparación de los resultados obtenidos para el catalizador B-PtN tratado en He(400 °C-12h) para ambas relaciones O₂/MeOH.

	O ₂ /MeOH	Conversión MeOH (%)	SH ₂ (%)	SH ₂ O (%)	SCO (%)	SCO ₂ (%)
T ^a =150 °C	0,5	51	14	86	0	100
	0,2	12	35	65	0	100
T ^a =190 °C	0,5	55	20	80	0	100
	0,2	19	65	35	17	83

El efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de metanol y las selectividades para el hidrógeno y el carbono se puede ver en la Figura 5.3 para el catalizador B-PtAc tratado en H₂(400 °C-12h). Los resultados obtenidos con el resto de los catalizadores se representan en las Figuras V.1 a V.3 del Apéndice D. Al incrementar la temperatura de reacción la conversión de metanol también incrementa con un aumento simultáneo de la selectividad al hidrógeno a expensas de la del agua. Sin embargo, al contrario de otros sistemas similares^{7,20} la selectividad al CO incrementa a expensas de la del CO₂. Esta tendencia de las selectividades sugiere que al aumentar la temperatura de reacción, el reformado con vapor de agua (4) y el desplazamiento del gas de agua (5) disminuyen su contribución a los productos obtenidos. Por el contrario, el incremento de SCO con la temperatura sugiere un incremento de la contribución de la reacción de descomposición (3) a los productos obtenidos.

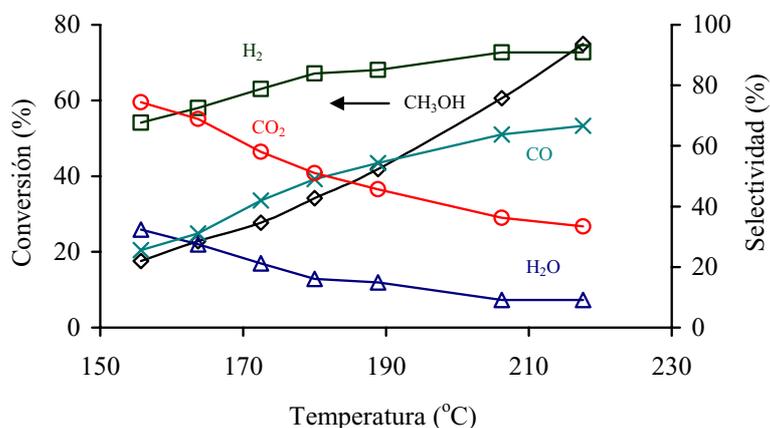


Figura 5.3.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para el catalizador B-PtAc/H₂(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH =0,2.

En la Tabla 5.2 se recoge la actividad de varios catalizadores a dos temperaturas de reacción seleccionadas en la descomposición de metanol en condiciones inertes (datos recogidos en el Capítulo IV) y en condiciones oxidantes. En ambas condiciones la concentración de metanol en el gas de alimentación fue la misma (3,8% en volumen).

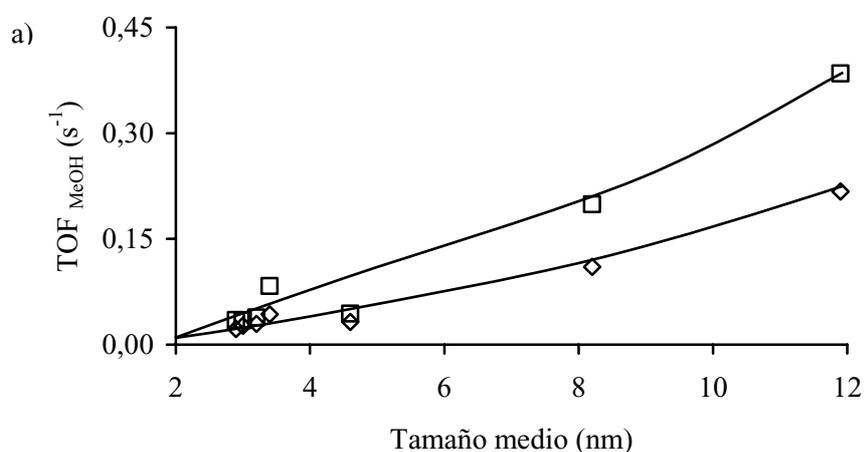
Los resultados obtenidos indican que, mientras r_{MeOH} y r_{H_2} aumentan en condiciones oxidantes, r_{CO} disminuye. Estos resultados son interesantes desde el punto de vista de usar esta reacción en condiciones oxidantes para alimentar pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones. Aunque la reducción en la actividad para producir CO no es lo suficientemente drástica y habría que reducir la concentración de CO a los niveles permitidos (1-300 ppm) mediante reacciones posteriores de desplazamiento del gas de agua (5) y oxidación selectiva o preferencial (7).

Tabla 5.2.- Comparación de la actividad de distintos catalizadores a las temperaturas de 180 y 205 °C en la descomposición de metanol en condiciones inertes y en condiciones oxidantes.

Catalizador/ Tratamiento	d (nm)	Condiciones	180 °C			205 °C		
			r _{MeOH} (μmol/g.s)	r _{H₂} (μmol/g.s)	r _{CO} (μmol/g.s)	r _{MeOH} (μmol/g.s)	r _{H₂} (μmol/g.s)	r _{CO} (μmol/g.s)
B-PtN/He	3,2	Inertes	0,45	0,66	0,25	0,94	1,89	0,94
		Oxidantes	1,01	1,23	0,06	1,33	1,94	0,47
B-PtN/He-H ₂	8,2	Inertes	1,03	1,69	0,83	2,32	4,18	2,33
		Oxidantes	1,50	2,25	0,54	2,71	4,62	1,63
B-PtAc/He	3,0	Inertes	0,52	0,73	0,40	0,87	1,59	0,88
		Oxidantes	0,99	1,16	0,20	1,27	1,87	0,53
B-PtAc/H ₂	11,9	Inertes	1,37	2,30	1,24	2,49	4,33	2,40
		Oxidantes	2,00	3,04	0,97	3,54	6,18	2,30

El incremento en r_{MeOH} en condiciones oxidantes se debería a la contribución de las oxidaciones (1) y (2) y a la descomposición (3). La disminución en r_{CO} podría deberse a las reacciones (5) y (7).

El efecto del tamaño medio de los cristales de Pt en la actividad de los catalizadores estudiados puede verse en la Figura 5.4. En ella se representa el TOF para la descomposición de metanol y formación de H_2 y CO en función del tamaño medio de los cristales de Pt a dos temperaturas de reacción seleccionadas, 180 y 205 °C. Los resultados representados en estas Figuras indican que, al igual que ocurría en la descomposición de metanol en condiciones inertes, en condiciones oxidantes el TOF incrementa con el tamaño medio de los cristales de Pt. Por tanto, el conjunto de las reacciones que se dan en condiciones oxidantes son sensibles al tamaño de partícula metálica, siendo esta sensibilidad “antipatética” a la estructura o, lo que es lo mismo, existe un efecto negativo del tamaño de partícula¹²⁵.



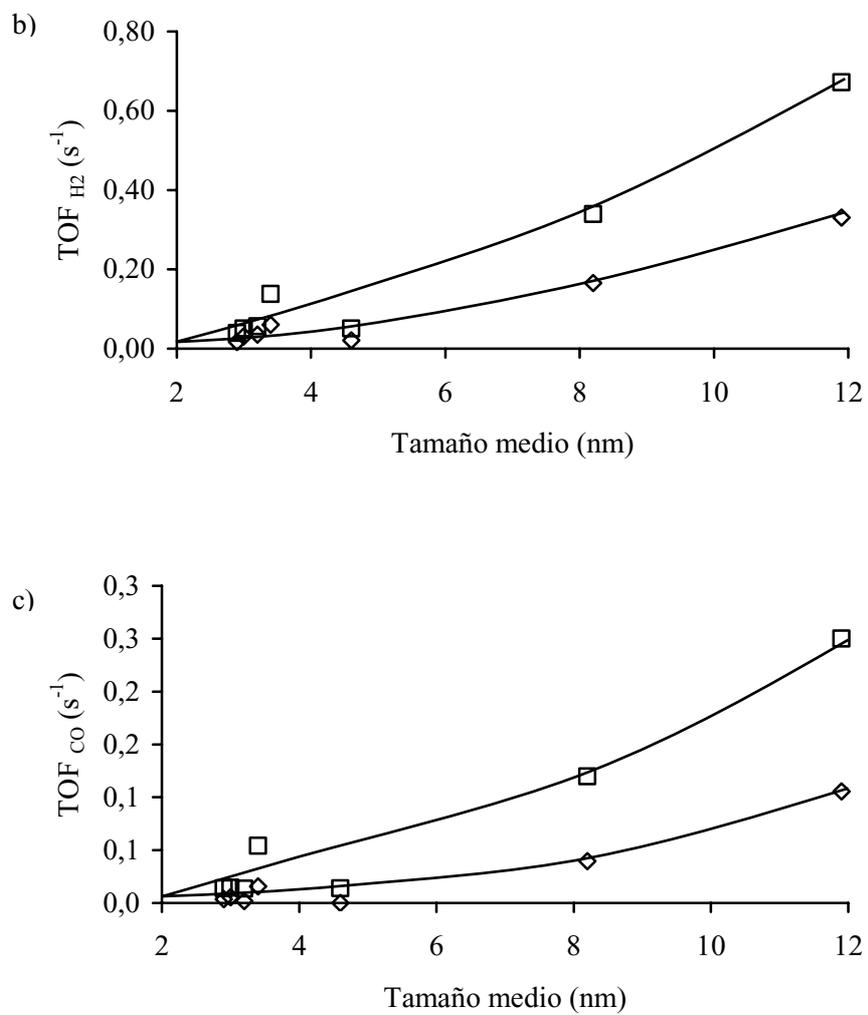


Figura 5.4.- Representación del TOF para la: a) descomposición de metanol, b) formación de H₂ y c) formación de CO en función del tamaño medio de partícula a (◇)180 y (□) 205 °C.

5.4.- CONCLUSIONES

La descomposición de metanol en condiciones oxidantes es más complicada que en condiciones inertes debido a la gran variedad de reacciones que pueden ocurrir simultáneamente. Al modificar la relación de entrada $O_2/MeOH$ se producen variaciones tanto en la conversión de metanol como en las selectividades. Así, una disminución en la anterior relación produce una disminución en la conversión de metanol y un incremento en la selectividad hacia el hidrógeno.

Cuando incrementa la temperatura de reacción, con una relación $O_2/MeOH = 0,2$, también incrementa la conversión de metanol y se produce un aumento en la selectividad al H_2 y al CO . Esto sugiere que disminuye la contribución de las reacciones de reformado con vapor de agua y de desplazamiento del gas de agua, e incrementa la contribución de la reacción de descomposición al aumentar la temperatura.

Al comparar los resultados obtenidos en condiciones inertes y en condiciones oxidantes se observa que, en estas últimas, se produce un incremento en las actividades para la conversión de metanol y para la obtención de H_2 , y una disminución en la actividad para la obtención de CO . Estos resultados son interesantes desde el punto de vista de usar esta reacción para la obtención de H_2 para, posteriormente, alimentar pilas de combustible.

Por último, el TOF para la descomposición de metanol y para la formación de H_2 y CO incrementa con el tamaño medio de las partículas de Pt. Esto indica que el conjunto de reacciones que se producen en la descomposición de metanol en condiciones oxidantes es sensible al tamaño medio de las partículas de Pt, dándose un efecto negativo del tamaño de partícula.

5.5.- BIBLIOGRAFÍA

1. T. J. Huang y S. W. Wang, *Appl. Catal. A*, **24**, 287, (1986).
2. T. J. Huang y S. L. Chren, *Appl. Catal. A*, **40**, 43, (1988).
3. R. Kumar, S. Ahmed y M. Yu, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem*, **38**, 1741, (1993).
4. K. R. Harikumar y C. N. R. Rao, *Catal. Lett.*, **47**, 265, (1997).
5. J. Agrell, K. Hasselbo, S. Järas y M. Boutonnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 1073, (2000).
6. J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S. G. Järas y M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, **211**, 239, (2001).
7. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **168**, 307, (2001).
8. L. Alejo, R. Lago, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **162**, 281, (1997).
9. S. Velu, K. Suzuki y T. Osaka, *Catal. Lett.*, **62**, 159, (1999).
10. S. Ellis, B. H. Sakakini, R. Torbati y K. C. Waugh, *Catal. Lett.*, **82**, 261, (2000).
11. J. L. G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 177, (2000).
12. R. M. Navarro, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **212**, 112, (2002).
13. Z. Wang, J. Xi, W. Wang y G. Lu, *J. Mol. Catal. A*, **191**, 123, (2003).
14. J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R. M. Navarro y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **219**, 389, (2003).
15. T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, A. Knop-Gericke y R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 3473, (2000).
16. N. Hartmann, F. Esch y R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **297**, 175, (1993).
17. H. Y. H. Chan, C. T. Williams, M. J. Weaver y C. G. Takoudis, *J. Catal.*, **174**, 191, (1998).
18. J. Hoffman, S. Schaueremann, V. Johánek, J. Hartmann y J. Libuda, *J. Catal.*, **213**, 176, (2003).
19. E. M. Cordi y J. L. Falconer, *J. Catal.*, **162**, 104, (1996).

20. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **179**, 150, (1998).
21. J. Agrell, G. Germani, S. G. Järas y M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, **242**, 233, (2003).
22. M. P. Zummallen y L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **161**, 230, (1996).
23. C. T. William, C. G. Takoudis y M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 406, (1998).
24. N. Kizhakevariam y E. M. Stuve, *Surf. Interface Anal.*, **286**, 246, (1993).
25. B. E. Traxel y K. L. Hohn, *Appl. Catal. A*, **244**, 129, (2003).
26. A. Kulprathipanja y J. L. Falconer, *Appl. Catal. A*, **261**, 77, (2004).
27. C. T. Wang y R. J. Willey, *J. Catal.*, **202**, 211, (2001).
28. M. L. Cubeiro, S. Damyanova y J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.*, **49**, 223, (1997).
29. G. Deo y I. E. Wachs, *J. Catal.*, **146**, 323, (1994).
30. V. Pour, J. Barton y A. Benda, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **40**, 2923, (1975).
31. J. Barton y V. Pour, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 3402, (1980).
32. H. Kobayashi, N. Takezawa y C. Minochi, *J. Catal.*, **69**, 487, (1981).
33. K. Takahashi, N. Takezawa y H. Kobayashi, *Appl. Catal. A*, **2**, 363, (1982).
34. E. Santacesaria y S. Carra, *Appl. Catal. A*, **5**, 345, (1983).
35. J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann y R. D. Weir, *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605, (1985).
36. C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright y N. W. Cant, *Appl. Catal. A*, **93**, 24, (1993).
37. C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright y N. W. Cant, *Appl. Catal. A*, **97**, 145, (1993).
38. J. C. Amphlett, K. A. Creber, J. M. Davis, R. F. Mann, B. A. Peppley y D. M. Stokes, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 131, (1994).
39. C. J. Jiang, D. L. Trimm y M. S. Wainwright, *Chem. Eng. Technol.*, **18**, 1, (1995).
40. J. C. Amphlett, K. A. Creber y R. F. Mann, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 673, (1996).

41. G. C. Shen, S. Fujita, S. Matsumoto y N. Takezawa., *J. Mol. Catal. A*, **124**, 123, (1997).
42. B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns y R. F. Mann, *Appl. Catal. A*, **179**, 21, (1999).
43. B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns y R. F. Mann, *Appl. Catal. A*, **179**, 31, (1999).
44. J. P. Breen y J. R. H. Ross, *Catal. Today*, **51**, 521, (1999).
45. J. P. Breen, F. C. Meunier y J. R. H. Ross, *Chem. Commun.*, **22**, 2247, (1999).
46. P. J De Wild y M. J. F. M. Verhaak, *Catal. Today*, **60**, 3, (2000).
47. B. Lindstrom y L. J. Petterson, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 923, (2001).
48. M. M. Gunter, T. Ressler, R. E. Jentoft y B. Bems, *J. Catal.*, **203**, 133, (2001).
49. J. P. Shen y C. Song, *Catal. Today*, **77**, 89, (2002).
50. J. Agrell, H. Birgersson y M. Boutonnet, *J. Power Sources*, **106**, 247, (2002).
51. X. Zhang y P. Shi, *J. Mol. Catal. A*, **194**, 99, (2003).
52. M. Schuessler, M. Portscher y U. Limbeck, *Catal. Today*, **79-80**, 511, (2003).
53. S. R. Segal, K. A. Carrado, C. L. Marshall y K. B. Anderson, *Appl. Catal. A*, **248**, 33, (2003).
54. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos y T. Ioannides, *Catal. Comm.*, **5**, 231, (2004).
55. P. H. Matter, D. J. Braden y U. S. Ozkan, *J. Catal.*, **223**, 340, (2004).
56. T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki y K. Takehira, *Appl. Catal. A*, **263**, 249, (2004).
57. H. Kobayashi, N. Takezawa y C. Minochi, *Preparation of Catalysts III*, 697, (1983).
58. M. A. Peña, J. P. Gomez y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **144**, 7, (1996).
59. K. Takahashi, H. Kobayashi y N. Takezawa, *Chem. Lett.*, **6**, 759, (1985).
60. K. Mizuno, Y. Yokohama y N. Wakejima, *Chem. Lett.*, 1969, (1986).

61. N. Iwasa, S. Kudo, H. Takahashi, S. Masuda y N. Takezawa, *Catal. Lett.*, **19**, 211, (1993).
62. H. Kobayashi, N. Takezawa. y C. Minochi, *Chem. Lett.*, 1347, (1976).
63. N. Takezawa, H. Kobayashi, A. Hirose, M. Shimokawabe y K. Takahashi, *Appl. Catal. A*, **4**, 127, (1982).
64. H. Agaras y G. Carrella, *Appl. Catal.A*, **45**, 53, (1988).
65. N. Takezawa y N. Iwasa, *Catal. Today*, **36**, 45, (1997).
66. N. Iwasa, O. Yamamoto, T. Akazawa, S. Ohyama y N. Takezawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1322, (1991).
67. N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa y N. Takezawa, *Appl. Catal. A*, **125**, 145, (1995).
68. N. Iwasa, T. Akazawa, S. Ohyama, K. Fujikawa y N. Takezawa, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 245, (1995).
69. N. Iwasa, S. Masuda y N. Takezawa, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **55**, 349, (1995).
70. N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa, K. Sakata y N. Takezawa, *Catal. Letters*, **54**, 119, (1998).
71. Y. H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova y Y. Wang, *Catal. Today*, **77**, 79, (2002).
72. N. Iwasa, T. Mayanagi, W. Nomura, M. Arai y N. Takezawa, *Appl. Catal. A*, **248**, 153, (2003).
73. C. Cao, G. Xia, J. Holladay, E. Jones y Y. Wang, *Appl. Catal. A*, **262**, 19, (2004).
74. Y. Suwa, S. I. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige y K. Kunimori, *Appl. Catal.A*, **267**, 9, (2004).
75. S. I. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige y K. Kunimori, *Catal. Comm.*, **4**, 499, (2003).
76. T. Miyao, M. Yamauchi y S. Naito, *Catal. Today*, **87**, 227, (2003).

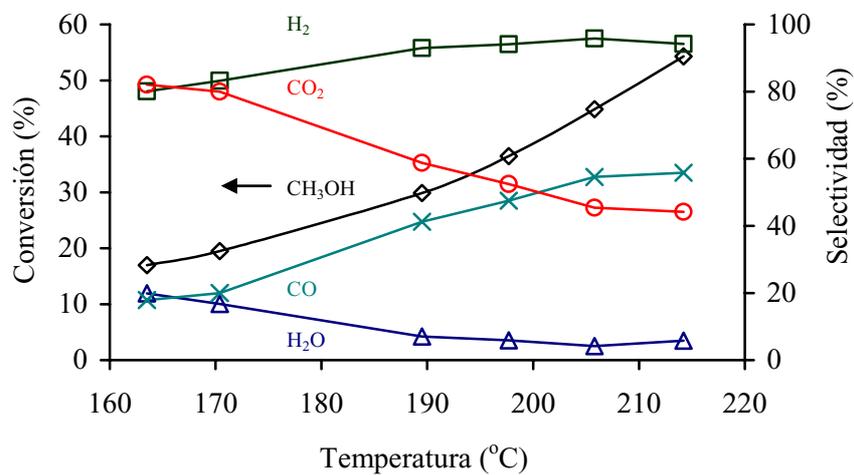
77. J. W. Shabaker, R. R. Davda, G. W. Huber, R. D. Cortright y J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **215**, 344, (2003).
78. K. Munakata, M. Sasaki y T. Ito, *Appl. Catal. B*, **4**, 315, (1994).
79. A. Hinz, P. O. Larsson y A. Andersson, *Catal. Lett.*, **78**, 177, (2002).
80. K. C. Taylor, *Automobile Catalytic Converters*, **5**, (1984).
81. R. K. Hertz y J. A. Sell, *J. Catal.*, **94**, 166, (1985).
82. E. C. Su y W. G. Rothschild, *J. Catal.*, **99**, 506, (1986).
83. J. T. Kummer, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4747, (1986).
84. T. Shido y Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **141**, 71, (1993).
85. B. I. Whittington, C. J. Jiang y D. L. Trimm, *Catal. Today*, **26**, 41, (1995).
86. T. Bunluesin, R. J. Gorte y G. W. Graham, *Appl. Catal. B*, **15**, 107, (1998).
87. S. H. Oh y R. M. Sinkevitch, *J. Catal.*, **142**, 254, (1993).
88. D. K. Schryer, B. T. Upchurch, J. O. Van Norman, K. G. Brown y J. Schryer, *J. Catal.*, **122**, 193, (1990).
89. S. E. Golunski y H. A. Hatcher, *Appl. Catal. B*, **5**, 367, (1995).
90. H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki y M. Watanabe, *Appl. Catal. A*, **159**, 159, (1997).
91. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger y R. J. Behm, *J. Catal.*, **171**, 93, (1997).
92. M. M. Schubert, A. Gasteiger y R. J. Behm, *J. Catal.*, **172**, 256, (1997).
93. I. H. Son y A. M. Lane, *Catal. Lett.*, **76**, 151, (2001).
94. O. Korotkikh y R. Farrauto, *Catal. Today*, **62**, 249, (2002).
95. H. D. Kim y M. S. Lim, *Appl. Catal. A*, **224**, 27 (2002).
96. A. Manaslip y E. Gulari, *Appl. Catal. B*, **37**, 17, (2002).
97. X. Liu, O. Korotkikh y R. Farrauto, *Appl. Catal. A*, **226**, 293, (2002).
98. I. H. Son, M. Shamsuzzoha y A. M. Lane, *J. Catal.*, **210**, 460, (2002).
99. S. Okara y A. E. Aksoylu, *Appl. Catal. A*, **251**, 75, (2003).

100. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin y R. W. Rice, *J. Catal.*, **221**, 288, (2004).
101. A. Sirijaruphan, J. G. Goodwin y R. W. Rice, *J. Catal.*, **227**, 547, (2004).
102. H. Matsushashi, S. Nishiyama, H. Miura, K. Eguchi, K. Hasegawa, Y. Iizuka, A. Igarashi, N. Katada, J. Kobayashi, T. Kobuta, T. Mori, K. Nakai, N. Okazaki, M. Sugioka, T. Umeki, Y. Yazawa y D. Lu, *Appl. Catal. A*, **272**, 329, (2004).
103. M. Haruta., N. Yamada, T. Kobayashi y S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301, (1989).
104. M. Haruta., S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet y B. Delinon, *J. Catal.*, **144**, 175, (1993).
105. W. Liu y M. Plytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.*, **153**, 317, (1995).
106. M. Haruta, *Catal. Today*, **36**, 153, (1997).
107. Y. Hzuka, T. Tode, T. Takao, K.L. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota y M. Haruta, *J. Catal.*, **187**, 50, (1999).
108. B. Rohland y V. Plzak, *J. Power Sources*, **84**, 183, (1999).
109. M. J. Kahlich, H. Gasteiger y R. J. Behm, *J. Catal.*, **182**, 430, (1999).
110. G. K. Bethke y H. H. Kung, *Appl. Catal. A*, **194-195**, 43, (2000).
111. R. J. H. Grisel y B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, **199**, 48 (2001).
112. M. M. Schubert, V. Plzak, J. Garche y R. J. Behm, *Catal. Lett.*, **76**, 143, (2001).
113. H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung y M. C. Kung, *J. Catal.*, **210**, 375, (2002).
114. P. Bera y M. S. Hegde, *Catal. Lett.*, **79**, 75, (2002).
115. D. I. Kochubey y S. N. Pavlova, *J. Catal.*, **161**, 500, (1996).
116. S. N. Pavlova, y V. A. Sadykov, *J. Catal.*, **161**, 507, (1996).
117. S. N. Pavlova y V. A. Sadykov, *J. Catal.*, **161**, 517, (1996).
118. M. F. Luo, Z. Y. Hou y X. X. Yuan, *Catal. Lett.*, **50**, 205, (1998).
119. Y. F. Han, M. J. Kahlich, M. Kinne y R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 389, (2002).

120. A. Worner, C. Friedrich y R. Tamme, *Appl. Catal. A*, **245**, 1, (2003).
121. Y. Hasegawa, A. Ueda, K. Kusakabe y S. Morooka, *Appl. Catal. A*, **225**, 109, (2002).
122. H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen y J. Wang, *J. Catal.*, **225**, 267, (2004).
123. B. A. Sexton, *Surf. Sci.*, **102**, 271, (1981).
124. N. Hartmann, F. Esch y R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **297**, 175, (1993).
125. M. Che y C. O. Bennet, *Adv. Catal.*, **36**, 55, (1989).

APÉNDICE D

a)



b)

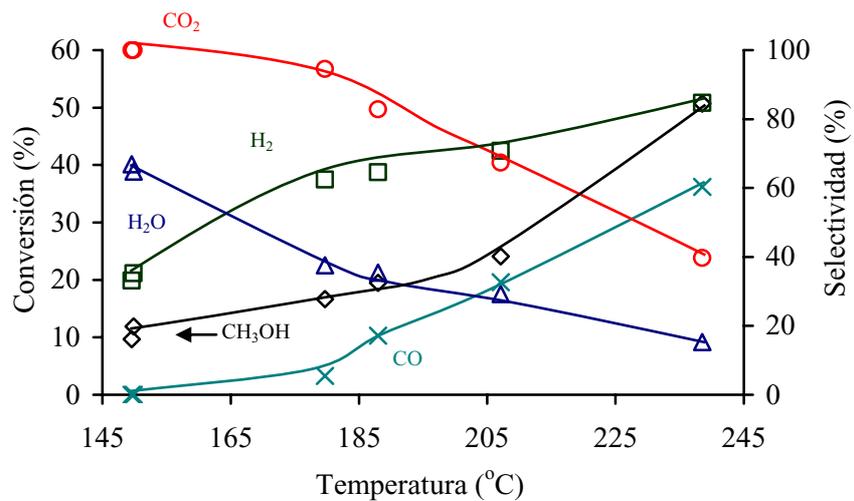
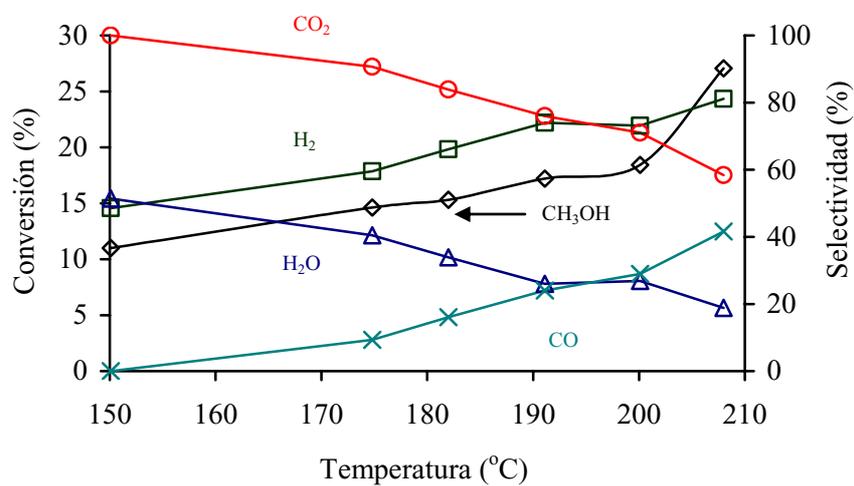


Figura V.1.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para los catalizadores: a) B-PtN/He(400 °C-11h)-H₂(400 °C-11h) y b) B-PtN/He(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH=0,2.

a)



b)

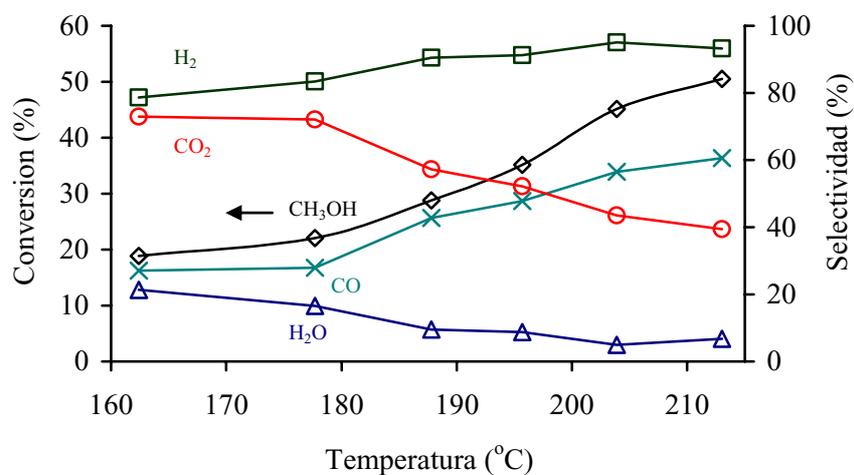


Figura V.2.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para los catalizadores: a) B-PtN(10)/He(400 °C-12h) y b) B-PtAc/He(350 °C-2h)-H₂(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH=0,2.

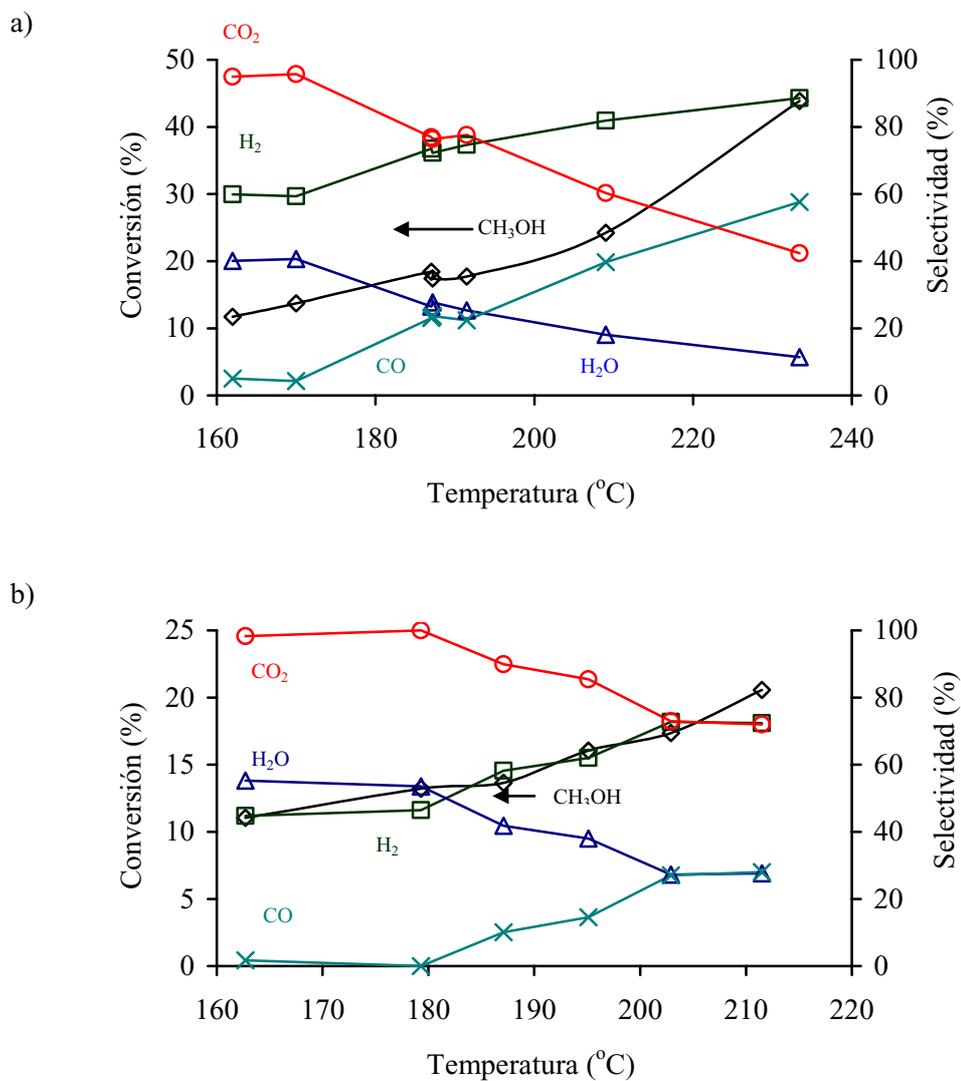


Figura V.3.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para los catalizadores: a) B-PtAc/He(400 °C-12h) y b) BW-PtAc/He(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH=0,2.

CAPÍTULO VI

Catalizadores de Paladio

6.1.- INTRODUCCIÓN

El paladio es el segundo elemento más abundante de los metales del grupo del platino y sus principales fuentes se encuentran en Sudáfrica y en Rusia. La mayor demanda de paladio proviene de la industria electrónica, aunque otros usos importantes del mismo se encuentran en aleaciones dentales de paladio, en la manufactura de catalizadores para automóviles así como en joyería. También tiene aplicaciones industriales muy importantes como catalizador en la síntesis orgánica¹.

Probablemente, la propiedad más notable del paladio metálico es su habilidad para absorber hidrógeno, hasta 900 veces su propio volumen. Esta absorción es reversible y disminuye con la temperatura para una presión dada. El H₂ primero se quimisorbe en la superficie metálica y, al aumentar la presión, el gas penetra en la red metálica formándose la fase alfa y posteriormente el hidruro o fase beta¹.

El paladio es uno de los metales más utilizados en catálisis heterogénea para conocer el efecto de los factores geométricos en el fenómeno catalítico. Se dice de él que tiene unas propiedades catalíticas “mágicas” debido a su versatilidad en diversas reacciones. Este hecho ha sido explicado, en numerosas ocasiones, mediante especulaciones basadas en las diferentes funciones de los distintos centros superficiales presentes en los agregados de paladio. Estos exhiben diferente geometría o estructura superficial. Además, cabe destacar el creciente interés que ha experimentado en los últimos años su aplicación en la reacción de combustión de metano, en la que se ha observado que su actividad está relacionada con la presencia de especies de paladio parcialmente oxidado (PdO_x) en la superficie, siendo la fase mixta, Pd⁰/PdO_x, la más activa.

Igualmente, los catalizadores de paladio soportado han sido empleados en una gran variedad de reacciones orgánicas²⁻⁷, entre las que cabe destacar su particular habilidad para realizar hidrogenaciones parciales de hidrocarburos acetilénicos y diolefinicos⁸. No hemos de olvidar que, de entre los diversos metales capaces de catalizar reacciones de hidrogenación, el paladio es probablemente el más interesante debido a su capacidad especial de interaccionar con hidrógeno de dos modos; mediante adsorción superficial y adsorción másica, donde ambas formas tienen relevancia en el fenómeno catalítico. Se han probado distintos sistemas bimetálicos basados en el Pd con interesantes resultados como Pd-Ni⁹, Pd-Co¹⁰, Pd-Fe¹¹, Pd-Mo¹² y Pd-Ru¹³. También se han visto que es catalíticamente activo para otras hidrogenaciones como las de benceno y CO. Estas reacciones se han estudiado tanto en sistemas Pd/C¹⁴ como en sistemas Pd/Al₂O₃, y también en otros sistemas donde el Pd se encuentra soportado sobre otros óxidos como SiO₂, TiO₂ y ZrO₂¹⁵. Otras reacciones de hidrogenación para las que el Pd es catalíticamente activo son las de hidrogenación del 1,3-butadieno, del 1-buteno, por sistemas Pd/α-Al₂O₃¹⁶; de alquinos, por sistemas Pd/α-Al₂O₃¹⁷; de ciclohexeno, por sistemas Pd/C¹⁸; de ácido cinámico, por Pd/C¹⁹; de acetileno y vinilacetileno para catalizadores Pd/C²⁰ y de ciclohexeno, para Pd/C²¹ y Pd/Al₂O₃^{22,23}.

Otras reacciones estudiadas con paladio como catalizador han sido la oxidación de CO y la síntesis de metanol a partir de CO e H₂²⁴. También se puede destacar que se está ensayando el Pd como componente de los catalizadores de tres vías para los automóviles²⁵, como se ha observado en sistemas Pd/γ-Al₂O₃^{26,27} y Pd/CeO₂²⁸. Así pues, actualmente se está estudiando el sustituir el platino por paladio, que también presenta buena actividad en reacciones de oxidación, particularmente en el caso de metano (como se observa para catalizadores Pd/β-SiC²⁹ y en sistemas Pd/γ-Al₂O₃³⁰ y Pd/SiO₂³¹⁻³⁷) y de CO (tanto para sistemas del tipo Pd/Al₂O₃ y Pd/CeO₂/Al₂O₃³⁸ como Pd/C¹⁴), y en la

reducción de NO_x . Recientemente se han desarrollado convertidores de Pd-Rh y Pd monometálico para ciertas aplicaciones. En estos hechos destacamos que la principal ventaja del Pd es su precio, ya que es más barato que el Pt. Así, los precios en el 2005 para Pd y Pt son de 326 y 906 dólares/onza, respectivamente.

Como ya se ha comentado, los metales nobles son activos para reacciones de combustión, especialmente el Pt y Pd³⁹⁻⁴². Algunos ejemplos los encontramos en la oxidación del propano con vapor de agua y con oxígeno, sobre catalizadores Pd/ γ - Al_2O_3 ⁴³. Otras reacciones de oxidación para las cuales el Pd es catalíticamente activo son las oxidaciones parciales, donde convierte alcoholes o aldehídos en ácidos carboxílicos en fase acuosa⁴⁴, particularmente cuando el metal noble se asocia con otro elemento promotor.

Por último, los sistemas Pd/C son activos para la hidrogenolisis de CCl_2F_2 ^{45,46} y la hidrodechloración de tetracloroetileno⁴⁷. Igualmente, el Pd soportado sobre carbón activado se ha demostrado que es el sistema catalítico más eficiente para la reacción de acoplamiento de piridinas⁴⁸.

Al igual que en el caso del platino en la última década hay un interés creciente hacia los catalizadores de Pd soportados sobre materiales de carbón poroso. La eficiencia de estos catalizadores Pd/C viene determinada por la dispersión inicial de las partículas soportadas. Este factor es función de la movilidad de los átomos de Pd y de las partículas sobre la superficie del soporte. A su vez, la movilidad del Pd viene definida por su estructura superficial, composición química y características energéticas, también por la temperatura de reacción y la composición del medio reactivo.

En la Introducción del Capítulo III se comentaron los métodos clásicos para la preparación de catalizadores metálicos soportados. En este apartado nos centraremos en las peculiaridades de los soportes empleados en el caso del Pd, así como en los precursores metálicos que suelen emplearse.

Si el Pd se deposita sobre un soporte óxido puede emplearse el método de coprecipitación, como por ejemplo, el método del sol-gel mediante el que se preparan catalizadores Pd/SiO₂⁴⁹ a partir de PdCl₂ o [Pd(NH₃)₄]Cl₂. También mediante este método se ha empleado [Pd(acac)₂] como precursor⁵⁰. Así, por ejemplo, se han sintetizado de esta forma catalizadores de Pd/alúmina y Pd/SiO₂^{27,37}. Otro método empleado es el de deposición-precipitación. Así se preparó un catalizador Pd/MgO a partir de Pd(NO₃)₂⁵¹, también se ha empleado como precursor PdCl₂ depositándose mediante este mismo método sobre Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂¹⁵. Otra alternativa para la preparación de catalizadores la encontramos en el método de deposición-reducción. Así por ejemplo⁵² se han preparado catalizadores soportados sobre sílice, alúmina o negros de carbón a partir de K₂PdCl₄. Otro método menos conocido y explotado es el de fotodeposición, así se han depositado partículas de Pd sobre SnO₂ a partir de Pd(NO₃)₂⁵³. Por último, se ha de comentar que los métodos de impregnación e intercambio iónico son los empleados principalmente para la producción de catalizadores de Pd soportados. Por ejemplo, se han preparado catalizadores soportados sobre alúmina con intercambio de iones Pd(NH₃)₄²⁺ y PdCl₄²⁻⁵⁴ y soportados sobre sílice con intercambio de iones Pd(NH₃)₄²⁺^{24,55}. También se ha empleado como precursor [Pd(acac)₂]²⁶ y se ha soportado sobre MgO y SiO₂⁵⁵⁻⁵⁸, α-alúmina^{16,17,59-61} y γ-alúmina^{26,30,59}. Igualmente, mediante el método de impregnación incipiente se han empleado precursores como PdCl₂, Pd(NO₃)₂ y [Pd(NH₃)₄]Cl₂·H₂O y se han soportado sobre Al₂O₃ y CeO₂/Al₂O₃^{30,61}.

Cuando se emplean materiales carbonosos como soportes de Pd se han utilizado varios métodos para soportar el metal, como el de deposición-precipitación. Así, se han depositado partículas de Pd sobre fibras de carbón mediante hidrólisis alcalina de PdCl_2 ⁶², o se ha partido de K_2PdCl_4 para depositar el metal sobre grafito, negro de carbón y carbón activado⁶³. También se ha usado el método de deposición-reducción, empleando como precursores $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ⁶⁴ y Na_2PdCl_4 ⁶⁵. Cuando el método empleado fue el de impregnación incipiente se usó PdCl_2 como precursor^{18,45,46,66-68}, aunque también se usaron acetato de Pd y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁸. El precursor más empleado en el método de adsorción en disolución fue H_2PdCl_4 ^{14,69-79}, aunque también se empleó el $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ^{14,73,76}. En cuanto al método de intercambio iónico solo se han encontrado trabajos acerca del intercambio catiónico sobre carbones soportados negativamente cargados. Los precursores catiónicos más ampliamente utilizados fueron los aminocomplejos, en sus dos formas $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ⁸⁰⁻⁸² y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ^{65,69,83,84}.

Otro método es la deposición química en fase vapor, que permite la deposición de partículas puras de metal a temperaturas tan bajas como 150 °C⁸⁵⁻⁸⁸. Así, se han usado acetilacetato metálicos para preparar partículas metálicas altamente dispersas soportadas sobre óxidos metálicos o zeolitas^{89,90}.

En el presente Capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los catalizadores de paladio soportados sobre el carbón activado B (su preparación y caracterización se recogen en el Capítulo II). Se han empleado distintos precursores metálicos, así como distintos porcentajes de metal, 1 y 2%. Al igual que en el caso de los catalizadores soportados de Pt estudiados, estos catalizadores de Pd se prepararon a partir de precursores que poseen una estructura plano cuadrada para facilitar su acceso a la porosidad del soporte. Los catalizadores preparados

se han pretratado en distintas atmósferas a fin de estudiar el efecto de éstas sobre las dispersiones obtenidas. Los catalizadores, una vez pretratados, se han caracterizado empleando las siguientes técnicas: quimisorción de H₂ y CO, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de fotoemisión de rayos X.

6.2.- EXPERIMENTAL

6.2.1.- Preparación de catalizadores de paladio soportados sobre carbones activados

Los compuestos de paladio utilizados en la preparación de los catalizadores fueron cloruro de tetraamín paladio (II), bisacetilacetato de platino (II) y cloruro de paladio (II), suministrados por Aldrich. El soporte B, el mismo usado con los catalizadores de Pt, se usó para la preparación de los catalizadores de Pd. Los catalizadores se prepararon al 1 y 2% en peso de Pd. El primer porcentaje en peso contiene la misma proporción atómica que los catalizadores de Pt previamente estudiados.

Para la preparación de los catalizadores se empleó una técnica de adsorción en disolución, la misma empleada para preparar los catalizadores de platino. Para ello, el carbón se introdujo en un pequeño matraz de vidrio construido específicamente para este fin, el cual poseía dos bocas. Una de ellas se acopló a un sistema de vacío y, la segunda, se encontraba cerrada y conectada a un embudo con llave que contenía la disolución impregnante. El carbón se desgasificó a vacío en el citado matraz durante una hora y media a temperatura ambiente. A continuación se cerraba la salida de vacío y se abría la llave que conectaba el embudo. De esta forma se introducía sin contacto con la atmósfera el bisacetilacetato de paladio (II) disuelto en tetrahidrofurano, o el cloruro de tetraamín paladio (II) disuelto en agua, o el cloruro de paladio (II) disuelto en una solución de HCl.

La cantidad de disolución añadida fue la mínima necesaria para cubrir completamente el carbón. El tiempo de contacto fue de 72 horas, tras el cual el soporte había adsorbido todo el precursor. La disolución residual se eliminaba por arrastre en corriente de nitrógeno para el primer caso, o mediante vacío (13 mbar) para los dos restantes. Por último, los catalizadores preparados a partir de bisacetilacetato de paladio (II) se secaron a 60 °C a vacío (66 mbar) durante dos horas y los preparados a partir de cloruro de tetraamín paladio (II) y cloruro de paladio (II) se secaron en estufa al aire a 110 °C durante doce horas. En la Tabla 6.1 se recoge, a modo de resumen, los catalizadores preparados y su denominación, así como el precursor y porcentaje de paladio. Este último dato se obtuvo mediante calcinación en aire de las muestras a una temperatura de 800 °C hasta pesada constante, donde el residuo obtenido era PdO como pudo comprobarse mediante difracción de rayos X.

Tabla 6.1.- Denominación de los catalizadores preparados mediante adsorción en disolución, precursores empleados y contenido real en paladio.

Catalizador	Precursor	% paladio
B-2PdN	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	2,1
B-1PdN	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	1,2
B-2PdAc	[Pd(acac) ₂]	2,1
B-1PdAc	[Pd(acac) ₂]	1,1
B-1PdCl	PdCl ₂	1,1

Los catalizadores antes de ser caracterizados o utilizados en reacción se pretrataron en diversas atmósferas. Para ello se trataron durante 12 horas en corriente de H_2 a 400 o a 450 °C, o bien en corriente de He a 400 °C o alternativamente en He a 300 °C durante 2 horas y posteriormente en H_2 a 400 °C durante 12 h, o en He a 400 °C durante 1 hora y en H_2 a esa misma temperatura durante 11 horas.

6.2.2.- Determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores

Para la determinación de la dispersión y naturaleza química de los catalizadores se han empleado las técnicas de quimisorción de H_2 y CO, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

6.2.2.1.- Quimisorción de H_2 y CO

Las isotermas de quimisorción de H_2 y CO se determinaron de la misma forma que se indicó en el apartado 3.2.2.1.

Una vez conocida la cantidad de H_2 quimisorbida, la dispersión metálica (D) se obtuvo a partir de los valores de quimisorción irreversible (Q_I), determinada por diferencia entre las cantidades adsorbidas en la primera (Q_T) y la segunda (Q_R) isoterma de quimisorción de H_2 , suponiendo que la quimisorción es disociativa y, por tanto, se quimisorbe un átomo de H por átomo de paladio superficial^{73,91}. En el caso del CO, la dispersión se obtuvo a partir de la cantidad quimisorbida irreversiblemente sobre el metal, suponiendo que la estequiometría de quimisorción es de una molécula de CO por átomo de paladio superficial.

A partir de los valores de dispersión, D , se estimó el tamaño medio de partícula, \bar{d} , a partir de la ecuación (1).

$$\bar{d} = \frac{N_s}{N_v} \cdot \frac{6}{D} \quad (1)$$

en la que $N_s = 12,70$ átomos de Pd/nm² y $N_v = 68,04$ átomos de Pd/nm³. Con lo que:

$$\bar{d}(nm) = \frac{1,12}{D} \quad (2)$$

6.2.2.2.- Difracción de rayos-X

Los experimentos de DRX se realizaron de la misma forma que se especifica en 3.2.2.2. El pico elegido para la determinación del tamaño de partícula de paladio es el que presenta la máxima intensidad de difracción, que corresponde al plano cristalográfico (111) y aparece a un ángulo de difracción $2\theta = 40,12^\circ$ ⁹². Como material policristalino para corregir el ensanchamiento del pico de difracción, debido al equipo de medida, se ha utilizado un grafito espectroscópico. Éste posee un pico de difracción con intensidad máxima a un valor de $2\theta = 26,16^\circ$.

6.2.2.3.- Microscopía electrónica de transmisión

Los experimentos de MET se realizaron de la misma forma que se especifica en 3.2.2.3.

6.2.2.4.- Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X

Los experimentos de XPS se llevaron a cabo de la misma forma que se especifica en 3.2.2.4. Las muestras analizadas mediante esta técnica fueron las que se usaron para la quimisorción de H₂ tras molturarlas. Para cada una de las muestras se registraron los

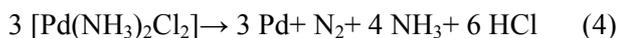
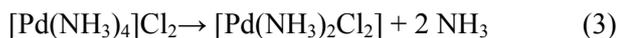
espectros de las regiones C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, Cl_{2p} (3/2 y 1/2) y Pd_{3d} (5/2 y 3/2), acumulando cada uno de ellos el suficiente número de veces para obtener una buena relación señal/ruido.

6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

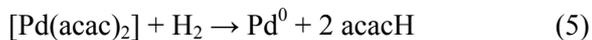
6.3.1.- Dispersión y tamaño medio de las partículas de Pd

La temperatura máxima de los pretratamientos usados con todos los catalizadores fue de 400 °C, excepto en el catalizador B-2PdAc que fue de 450 °C. A estas temperaturas de tratamiento todos los precursores de Pd se han descompuesto, y el Pd se encuentra en estado metálico como ya se verá, más adelante, a partir de los resultados de XPS.

El precursor [Pd(NH₃)₄]Cl₂ en atmósfera inerte⁹³ se descompone de acuerdo con las ecuaciones (3) y (4). Éstas son similares a las de descomposición del compuesto análogo de Pt y transcurren entre 200 y 350 °C, como se ha puesto de manifiesto al analizar mediante espectrometría de masas los productos de descomposición originados al calentar el catalizador B-2PdN en He hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C/min.



La descomposición del [Pd(acac)₂] en atmósfera de H₂⁹⁴ da lugar a Pd metálico mediante un mecanismo de eliminación reductora tal como se expresa en la ecuación (5):



Esta reacción se da a 75 °C.

La descomposición térmica del $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ se ha seguido mediante análisis termogravimétrico. La descomposición se llevó a cabo en flujo de N_2 y con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados se muestran en la Figura 6.1, donde la descomposición se produjo en torno a los $265\text{ }^\circ\text{C}$. Los gases de descomposición se analizaron mediante IR, observándose la formación de H_2O , CH_4 , CO y CO_2 con un máximo a los $265\text{ }^\circ\text{C}$. Aparecen otras bandas, pero debido a su baja intensidad, no se pudieron asignar a ningún compuesto en concreto.

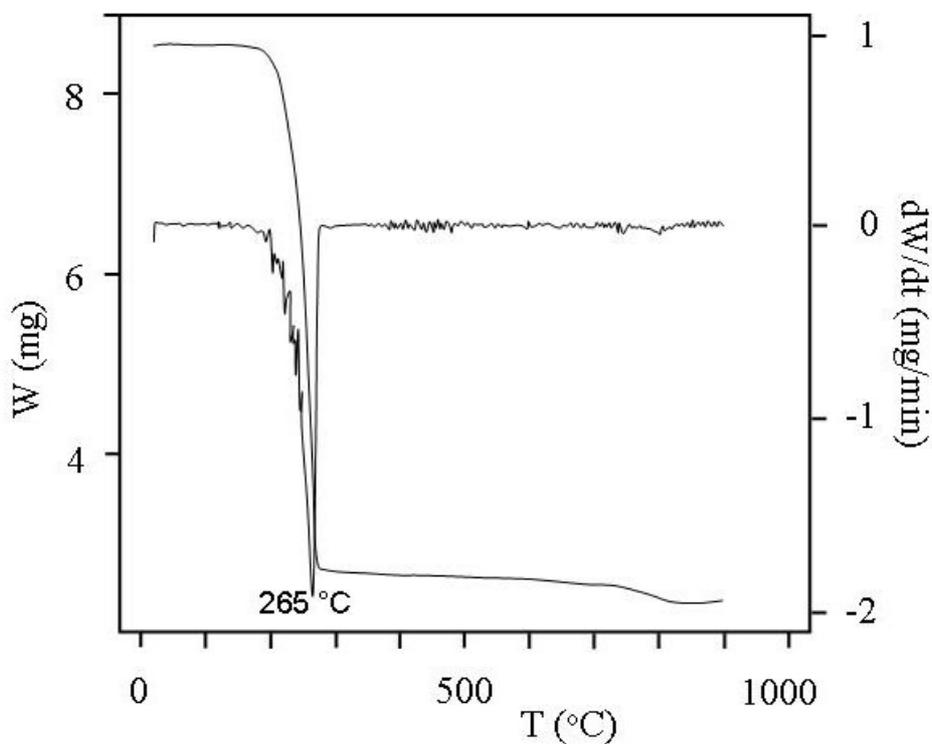


Figura 6.1.- Análisis termogravimétrico del precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

Por otra parte, el catalizador B-2PdAc se calentó desde temperatura ambiente hasta los 700 °C y los gases procedentes de la descomposición del complejo se analizaron en un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers QMG421C. Los resultados aparecen en la Figura 6.2. Se aprecian dos grupos de picos a 100 y 250 °C correspondientes a la descomposición del precursor en diferentes fragmentos entre los que se encuentran la acetona y derivados de la misma (probablemente isopropanol). Igualmente se observa unos picos a 250 °C que pertenecen al CH₄ y otro correspondiente a COCH₂COCH (de masa 85, perteneciente a la acetilacetona, previamente también detectado mediante el análisis por espectrometría de masas del compuesto puro). Estos productos parecen indicar que sucede una descomposición reductora. Los picos pertenecientes a H₂O, CO y CO₂ (los cuales sí se han incluido en esta Figura) son similares a los observados en el DTP del catalizador preparado a partir de [Pt(acac)₂] (capítulo III, figura 3.2). También se observa un pico perteneciente al H₂ a unos 300 °C, pudiendo pertenecer a la ruptura de algún hidrocarburo generado en la descomposición del precursor.

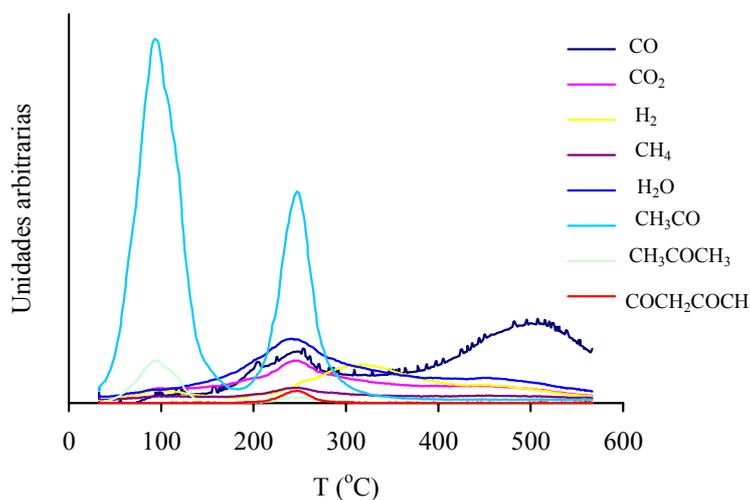


Figura 6.2.- Perfiles de desorción de los diversos fragmentos de descomposición del catalizador B-2PdAc fresco.

La aparición del grupo acetilacetona sugiere que el precursor de paladio se encuentra en parte fisisorbido en el soporte, sin ninguna interacción química con el mismo. Por otro lado, el hecho de que también se observen los picos correspondientes a la acetona e isopropanol sugiere un tipo de adsorción fuerte o quimisorción entre el precursor y el soporte. Ya que, el primer compuesto surge tras la fragmentación superficial de los ligandos acetilacetato y el segundo, de la hidrogenación del primero⁹⁴.

La descomposición térmica del PdCl₂ se ha seguido mediante espectrometría de masas. Para ello, el catalizador B-1PdCl se calentó en He hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C/min, detectándose la máxima evolución de Cl a una temperatura entre 300 y 350 °C.

La dispersión y tamaño medio de las partículas de paladio se han estudiado mediante las técnicas de quimisorción de H₂ y CO, DRX y MET.

Mediante los experimentos de quimisorción se obtuvieron las isotermas de quimisorción de H₂ y CO para una serie de catalizadores seleccionados. A modo de ejemplo se presentan las isotermas de quimisorción de H₂ y CO para el catalizador B-1PdCl tratado en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h) en las Figuras 6.3 y 6.4, respectivamente. El resto de isotermas se encuentran en el Apéndice E, Figuras VI.1 a VI.2, al final de este Capítulo. A partir de estas isotermas se calcularon los valores de D que se recogen en la Tabla 6.2.

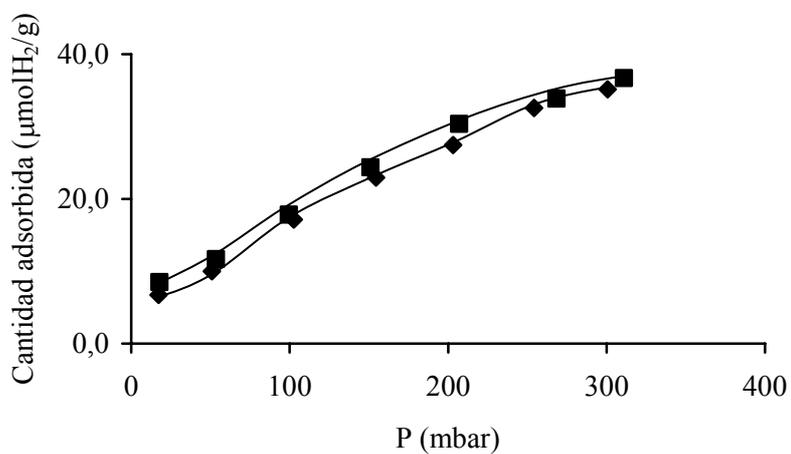


Figura 6.3.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

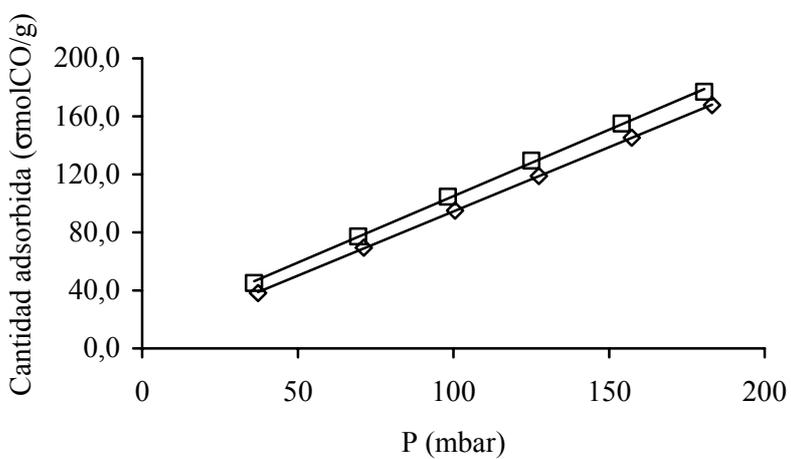


Figura 6.4.- Isotermas de quimisorción de CO para el catalizador B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

Tabla 6.2.- Valores de la cantidad de H₂ quimisorbido y de la dispersión de Pd obtenidos a partir de la quimisorción de H₂ y CO a 25 °C.

Catalizador	Tratamiento Temperatura (°C)-Tiempo(h)	Quimisorción de H ₂			Quimisorción de CO	
		Q ₁ (μmol/g cat)	D _{H2}	H _{rev./Pd}	Q ₁ (μmol/g cat)	D _{CO}
B-2PdN	He (400-12)	4,5	0,05	0,19	-	-
B-2PdN	He (400-1)-H ₂ (400-11)	6,7	0,07	0,40	-	-
B-1PdN	He (400-1)-H ₂ (400-11)	-	-	-	5,5	0,05
B-2PdAc	He (400-12)	n.d.*	n.d.*	n.d.*	-	-
B-1PdAc	He (300-2)-H ₂ (400-12)	6,3	0,12	0,25	-	-
B-1PdCl	He (300-2)-H ₂ (400-12)	6,2	0,12	0,22	11,5	0,11

n.d.* = no detectado

La quimisorción de H_2 a temperatura ambiente por catalizadores de Pd soportados es más complicada que sobre otros metales soportados como, por ejemplo, Pt^{91,95}. Esto se debe a que el Pd tiene una gran tendencia a disolver H_2 , formando uno de los dos hidruros, la fase β -hidruro, a temperatura ambiente y a presiones de hidrógeno superiores a 2 kPa (15 torr)^{96,97}. Por lo tanto, “a priori”, la quimisorción de H_2 no debe emplearse del modo habitualmente usado para determinar la dispersión en otros metales de los grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica, a menos que se hagan ciertas correcciones en la técnica para tener en cuenta la formación del β -hidruro. Así, un método descrito⁹⁸ es realizar la quimisorción de H_2 a temperaturas superiores a los 70 °C y a presiones de H_2 del orden de 0,133 kPa. Otro método es llevar a cabo la quimisorción de H_2 a temperatura ambiente^{91,99}. Para ello, se realiza una primera isoterma de quimisorción la cual daría la cantidad total sorbida, como absorción, fisisorción y quimisorción, Q_T . A continuación se desgasifica el catalizador a temperatura ambiente y alto vacío para eliminar la fase absorbida y fisisorbida y por último, se realiza una segunda isoterma de quimisorción para determinar el hidrógeno quimisorbido. Se supone que el hidrógeno reversiblemente sorbido corresponde a la fase beta-hidruro (Q_R) y al fisisorbido. De este modo, al restar los dos valores de Q_T y Q_R obtendremos el valor Q_I que corresponde a la verdadera cantidad quimisorbida. Finalmente, hemos de comentar que ninguno de estos dos métodos es muy sensible y, en concreto, el que implica la determinación de Q_I no es del todo fiable, ya que implica generalmente la diferencia entre dos valores altos de cantidad sorbida.

La quimisorción de CO generalmente se prefiere a la quimisorción de H_2 , ya que los valores obtenidos mediante esta técnica suelen ser mayores que los obtenidos con H_2 debido a que este último necesita el doble de huecos para su quimisorción (al ser disociativa) mientras que el CO puede quimisorberse linealmente⁷³. Este hecho se pone

más de manifiesto cuando sucede una contaminación de la superficie metálica por átomos de carbono y hay menos átomos metálicos disponibles para la quimisorción¹⁸, como se comentará posteriormente. Aunque en algunos casos se ha observado que la quimisorción de CO también puede inhibirse⁵⁸ debido a la presencia de depósitos carbonosos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente expuestas, así como otras que posteriormente se comentarán, se va a proceder a un estudio comparativo de las diversas técnicas empleadas para determinar el valor de \bar{d} de las partículas de Pd, no aventurándonos a tomar de un modo aislado los resultados obtenidos a partir de la quimisorción (como sí se hizo en el Capítulo III, para los catalizadores de Pt).

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de \bar{d} calculados mediante las distintas técnicas: quimisorción de H₂, \bar{d}_{H_2} , de CO, \bar{d}_{CO} , DRX, \bar{d}_{DRX} y MET, \bar{d}_{MET} .

Tabla 6.3.- Valores de tamaño medio de partícula (nm) para los catalizadores de paladio obtenidos mediante quimisorción de H₂, CO, DRX y MET.

Catalizador	Tratamiento Temperatura (°C)-Tiempo(h)	\bar{d}_{H_2}	\bar{d}_{CO_2}	\bar{d}_{DRX}	\bar{d}_{MET}
B-2PdN	He (400-12)	23,2	-	10,0	-
B-2PdN	He (400-1)-H ₂ (400-11)	15,7	-	12,6	-
B-1PdN	He (400-1)-H ₂ (400-11)	-	21,0	12,7	9,8
B-2PdAc	He (400-12)	n.d. *	-	5,7	-
B-2PdAc	H ₂ (400-12)	-	-	5,9	-
B-2PdAc	H ₂ (450-12)	-	-	6,9	-
B-2PdAc	He (300-2)-H ₂ (400-12)	-	-	4,6	5,7
B-2PdAc	O ₂ (250-0,5)-H ₂ (400-12)	-	-	7,4	-
B-1PdAc	He (300-2)-H ₂ (400-12)	9,2	-	8,2	6,6
B-1PdCl	He (300-2)-H ₂ (400-12)	9,4	10,0	7,7	5,0
B-1PdCl	H ₂ (400-12)	-	-	7,3	-

* = no detectado

Los difractogramas de rayos X se presentan en las Figuras 6.5 a 6.7 para las series de catalizadores B-PdN, B-PdAc y B-PdCl, respectivamente, habiéndose obtenido a partir de ellos los tamaños medios de las partículas de Pd.

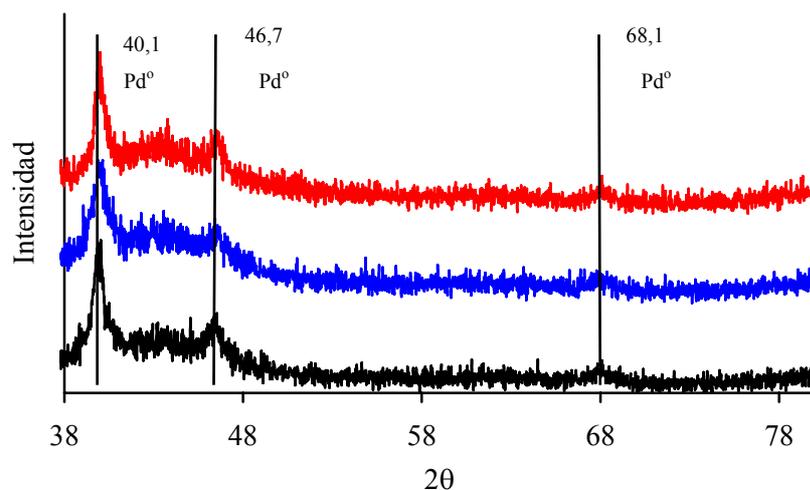


Figura 6.5.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores: B-1PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), B-2PdN/He(400 °C-12h) y B-2PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

Los valores de \bar{d}_{H_2} son siempre superiores a los de \bar{d}_{DRX} (Tabla 6.3). En el caso del catalizador B-2PdAc tratado en He(400 °C-12h) no se pudo determinar el valor de \bar{d}_{H_2} debido a que la muestra no quimisorbía hidrógeno. En el caso del catalizador B-2PdN tratado en He(400 °C-12h) el valor de \bar{d}_{H_2} es más del doble que \bar{d}_{DRX} por lo que la quimisorción de H₂ también parece estar inhibida. En catalizadores Pd/SiC también se ha encontrado que \bar{d}_{H_2} era el doble y a veces más del triple que \bar{d}_{MET} , debido a la distorsión del primer valor por la presencia de residuos carbonosos sobre el catalizador²⁹.

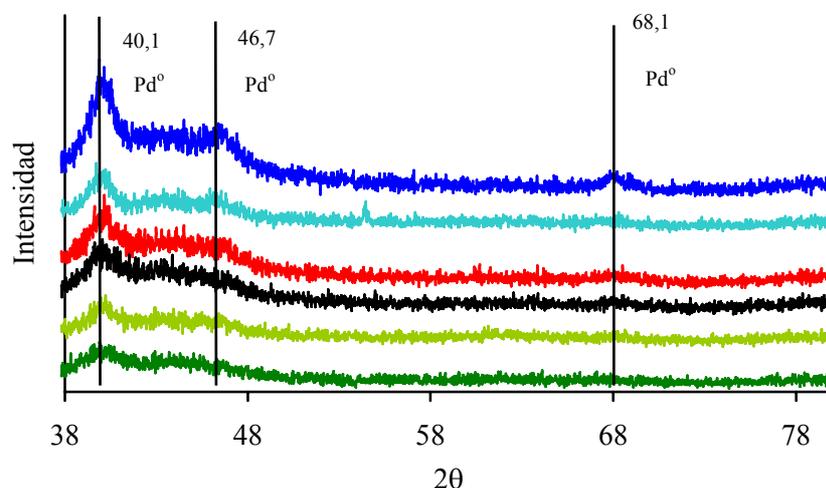


Figura 6.6.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores: B-2PdAc/H₂(450 °C-12h), B-2PdAc/O₂(250 °C-0,5h)-H₂(400 °C-12h), B-2PdAc/H₂(400 °C-12h), B-2PdAc/He(400 °C-12h), B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h) y B-2PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

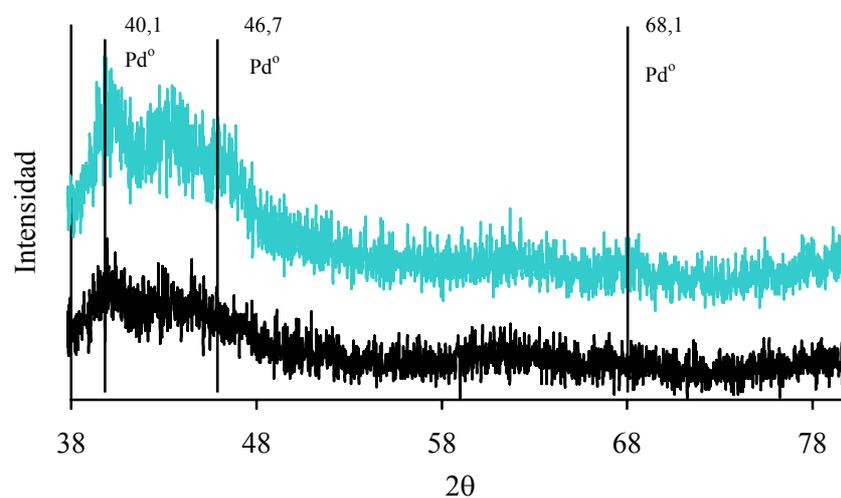


Figura 6.7.- Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores: B-1PdCl/H₂(400 °C-12h) y B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

En el caso de la técnica de MET los tamaños se calcularon a partir de microfotografías como las que aparecen como ejemplo en las Figuras 6.8 y 6.9, donde, en todos los casos se observaron partículas metálicas de morfología más o menos esférica.

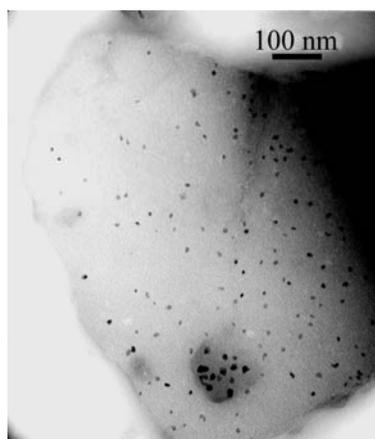


Figura 6.8

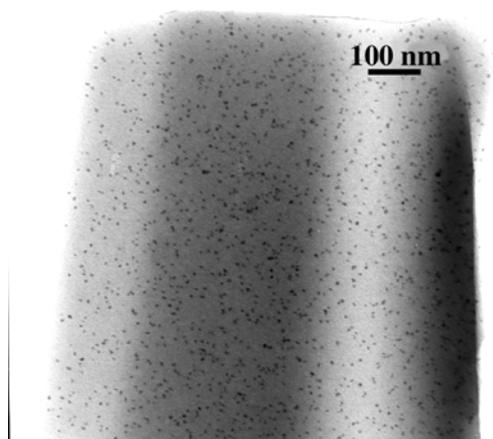


Figura 6.9

Figuras 6.8 y 6.9.- Microfotografías de los catalizadores: B-1PdAc/He(300°C-2h)-H₂(400°C-12h) y B-2PdAc/He(300°C-2h)-H₂(400°C-12h).

Igualmente, a partir de microfotografías similares a las mostradas en las citadas Figuras se han obtenido los histogramas, como el de la Figura 6.10, para el catalizador B-2PdAc tratado en He (300 °C-2h)-H₂ (400 °C-12h). El resto de histogramas quedan recogidos en el Apéndice E, Figuras VI.3 a VI.5, al final de este Capítulo.

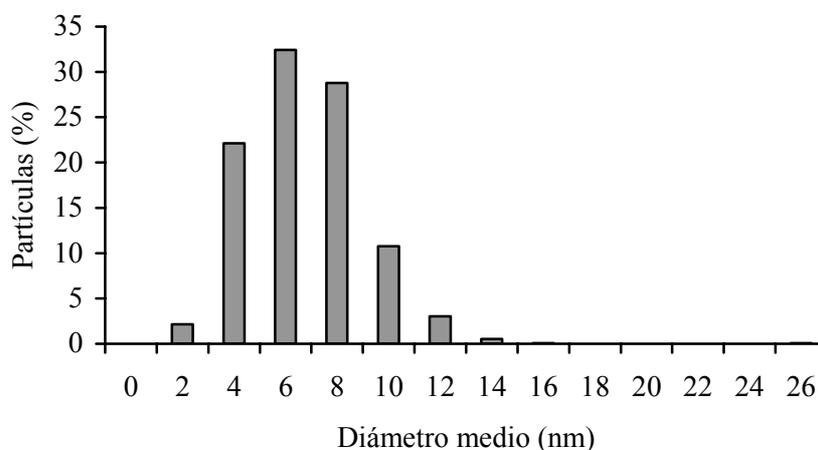


Figura 6.10.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas en el catalizador B-2PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

Este comportamiento tampoco resulta inusual para catalizadores del tipo Pd/C^{73,76,100,101} y para catalizadores del tipo Pd/SiO₂^{55,58}, en los cuales se ha observado que la quimisorción de H₂, O₂ y CO se vió suprimida, proporcionando valores de dispersión, a partir de los distintos adsorbatos, que no son consistentes entre ellos. Además, también se observó cómo se veía suprimida la formación de la fase β -hidruro. De hecho el valor de la relación $H_{\text{absorbido}}/Pd_{\text{másico}}$ (relación del β -hidruro, expresado como $H_{\text{rev.}}/Pd$ en la Tabla 6.2) disminuye considerablemente respecto del valor máximo de esta relación para el Pd másico (0,66). Estos hechos pueden deberse a la migración de átomos de carbono hacia la

superficie y el interior de los cristales de Pd durante el pretratamiento del catalizador. La fuente carbonosa puede proceder tanto del precursor, en el caso de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, ya que este hecho se ha observado también para catalizadores del tipo Pd/SiO₂, como del propio soporte en el caso de los catalizadores preparado a partir de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y PdCl₂, como también se ha observado en otros catalizadores Pd/C preparados a partir de H₂PdCl₄ y Pd(NH₃)₄(NO₃)₂¹⁰².

Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que la quimisorción de H₂ se encuentra más o menos inhibida en los catalizadores de Pd empleados. Esta inhibición puede deberse a la presencia de depósitos carbonos (“fouling”) sobre las partículas de Pd. La mayor inhibición en la quimisorción de H₂ se da en aquellos catalizadores pretratados únicamente en He, debido a la mayor presencia de depósitos carbonosos. Por el contrario, la menor inhibición en la quimisorción de H₂ se produce en aquellos catalizadores pretratados en He-H₂. En ellos, el valor de \bar{d}_{H_2} es ligeramente superior al valor de \bar{d}_{DRX} , lo que indica que el pretratamiento en H₂ limpia la superficie de Pd de posibles restos carbonosos.

En lo que respecta a la quimisorción de CO el valor de \bar{d}_{CO} es similar a \bar{d}_{H_2} y mayor que \bar{d}_{DRX} en el caso del catalizador B-1PdCl tratado en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h), que es el único en el que se usaron las tres técnicas. Sin embargo, en el caso del catalizador B-1PdN tratado en He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h) el valor de \bar{d}_{CO} es un grado mayor que el de \bar{d}_{DRX} . Por tanto, la quimisorción de CO también parece estar afectada por los depósitos carbonosos sobre las partículas de Pd.

Los valores de \bar{d}_{MET} son similares o ligeramente inferiores a los de \bar{d}_{DRX} . En el último caso esto es debido a que la técnica de DRX no detecta partículas menores de 4 nm y, por tanto, éstas no participan en el cómputo del tamaño medio de partículas. No obstante, los valores obtenidos por estas técnicas son muy parecidos, por lo que debido al problema asociado con la quimisorción de H₂ y CO, los valores de \bar{d}_{MET} y \bar{d}_{DRX} se usarán en esta Memoria como los más correctos para el tamaño medio de las partículas de Pd.

En el caso de los catalizadores preparados usando [Pd(acac)₂] como precursor, los diferentes tratamientos utilizados dan lugar a catalizadores con valores de \bar{d} bastante parecidos. Estos resultados son algo diferentes a los encontrados con catalizadores Pd/SiC preparados también a partir de [Pd(acac)₂]. En ellos se obtuvo la mejor dispersión tras un tratamiento en atmósfera inerte, mientras que si se trataban en O₂-H₂ o en H₂ se obtenían tamaños de partícula muy superiores²⁹.

En general, si se comparan los mismos catalizadores de platino y paladio, preparados a partir del mismo precursor y sometidos al mismo pretratamiento, se observa como, de forma general, los tamaños medios de las partículas metálicas obtenidos para los catalizadores de platino son inferiores a los de los catalizadores de paladio. Este hecho podría ser debido a la mayor facilidad de sinterización de las partículas de Pd que de las partículas de Pt.

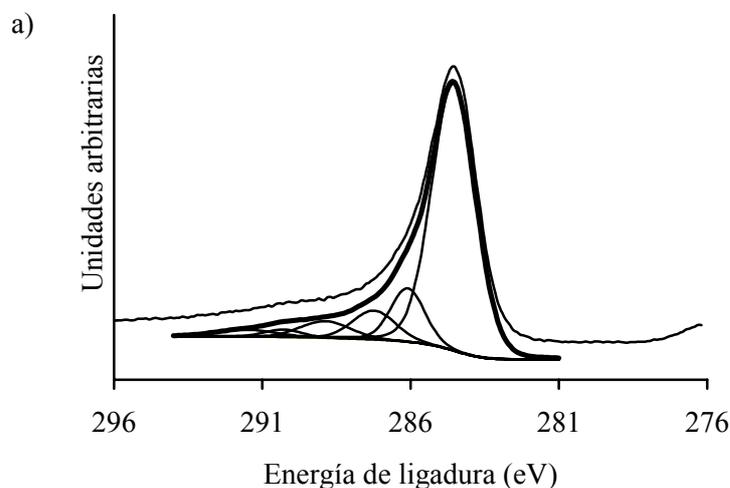
Finalmente, si se comparan los catalizadores preparados a partir de los tres precursores, y para un mismo pretratamiento, los catalizadores con mayores valores de

\bar{d} se obtienen cuando se usa $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ como precursor, mientras que los menores valores se obtienen con $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

6.3.2.- Naturaleza química y distribución del Pd

Al igual que en el caso de los catalizadores de platino, la naturaleza química y distribución de la fase activa de los catalizadores soportados y pretratados en las diferentes atmósferas se ha estudiado mediante XPS.

El tratamiento y los criterios de deconvolución para las regiones espectrales del C_{1s} y O_{1s} de los distintos catalizadores ha sido el mismo que se empleó y explicó en el Capítulo III para los catalizadores de platino. Igualmente, a modo de ejemplo se muestra en la Figura 6.11 el espectro XPS de la muestra B-2PdAc fresca mostrando los picos de las regiones C_{1s} , O_{1s} y Pd_{3d} con su correspondiente ajuste.



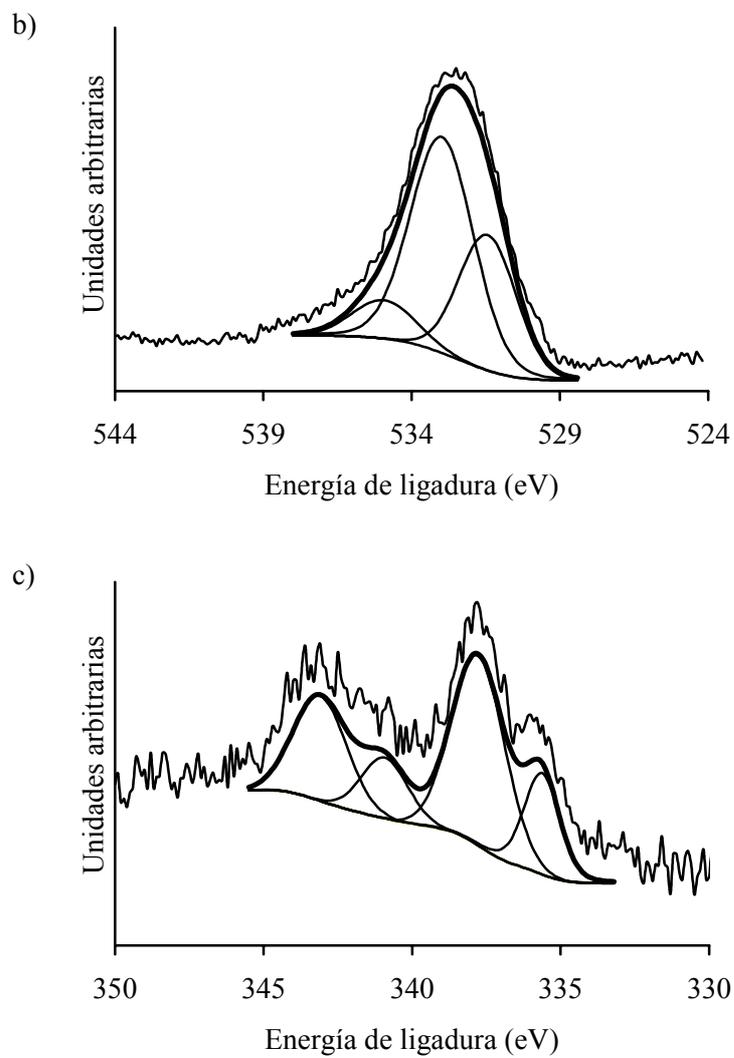


Figura 6.11.- Perfiles XPS de las regiones: a) C_{1s} , b) O_{1s} y c) Pd_{3d} del catalizador B-2PdAc fresco.

En la bibliografía se indica la existencia de especies oxigenadas unidas al paladio para el caso del precursor, $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ con una energía aproximada de 529,3 eV. Sin embargo, tras haberse intentado deconvolucionar la región del oxígeno con esta componente, el mejor ajuste se obtenía, tras sucesivas iteraciones, teniendo en cuenta únicamente las componentes previamente comentadas. Habríamos de tener en cuenta, como posteriormente se comentará, que el precursor se encuentra parcialmente descompuesto en el catalizador fresco.

A partir de los perfiles de XPS se han obtenido, por una parte, el contenido en oxígeno de los catalizadores (porcentaje másico), O_{XPS} , y, por otra, las energías de ligadura (EL) y porcentajes de área de cada uno de los picos en que se deconvolucionaron los espectros. Estos resultados se encuentran en las Tablas 6.4 a 6.6 para las series B-PdN, B-PdAc y B-PdCl, respectivamente.

Al comparar los valores de $\% \text{O}_{\text{XPS}}$ para los distintos catalizadores frescos y tratados se observa cómo el tratamiento disminuye el contenido en O_{XPS} . También se puede ver como, de entre todos los valores de $\% \text{O}_{\text{XPS}}$ de las tres series de catalizadores frescos, los superiores son para la serie B-PdAc probablemente por la aportación de los grupos oxigenados del precursor $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

Los resultados de estas Tablas también muestran como la proporción de complejos superficiales de oxígeno con enlace simple C-O es mayor que los que poseen enlace doble C=O.

Tabla 6.4.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores de la serie B-PdN frescos y tratados en las distintas atmósferas. Entre paréntesis, los porcentajes de cada pico.

Catalizador	C _{1s}	% pico	O _{1s}	% pico	%O _{XPS}
B-1PdN fresco	284,6	(70)	531,5	(38)	5,9
	286,1	(13)	533,1	(51)	
	287,3	(8)	534,9	(11)	
	289,0	(5)			
	290,5	(3)			
	291,8	(2)			
B-2PdN fresco	284,6	(68)	531,5	(39)	5,3
	286,1	(19)	533,3	(54)	
	288,0	(7)	536,0	(7)	
	289,8	(3)			
	291,1	(2)			
	292,4	(1)			
B-1PdN/He-H ₂	284,6	(67)	531,5	(39)	5,3
	286,0	(17)	532,9	(53)	
	287,5	(6)	534,7	(8)	
	289,0	(4)			
	290,4	(3)			
	291,9	(2)			
B-2PdN/He-H ₂	284,6	(69)	531,0	(24)	4,6
	286,1	(17)	532,9	(63)	
	287,7	(7)	535,0	(13)	
	289,4	(4)			
	290,8	(2)			
	292,1	(1)			

Tabla 6.5.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores de la serie B-PdAc frescos y tratados en las distintas atmósferas. Entre paréntesis, los porcentajes de cada pico.

Catalizador	C _{1s}	% pico	O _{1s}	% pico	%O _{XPS}
B-1PdAc fresco	284,6	(73)	531,7	(36)	7,9
	286,2	(12)	533,3	(54)	
	287,4	(7)	535,2	(10)	
	289,0	(5)			
	290,5	(2)			
	291,5	(2)			
B-2PdAc fresco	284,6	(72)	531,4	(32)	6,3
	286,1	(11)	533,0	(58)	
	287,2	(18)	534,9	(10)	
	288,9	(5)			
	290,3	(2)			
	291,5	(2)			
B-1PdAc/He-H ₂	284,6	(69)	531,5	(33)	5,9
	286,0	(12)	533,0	(45)	
	287,2	(8)	534,7	(22)	
	288,9	(5)			
	290,4	(3)			
	291,8	(2)			
B-2PdAc/He-H ₂	284,6	(68)	531,4	(22)	4,7
	286,0	(18)	532,9	(66)	
	287,2	(7)	535,1	(13)	
	289,0	(4)			
	290,4	(2)			
	291,7	(2)			
B-2PdAc/H ₂	284,6	(69)	531,4	(34)	5,2
	286,1	(19)	533,1	(57)	
	287,6	(4)	535,6	(9)	
	288,9	(3)			
	290,4	(3)			
	291,7	(2)			
B-2PdAc/O ₂ -H ₂	284,6	(70)	531,3	(22)	5,1
	286,1	(18)	533,0	(50)	
	287,8	(6)	534,7	(17)	
	289,3	(3)			
	290,6	(2)			
	291,8	(2)			

Tabla 6.6.- Energías de ligadura (eV) de las regiones C_{1s} y O_{1s} de los catalizadores de la serie B-1PdCl frescos y tratados. Entre paréntesis, los porcentajes de cada pico.

Catalizador	C_{1s}	% pico	O_{1s}	% pico	% O_{XPS}
B-1PdCl fresco	284,6	(70)	531,3	(34)	6,0
	286,2	(11)	532,9	(56)	
	287,3	(9)	534,6	(10)	
	289,0	(7)			
	290,7	(2)			
	291,8	(2)			
B-1PdCl/He-H ₂	284,6	(67)	531,4	(27)	5,3
	285,9	(15)	532,8	(57)	
	287,2	(8)	534,4	(16)	
	289,0	(4)			
	290,3	(2)			
	291,5	(1)			

En las Tablas 6.7 a 6.9 se recogen las EL de los picos de las regiones espectrales Pd_{3d} , N_{1s} y Cl_{2p} para las tres series de catalizadores. Los espectros XPS de las muestras B-1PdN y B-1PdCl frescas mostrando los picos de las regiones Pd_{3d} , N_{1s} y Cl_{2p} se recogen en las Figuras 6.12 y 6.13 a modo de ejemplo. Igualmente, en la Figura 6.14 se recoge el espectro de la región Pd_{3d} correspondiente al catalizador B-2PdN tratado en He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), del catalizador B-2PdAc tratado en H₂(400 °C-12h) y del catalizador B-1PdCl tratado en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h). El resto de espectros de la región Pd_{3d} de los demás catalizadores pretratados quedan recogidos en el Apéndice E, Figura VI.6, al final de este Capítulo.

Tabla 6.7.- Energías de ligadura (eV) de la región Pd3d_{5/2}, N_{1s} y Cl2p_{3/2} de los catalizadores de la serie B-PdN frescos y tratados en las distintas atmósferas. Relación atómica superficial Pt/C, % másico Pd_{XPS} y %Pd_{XPS}/%Pd_{TOTAL}.

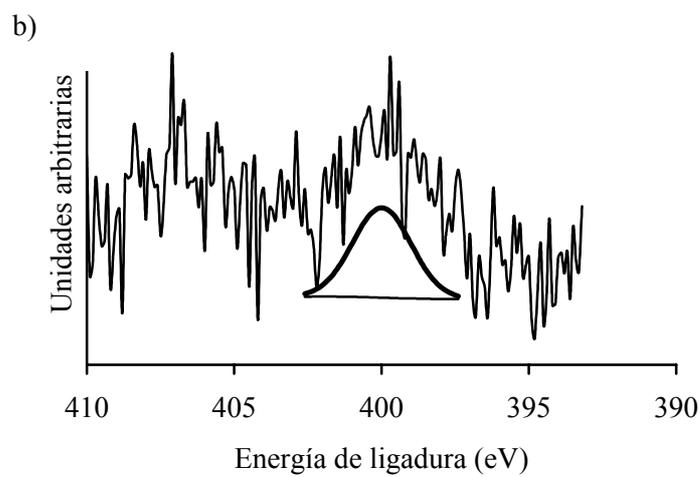
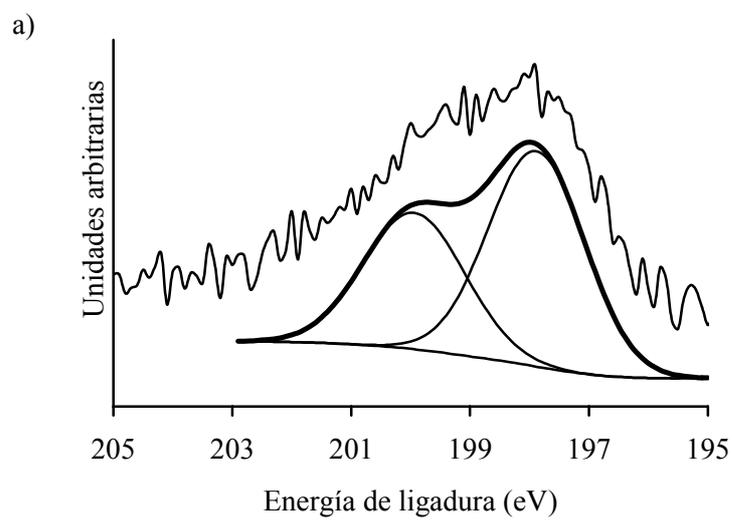
Catalizador	Pd3d _{5/2}	N _{1s}	Cl2p _{3/2}	%N _{XPS}	%Cl _{XPS}	Pd/C	%Pd _{XPS}	% Pd _{XPS} /%Pd _{TOTAL}
B-1PdN fresco	338,0	400,0	197,9	0,20	0,5	0,0009	0,8	0,7
B-2PdN fresco	338,0	399,8	197,9	0,30	0,7	0,0015	1,3	0,6
B-1PdN/He-H ₂	335,7	-	-	-	-	0,0010	0,9	0,7
B-2PdN/He-H ₂	335,8	-	-	-	-	0,0019	1,6	0,8

Tabla 6.8.- Energías de ligadura (eV) de la región Pd3d_{5/2} de los catalizadores de la serie B-PdAc frescos y tratados en las distintas atmósferas. Relación atómica superficial Pt/C, % másico Pd_{XPS} y %Pd_{XPS}/_{%Pd}_{TOTAL}.

Catalizador	Pd3d _{5/2}	Pd/C	%Pd _{XPS}	% Pd _{XPS} / _{%Pd} _{TOTAL}
B-1PdAc fresco	335,8 (41) 337,9 (59)	0,0011	0,9	0,8
B-2PdAc fresco	335,6 (28) 337,8 (72)	0,0017	1,4	0,7
B-1PdAc/He-H ₂	335,9	0,0047	3,8	3,5
B-2PdAc/He-H ₂	335,8	0,0021	1,7	0,8
B-2PdAc/H ₂	335,9	0,0036	3,0	1,4
B-2PdAc/O ₂ -H ₂	335,9	0,0038	3,1	1,5

Tabla 6.9.- Energías de ligadura (eV) de la región Pd3d_{5/2} y Cl2p_{3/2} de los catalizadores de la serie B-PdCl frescos y tratados. Relación atómica superficial Pt/C, % másico Pd_{XPS} y %Pd_{XPS}/_{%Pd}_{TOTAL}.

Catalizador	Pd3d _{5/2}	Cl2p _{3/2}	%Cl _{XPS}	Pd/C	%Pd _{XPS}	% Pd _{XPS} / _{%Pd} _{TOTAL}
B-1PdCl fresco	337,2	197,9	0,8	0,0007	0,6	0,5
B-1PdCl/He-H ₂	335,9	-	-	0,0004	0,3	0,3



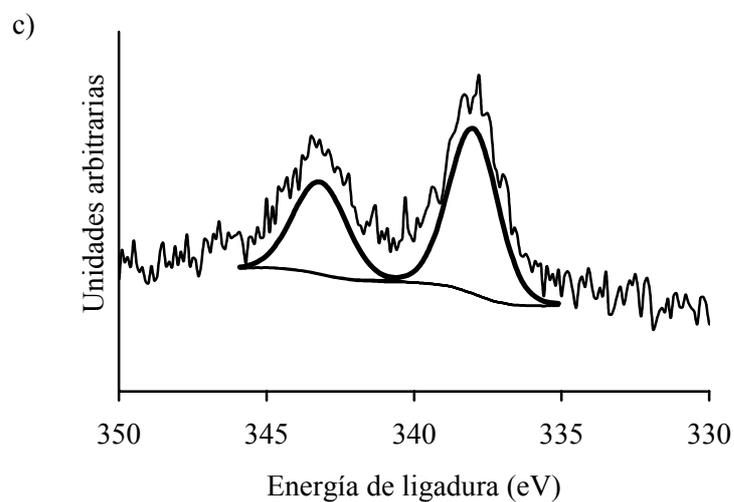
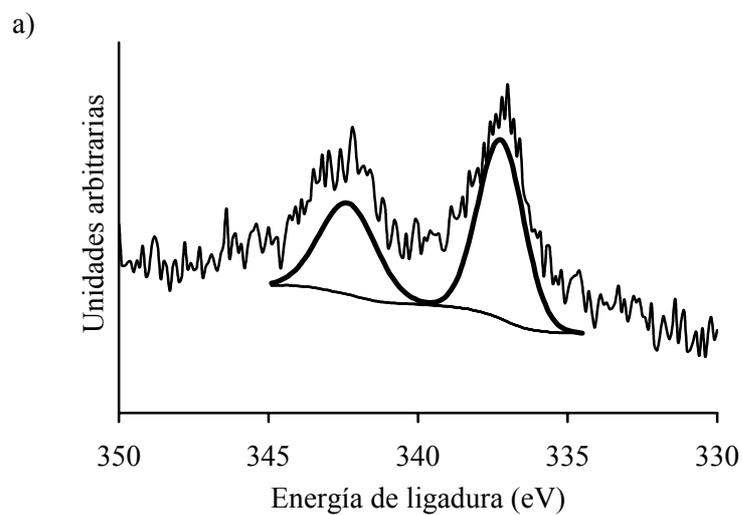


Figura 6.12.- Perfiles XPS de las regiones: a)Cl_{2p}, b)N_{1s} y c)Pd_{3d} del catalizador B-1PdNfresco.



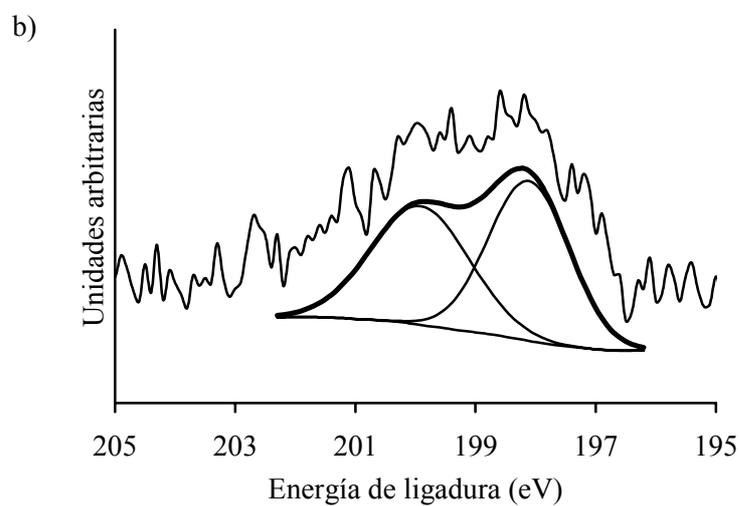
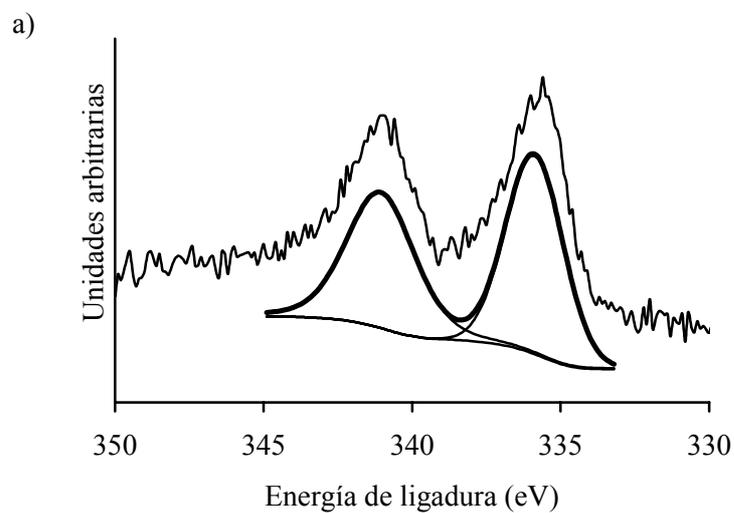


Figura 6.13.- Perfiles XPS de las regiones: a) Pd_{3d} y b) Cl_{2p} del catalizador B-1PdCl fresco.



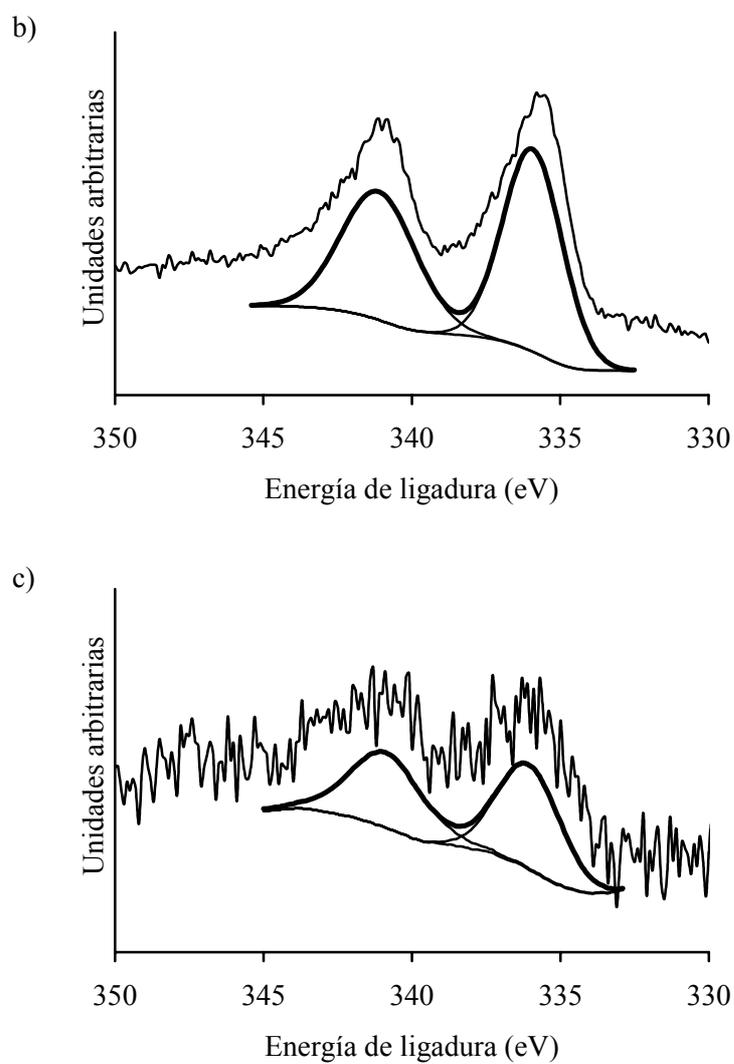


Figura 6.14.- Perfiles XPS de las regiones Pd3d de los catalizadores: a) B-2PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), b) B-2PdAc/H₂(400 °C-12h) y c) B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

El espectro de Pd_{3d} se deconvolucionó en dos picos correspondientes a sus componente 5/2 y 3/2, siendo la componente Pd3d_{5/2}, de más baja EL, la empleada para discutir la naturaleza y estado de oxidación del paladio¹⁰³.

En cuanto a las EL de la región Pd3d_{5/2} hay que comentar, en primer lugar, que en los catalizadores frescos de las series B-PdN y B-PdCl, sólo se detecta paladio en estado de oxidación II. Las EL obtenidas están comprendidas entre 337,2 y 338,0 eV encontrándose dichos valores en la bibliografía asignados a ese estado de oxidación en los compuestos precursores correspondientes, [Pd(NH₃)₄]Cl₂ y PdCl₂ o H₂PdCl₄^{15,28,47,103,104}.

Sin embargo, para los catalizadores frescos de la serie B-PdAc se detecta Pd en estado metálico y en estado de oxidación (II). Las EL obtenidas para el paladio metálico están comprendidas entre 335,6 y 335,8 eV y para el paladio en estado de oxidación II, entre 337,8 y 337,9 eV, encontrándose dichos valores en la bibliografía asignados a esos estados de oxidación en ese compuesto precursor^{44,105}. Por lo tanto, podemos asumir que existe una descomposición parcial del precursor durante la preparación del catalizador que da lugar a la reducción del Pd(II) a Pd(0). Esto puede deberse al propio poder reductor del soporte o a la de los restos carbonosos del acetilacetato. Además, también se ha observado, en algunos casos, que el propio haz de electrones de los rayos X reduce parcialmente el precursor si la exposición a los mismos es elevada¹⁰⁶. En la bibliografía también existen trabajos⁴⁴ que indican que una característica común de los complejos tipo carboxilato es la de descomponerse parcialmente, cuando se someten a ultra alto vacío y a irradiación con rayos X. En este punto se ha de comentar que se hizo el análisis XPS al catalizador fresco B-1PdAc congelado y continuaban apareciendo las dos componentes energéticas correspondientes a Pd(II) y Pd(0). Igualmente se ha observado que los catalizadores preparados a partir de [Pd(thd)₂] y soportados sobre sílice y alúmina¹⁰⁷

presentaban la componente debida al Pd metálico. Dado que el mecanismo de interacción de los β -dicetonatos con los óxidos no explica la formación de partículas metálicas durante la adsorción de los mismos, este hecho debe justificarse mediante un mecanismo adicional de descomposición o eliminación de los ligandos con la consecuente reducción metálica.

En los catalizadores obtenidos con los tres precursores pretratados en cualquiera de las atmósferas estudiadas sólo se detecta paladio en estado de oxidación cero, Tablas 6.7 a 6.9. Las EL obtenidas están comprendidas entre 335,7 y 335,9, encontrándose ambas en la bibliografía asignadas a dicho estado de oxidación^{103,104,108-110}, particularmente cuando el paladio se encuentra soportado sobre carbón, mientras que para paladio másico se ha indicado un valor de $335,2 \pm 0,3$ eV^{15,104,108,109,111,112}.

En lo que respecta a los valores de EL para el Pd⁰ no se observan cambios significativos para los catalizadores preparados con los tres precursores y pretratados en las diversas atmósferas. Sin embargo, en el caso de platino sí había variaciones en el valor de EL según la atmósfera y el tamaño medio de partícula metálica obtenido. Esto se debe a que en el caso del paladio los tamaños de partícula obtenidos con los diversos pretratamientos son bastante parecidos.

En lo que respecta al N_{1s} y el Cl_{2p} para la serie de catalizadores B-PdN y B-PdCl, observamos que estos elementos solo se detectan en los catalizadores frescos, Tablas 6.7 y 6.9, ya que con los diversos pretratamientos se eliminan los mismos. Los valores de EL para ambos son los correspondientes a los valores encontrados en bibliografía para el grupo amina así como para el ión cloruro¹⁰³, respectivamente.

En las Tablas 6.7 a 6.9 también se recoge el porcentaje másico, N_{XPS} , Cl_{XPS} y Pd_{XPS} . Este último permitió calcular la relación $\%Pd_{XPS}/\%Pd_{TOTAL}$. Igualmente también se recoge la relación atómica Pd/C, que puede ser un parámetro indicativo de la dispersión, pero no se ha de tomar este valor de un modo aislado, sino complementario al de resto de técnicas empleadas para la caracterización.

Al observar los valores del parámetro $\%Pd_{XPS}/\%Pd_{TOTAL}$ se pone de manifiesto que los catalizadores frescos presentan valores menores que la unidad y, por lo tanto, el metal se sitúa principalmente en el interior de las partículas carbonosas. Los valores obtenidos son muy similares para los tres precursores empleados, así como para los distintos porcentajes metálicos empleados para las series B-PdN y B-PdAc.

En los catalizadores de la serie B-PdN, Tabla 6.7, el tratamiento en He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h) no afecta al valor de la relación $\%Pd_{XPS}/\%Pd_{TOTAL}$ en ninguno de los dos catalizadores, B-1PdN y B-2PdN.

En la serie B-PdAc, Tabla 6.8, el tratamiento en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h) produce un aumento considerable de la anterior relación para el catalizador B-1PdAc, no así para su homólogo B-2PdAc, la cual permanece invariable con respecto al catalizador fresco. Sin embargo, el tratamiento de este último catalizador en atmósfera de H₂ o en la combinada O₂(250 °C-0,5h)-H₂(400°C-12h) hace aumentar la relación $\%Pd_{XPS}/\%Pd_{TOTAL}$. Los incrementos en esta relación, después de los pretratamientos, estarían relacionados con la segregación del metal hacia la superficie externa de las partículas de carbón. Por último, en el catalizador B-1PdCl, Tabla 6.9, la anterior relación prácticamente no varía con el pretratamiento.

6.4.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos parecen indicar que, tanto la quimisorción de H₂ como la de CO, se encuentran inhibidas en los catalizadores de Pd utilizados. Esta inhibición puede ser debida a la presencia de depósitos carbonos (“fouling”) sobre las partículas de Pd. Estos depósitos pueden provenir del precursor, en caso de usar el [Pd(acac)₂], o del mismo soporte. En el caso de la quimisorción de H₂ la mayor inhibición se produce en aquellos catalizadores pretratados en He. Por el contrario, la menor inhibición se da cuando el pretratamiento se realiza en He-H₂, lo que indica que el pretratamiento en H₂ limpia la superficie de Pd de posibles restos carbonosos. Por tanto, las técnicas de quimisorción no dan en este caso un valor correcto del tamaño medio de partícula de Pd.

El tamaño medio de las partículas de Pd determinado mediante MET es similar o ligeramente inferior al determinado mediante DRX. En este último caso debido a que la DRX no detecta partículas por debajo de 4 nm en tamaño. No obstante los tamaños medios obtenidos mediante estas técnicas se considerarán los más correctos.

Si se comparan los distintos precursores de Pd empleados, el [Pd(NH₃)₄]Cl₂ da lugar a los catalizadores con mayor tamaño medio de partícula y el [Pd(acac)₂] a los de menor tamaño medio.

Por otra parte, en los catalizadores frescos preparados a partir del [Pd(NH₃)₄]Cl₂ y PdCl₂ sólo se detecta Pd(II), mientras que en el preparado a partir del [Pd(acac)₂] se detecta una mezcla de Pd(II) y Pd(0). Sin embargo, después de los distintos pretratamientos sólo se detecta Pd metálico. En el caso de los catalizadores frescos los valores de la relación %Pd_{XPS}/%Pd_{TOTAL} son menores de la unidad y muy similares entre sí, independientemente del precursor usado o del porcentaje de metal. El pretratamiento

de los catalizadores de las series B-PdN y B-PdCl prácticamente no afecta a la anterior relación. Sin embargo en la serie B-PdAc los pretratamientos sí alteran el valor de la relación $\%Pd_{XPS}/\%Pd_{TOTAL}$, lo que se ha asociado con la mayor o menor segregación de las partículas de Pd hacia la superficie externa de las partículas de carbón.

6.5.- BIBLIOGRAFÍA

1. N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, (1984).
2. P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, (1967).
3. M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation: Techniques and Applications*, (1971).
4. W. H. Jones, *Catalysis in Organic Synthesis*, (1980).
5. *Hydrogenation Methods*, (1985).
6. L. Cervený, *Chem. Eng. Commun.*, **83**, 31, (1989).
7. R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, (1996).
8. A. J. Bird, *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, (1987).
9. T. Paryjczak, J. M. Farbotko y K. W. Jozwiak, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 227, (1982).
10. W. Juszczak, Z. Karpinski, D. Lomat, J. Pielaszek, Z. Paal y A. Y. Stakheev, *J. Catal.*, **142**, 617, (1993).
11. M. Selva, M. Signoreto, G. Strukul, F. Boccuzzi, A. Benedetti, P. Canton y G. Fagherazzi, *J. Catal.*, **150**, 356, (1994).
12. F. Devisse, J. F. Lambert, M. Che, J. P. Boitiaux, B. Didillon y P. Sarrazin, *Europacat-I*, (1993).
13. M. Viniegra, V. Arroyo y R. Gomez, *Appl. Catal. A*, **44**, 1, (1993).
14. N. Krishnankutty y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **155**, 327, (1995).

15. W. J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura y M. Haruta, *Appl. Catal. A*, **213**, 225, (2001).
16. J. Goetz, M. A. Volpe y R. Touroude, *J. Catal.*, **164**, 369, (1996).
17. V. H. Sandoval y C. E. Gigola., *Appl. Catal. A*, **148**, 81, (1996).
18. M. Gurraths, T. Kuretzky, H. P. Boehm, L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn y V. A. Likholobov, *Carbon*, **38**, 1241, (2000).
19. P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker y D. K. Ross, *J. Catal.*, **181**, 145, (1999).
20. Y. A. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov y V. I. Zaikovskii, *Appl. Catal. A*, **54**, 277, (1989).
21. P. C. L'Argentièrre, E. A. Cagnola, D. A. Liprandi, M. C. Román-Martínez y C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. A*, **172**, 41, (1998).
22. P. C. L'Argentièrre, D. A. Liprandi, E. A. Cagnola y N. S. Fígoli, *Catal. Lett.*, **44**, 101, (1997).
23. C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano y P. C. L'Argentièrre, *Carbon*, **38**, 157, (2000).
24. A. L. Bonivardi y M. A. Baltanás, *Thermochimica Acta*, **191**, 63, (1991).
25. H. C. Yao y Y. F. Yu-Yao, *J. Catal.*, **86**, 254, (1984).
26. C. Neyertz y M. Volpe, *Colloid. Surf. A*, **136**, 63, (1998).
27. D. H. Kim, S. I. Woo y O. Yang, *Appl. Catal. B*, **26**, 285, (2000).
28. P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna y M. S. Hegde, *J. Catal.*, **196**, 293, (2000).
29. C. Méthivier, B. Béguin, M. Brun, J. Massardier y J. C. Bertolini, *J. Catal.*, **173**, 374, (1998).
30. G. Tonetto, M. L. Ferreira y D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A*, **171**, 123, (2001).
31. C. F. Cullis y B. M. Willatt, *J. Catal.*, **83**, 267, (1983).

32. T. R. Baldwin y R. Burch, *Catal. Lett.*, **6**, 131, (1990).
33. R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young y R. G. Lee, *J. Catal.*, **122**, 280, (1990).
34. R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young y R. G. Lee, *J. Catal.*, **122**, 295, (1990).
35. F. H. Rinbeiro, M. Chow y R. A. Dalla-Betta, *J. Catal.*, **146**, 537, (1994).
36. K. Sekisawa., K. Eguchi, H. Widjaja, M. Machida y H. Arai, *Catal. Today*, **28**, 245, (1996).
37. G. Pecchi, P. Reyes, I. Concha y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **179**, 309, (1998).
38. R. S. Monteiro, L. C. Dieguez y M. Schmal, *Catal. Today*, **65**, 77, (2001).
39. H. Arai y M. Machida, *Catal. Today*, **10**, 81, (1991).
40. J. H. Lee y D. L. Trimm, *Fuel Proc. Technol.*, **42**, 339, (1995).
41. V. Labalme, N. Benhamou, N. Guilhaume, E. Garbowski, M. Primet, *Appl. Catal. A*, **133**, 351, (1995).
42. E. Marceau, M. Che, J. Saint-Just y J. M. Tatiboüet, *Catal. Today*, **29**, 415, (1996).
43. T. Mailliet, J. Barbier y D. Duprez, *Appl. Catal. B*, **9**, 251, (1996).
44. S. Hermans, M. Wenkin y M. Devillers, *J. Mol. Catal.A*, **136**, 59, (1998).
45. E. J. A. X. Van de Sandt, A. Wiersma, M. Makkee, H. Van Bekkum y J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A*, **173**, 161, (1998).
46. A. Wiersma, E. J. A. X. Van de Sandt, M. A. Den Hollander, H. Van Bekkum, M. Makkee y J. A. Moulijn, *J. Catal.*, **177**, 29, (1998).
47. S. Ordóñez, F. V. Díez y H. Sastre, *Appl. Catal. B*, **31**, 113, (2001).
48. G. D. F. Jackson, W. H. F. Sasse, C. P. Whittle, *Aust. J. Chem.*, **16**, 1126, (1963).
49. T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. García-Figueroa y R. Gomez, *J. Catal.*, **138**, 463, (1992).
50. W. Zou y R. D. Gonzalez, *Appl. Catal. A*, **126**, 351, (1995).
51. R. L. Augustine y S. T. O'Leary, *J. Mol. Catal. A*, **95**, 277, (1995).

52. G. Fogassy, L. Hegedus, A. Tungler, A. Lévai y T. Máthé, *J. Mol. Catal. A*, **154**, 237, (2000).
53. D. Amalric-Popescu y F. Boszon-Venduraz, *Catal. Lett.*, **64**, 125, (2000).
54. C. Sivaraj, C. Contescu, J. A. Schwartz, *J. Catal.*, **132**, 422, (1991).
55. D. Lomot, W. Juszczyk, Z. Karpinski y F. Bonzon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **93**, 2015, (1997).
56. J. C. Kenvin y M. G. White, *Langmuir*, **7**, 1198, (1991).
57. V. Dal Santo, L. Sordelli, C. Dossi, S. Recchia, E. Fonda, G. Vlaic y R. Psaro, *J. Catal.*, **198**, 296, (2001).
58. W. Daniell, H. Landes, N. E. Fouad y H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A*, **178**, 211, (2002).
59. J. P. Boitiaux, J. Cosyns y S. Vasudevan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **16**, 123, (1983).
60. J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigola y R. Touroude, *J. Catal.*, **153**, 86, (1995).
61. R. S. Monteiro, L. C. Dieguez y M. Schmal, *Catal. Today*, **65**, 77, (2001).
62. H. Jin, S. E. Park, J. M. Lee y S. K. Ryu, *Carbon*, **34**, 429, (1996).
63. G. Farkas, L. Hegedus, A. Tungler, T. Mathe, J. L. Figueiredo y M. Freitas, *J. Mol. Catal. A*, **153**, 215, (2000).
64. M. S. Hoogenraad, R. A. G. M. M. Van Leeuwarden, G. J. B. Van Breda Vriesman, A. Broersma, A. J. Van Pillen y J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 263, (1995).
65. G. R. Heal y L. L. Mkyula, *Carbon*, **26**, 815, (1988).
66. M. G. Musolino, C. Milone, G. Neri, L. Bonaccorsi, R. Pietropaolo y S. Galvagno, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 239, (1997).
67. B. Czajka y P. Kirszensztejn, *J. Therm. Anal. Calorimetr.*, **55**, 619, (1999).
68. E. M. Moroz, P. A. Simonov, S. V. Bogdanov y A. L. Chuvilin, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 1074, (2000).

69. G. R. Heal y L. L. Mkyula, *Carbon*, **26**, 815, (1988).
70. Y. A. Ryndin, O. S. Alekseev, P. A. Simonov, V. A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A*, **55**, 109, (1989).
71. V. B. Fenelonov, L. B. Avdeeva, O. V. Goncharova, L. G. Okkel, P. A. Simonov, A. Y. Derevyankin y V. A. Likholobov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 825, (1995).
72. P. A. Simonov, E. M. Moroz, A. L. Chuvilin, V. N. Kolomiichuk, A. I. Boronin y V. A. Likholobov., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 977, (1995).
73. N. Krishnankutty y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **155**, 312, (1995)
74. P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin, E. M. Moroz, A. I. Boronin, A. L. Chuvilin y V. A. Likholobov, *Carbon*, **35**, 73, (1997).
75. P. A. Simonov, A. V. Romanenko, I. P. Prosvirin, A. L. Kryukova, A. L. Chuvilin, S. V. Bogdanov, E. M. Moroz y V. A. Likholobov, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **118**, 15, (1998).
76. N. Krishnankutty, J. Li y M. A. Vannice, *Appl. Catal. A*, **173**, 137, (1998).
77. P. Albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker y D. K. Ross, *J. Catal.*, **181**, 145, (1999).
78. A. Benedetti, L. Bertoldo, P. Canton, G. Goerigk, F. Pinna, P. Riello y S. Polizzi, *Catal. Today*, **49**, 485, (1999).
79. P. A. Simonov, S. Y. Troitskii y V. A. Likholobov, *Kinet. Catal.*, **41**, 255, (2000).
80. M. S. Hoogenraad, M. F. Onwezen, A. J. Van Dillen y J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1331, (1996).
81. B. L. Mojet, M. S. Hoogenraad, A. J. Van Dillen, J. W. Geus y D. C. Koningsberger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 4371, (1997).
82. W. Teunissen, A. A. Bol y J. W. Geus, *Catal. Today*, **48**, 329, (1999).
83. E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, N. Pagalos, J. O. Besenhard, C. I. Donner y M. Wicher, *Electrochim. Acta*, **38**, 793, (1993).

84. M. S. Hoogenraad, M. F. Onwezen, A. J. Van Dillen y J. W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 1331, (1996).
85. C. Dossi, R. Psaro, A. Bartsch, E. Brivio, A. Galasco y P. Losi., *Catal. Today.*, **17**, 527, (1993).
86. C. Dossi, R. Psaro, A. Bartsch, A. Fusi, L. Sordelli, R. Ugo, M. Bellatreccia, R. Zanoni y G. Vlaic, *J. Catal.*, **145**, 377, (1994).
87. C. Dossi, R. Psaro, L. Sordelli, M. Bellatreccia y R. Zanoni, *J. Catal.*, **159**, 435, (1996).
88. R. Ugo, C. Dossi y R. Psaro, *J. Mol. Catal. A*, **107**, 13, (1996).
89. E. Lesage-Rosenberg, G. Vlaic, H. Dexpert, P. Lagarde y E. Freund, *Appl. Catal. A*, **22**, 211, (1986).
90. V. Cominos y A. Gavriilidis, *The European Physical Journal Applied Physics*, **15**, 23, (2001).
91. G. Prelazzi, M. Cerboni y G. Leofanti, *J. Catal.*, **181**, 73, (1999).
92. G. Leonard, *Inorganic Index of Power Diffraction File (J.C.P.D.S.)*, (2004).
93. W. W. Wendlandt y L. A. Funes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1879, (1964).
94. C. Dossi, R. Psaro, A. Fusi, S. Recchia, V. Dal Santo y L. Sordelli, *Thermochimica Acta*, **317**, 157, (1998).
95. J. E. Benson, H. S. Hwang y M. Boudart, *J. Catal.*, **30**, 146, (1973).
96. F. A. Lewis, *The Palladium Hydrogen System*, (1967).
97. E. Wicke y H. Brodowsky, *Hydrogen in Metals II, Topics in Appl. Phys.*, (1978).
98. P. C. Aben, *J. Catal.*, **10**, 224, (1968).
99. P. Chou y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **104**, 1, (1987).
100. J. A. Konvalinka y J. J. F. Scholten, *J. Catal.*, **48**, 374, (1977).
101. A. Chen, A. Benesi y M. A. Vannice, *J. Catal.*, **119**, 14, (1989).

102. R. W. Wunder, J. W. Cobes, J. Phillips, L. R. Radovic, A. J. Lopez-Peinado y F. Carrasco-Marín, *Langmuir*, **9**, 984 (1993).
103. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (1970).
104. Y. A. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin, V. I. Bukhtiyarov y V. I. Zaikovskii, *Appl. Catal. A*, **54**, 277, (1989).
105. G. Y. Meng, L. Huang, M. Pan, C. S. Chen y D. K. Peng, *Materials Research Bulletin*, **32**, 385, (1997).
106. H. Karhu, A. Kalantar, I. J. Väyrynen, T. Salmi y D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A*, **247**, 283, (2003).
107. M. Lashdaf, T. Hatanpä, A. O. I. Krause, J. Lahtinen, M. Lindblad y M. Tiita, *Appl. Catal. A*, **241**, 51, (2003).
108. N. Arul-Dhas, H. Cohen y A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6834, (1997).
109. A. P. Pijpers y L. Lefferts, *Appl. Catal. A*, **185**, 29, (1999).
110. F. Alardin, B. Delmon, P. Ruiz y M. Devillers, *Catal. Today*, **61**, 255, (2000).
111. T. H. Fleisch, G. W. Zajac y J. O. Schreiner, *Appl. Surf. Sci.*, **26**, 488, (1986).
112. T. H. Fleisch y G. J. Mains, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5317, (1986).

APÉNDICE E

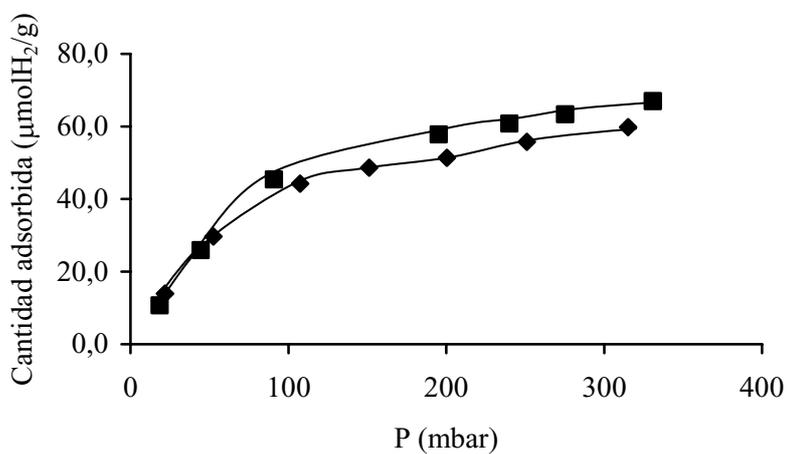


Figura VI.1.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-2PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

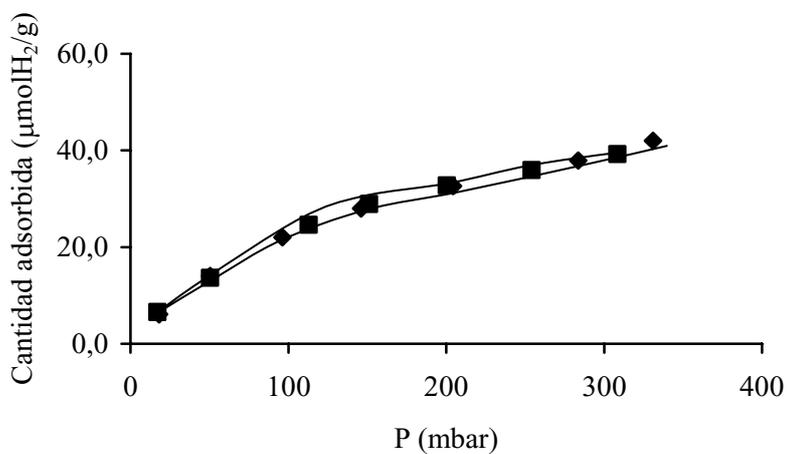


Figura VI.2.- Isotermas de quimisorción de H₂ para el catalizador B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

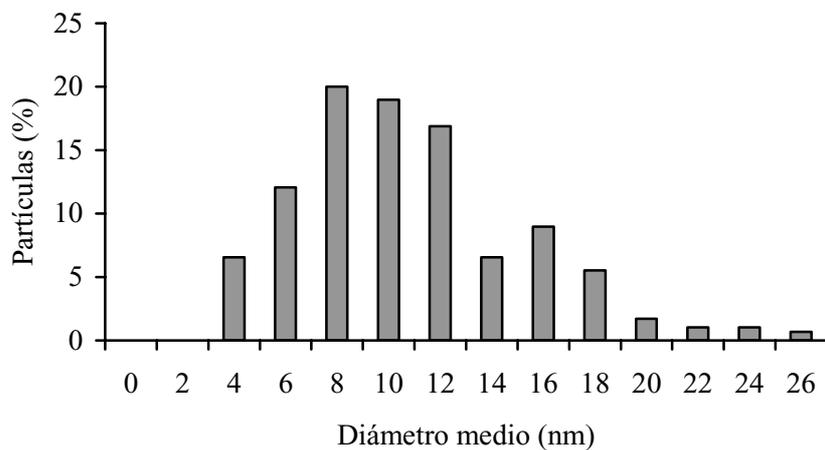


Figura VI.3.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas en el catalizador B-1PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

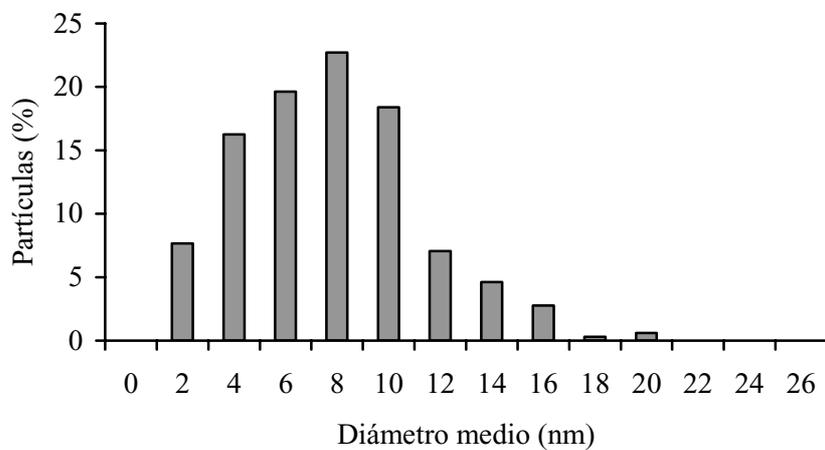


Figura VI.4.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas en el catalizador B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

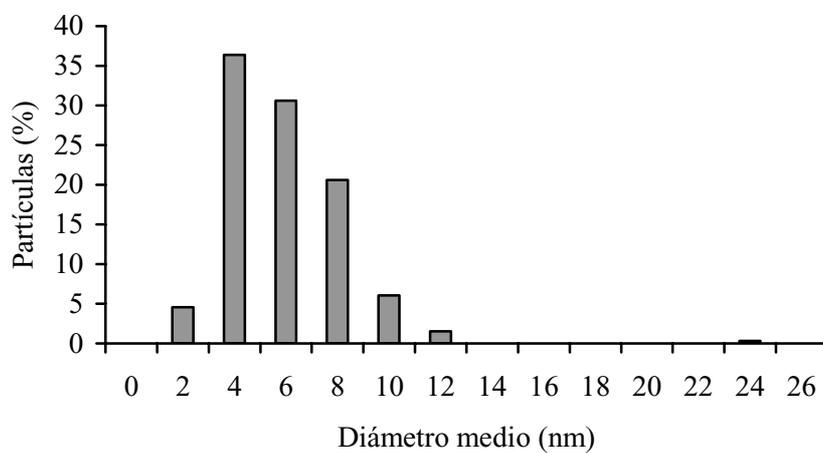
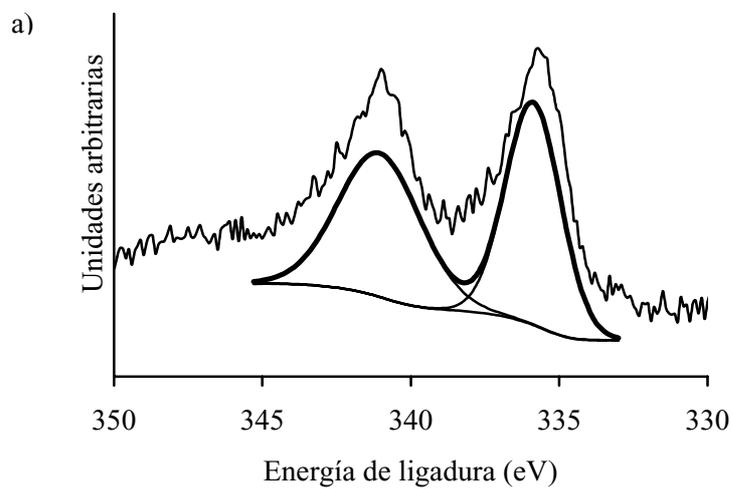


Figura VI.5.- Distribución del tamaño de las partículas metálicas en el catalizador B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).



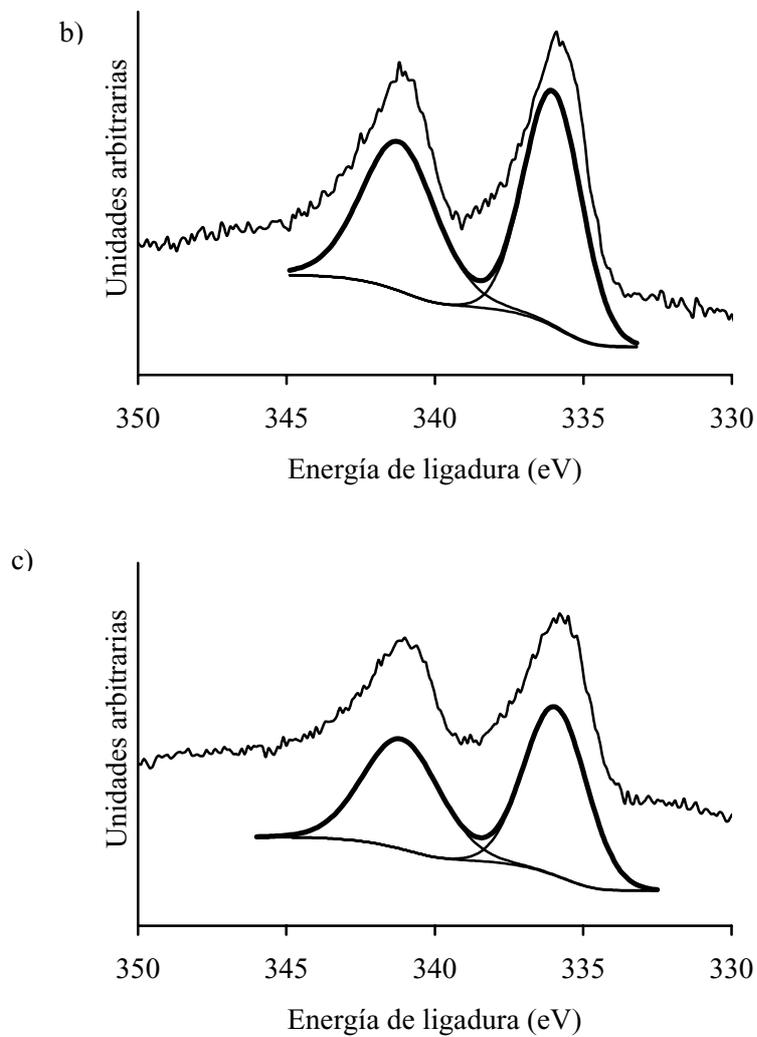


Figura VI.6.- Perfiles XPS de las regiones Pd_{3d} de los catalizadores: a) B-2PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h), b) B-2PdAc/O₂(250 °C-0,5h)-H₂(400 °C-12h) y c) B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

CAPÍTULO VII

Descomposición de metanol en condiciones inertes y oxidantes

7.1.- INTRODUCCIÓN

Análogamente al caso del platino, se han realizado distintos estudios acerca de la descomposición de metanol sobre distintas superficies de Pd. Como sucedía en el caso del platino, según qué superficies y qué condiciones experimentales, podía producirse la ruptura del enlace metanólico O-H, que causaría la obtención de los productos CO e H₂, o la ruptura del enlace C-O (hecho menos frecuente), mediante la cual se obtendrían fragmentos carbonosos, agua, metano e hidrógeno. Esta segunda vía es activa en especies acumuladas preferencialmente sobre sitios con defectos, como escalones o los bordes de las partículas¹. Así pues, se han observado estas dos rutas sobre catalizadores Pd/Al₂O₃, donde principalmente sucede la ruptura del enlace O-H, pero, también sucede la escisión del enlace C-O preferencialmente en sitios con defectos. Si hay oxígeno adsorbido sobre el metal se suprime esta vía². Otros estudios versan sobre la descomposición de metanol sobre superficies de Pd(110)^{3,4}, y sobre superficies de Pd(100)⁵ donde no se observa escisión del enlace C-O. Sin embargo, en otro trabajo sí se observa la ruptura de ambos enlaces en superficies Pd(100)⁶. Igualmente, para superficies de Pd(111) sí se observa la ruptura de ambos enlaces, dominando la ruptura del enlace O-H, la cual depende del cubrimiento inicial de metanol. Así, la activación de ambos enlaces sucede para cubrimientos de submonocapa, mientras que la activación del enlace O-H es dominante para cubrimientos de monocapa⁷⁻¹⁵.

Gran cantidad de trabajos recientes se han centrado en catalizadores preparados a partir de metales nobles, y el paladio soportado ha resultado ser un buen catalizador para la descomposición de metanol a temperaturas relativamente bajas. La naturaleza del soporte tiene gran influencia en la actividad de los catalizadores de paladio, sugiriendo que la interacción Pd-soporte juega un papel importante en esta influencia. Puede que los

sitios activos sean nuevamente inducidos mediante estas interacciones o que el campo de reacción alrededor de las partículas metálicas se vea afectado por el soporte, generalmente óxido.

Así, por ejemplo, se ha estudiado el efecto del soporte CeO_2 sobre la actividad del paladio¹⁶. Los catalizadores se prepararon mediante dos métodos: impregnación y deposición-precipitación. Las muestras obtenidas mediante el segundo método dan mayor actividad, ya que el Pd se encuentra con estructura metálica pero con carga positiva por la fuerte interacción con la superficie del óxido, y este estado es favorable para la reacción. Además, estas partículas poseen menor fuerza de adsorción para el CO que las partículas metálicas, lo que también resulta ventajoso para la reacción. Las muestras con un 3% en peso metálico poseen distintos valores de conversión de metanol a 200 °C, los cuales se encuentran entre el 5% para el catalizador menos activo y el 25% para el más activo.

También se han sintetizado otros catalizadores Pd/ CeO_2 ¹⁷ mediante los métodos anteriores, obteniéndose la misma dispersión metálica en ambos casos, pero, de nuevo, las muestras preparadas mediante el método de deposición-precipitación poseen el metal en estado catiónico debido a una transferencia electrónica del Pd al cerio, mostrando la gran interacción existente entre ambos. La conversión a 220 °C oscila entre el 10 y el 40% para las muestras preparadas por impregnación y deposición-precipitación, respectivamente.

En otro estudio¹⁸ se comparan los catalizadores soportados sobre diferentes óxidos y preparados mediante los métodos de coprecipitación e impregnación. Así, el Pd se soportó sobre ZrO_2 , Pr_2O_3 , CeO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2 , SiO_2 y ZnO y se observó que la actividad de los mismos disminuyó en el sentido expuesto, estando relacionada esta

actividad con el carácter catiónico logrado para el Pd en cada una de las muestras. También se han comparado catalizadores Pd/ZrO₂ preparados mediante los dos métodos ya expuestos. El catalizador más activo es el preparado mediante el método de coprecipitación, no por tener partículas más dispersas, sino por el carácter catiónico de éstas al existir una mayor interacción metal-soporte. La conversión de metanol a 200 °C para ambos catalizadores, con un 15% en peso de contenido metálico, es del 10% para el menos activo y del 20% para el más activo.

Hechos similares se observan en otros catalizadores Pd/ZrO₂¹⁹ obtenidos mediante los métodos de impregnación y deposición-precipitación, donde los preparados mediante el segundo método vuelven a ser más activos.

También se han preparado otros catalizadores Pd/ZrO₂, Pd/Al₂O₃ y Pd/SiO₂ mediante deposición física en fase vapor²⁰. En este trabajo los catalizadores más activos fueron aquellos soportados sobre ZrO₂, aunque no fue debido al carácter catiónico del Pd antes mencionado. En este caso la mayor actividad se achacó a un cambio en la atmósfera del oxígeno del soporte alrededor del Pd. El oxígeno del soporte óxido, electrónicamente positivo, aumenta la actividad del Pd y también impide la adsorción de CO sobre Pd.

En otro estudio se comparan los catalizadores Pd/CeO₂, Pd/ZrO₂ y Pd/CeZrO₂ preparados mediante el método de coprecipitación²¹. Se observa que el catalizador más activo es aquel que combina el Ce y Zr, ya que logra una mayor dispersión de las partículas metálicas, formándose además Pd⁺. La conversión a 200 °C para el catalizador más activo con un 5% en contenido metálico es del 15%. Encontramos propuestas análogas²² al comparar de nuevo catalizadores de Pd soportados sobre CeO₂-ZrO₂ mediante el método de deposición-coprecipitación, donde vuelve a observarse que las

partículas metálicas nanométricas interaccionan fuertemente con el soporte mesoporoso. La máxima conversión obtenida para estos catalizadores con un contenido metálico del 3% y a 180 °C es de 35,2%.

También se han preparado catalizadores utilizando precursores multicomponentes. Así, se empleó el método de cristalización en fase sólida y se partió de arcillas aniónicas tipo hidrotalcitas, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3^{2-}]$, en las que parte del Mg^{2+} se sustituía por Pd. Así se obtuvieron catalizadores Pd/Mg-M, siendo M= Al, Sc, Cr, Fe o Ga²³. Estos catalizadores se compararon con los mismos obtenidos mediante el método de impregnación. Nuevamente los mejores resultados se obtienen para los catalizadores Pd/Mg-Cr preparados mediante el primer método, ya que permite la obtención de partículas metálicas de menor tamaño situadas homogéneamente en el núcleo del catalizador. Para este catalizador, la conversión a 200 °C fue del 17%.

Otro estudio trataba sobre la preparación de catalizadores Pd-hidrotalcita que se soportaron sobre sílice mesoporosa²⁴ para maximizar el área superficial metálica y aumentar la dispersión. Volvía a conseguirse una buena interacción metal-soporte obteniéndose el Pd con cierto carácter catiónico. Esto facilita la abstracción del enlace C-H en el grupo metoxi, paso que suele determinar la velocidad de la reacción. Las conversiones obtenidas a los 200 °C, para catalizadores con un contenido metálico del 3,6%, están entorno al 10%.

Continuando con los materiales mesoporosos, se han sintetizaron catalizadores de Pd soportados sobre CeO_2 no mesoporoso y mesoporoso, mediante el método de deposición-precipitación²⁵. En este caso la dispersión de la muestra mesoporosa es menor que la de la muestra no mesoporosa y la valencia del Pd es cercana a +1 en ambos casos,

pero la actividad de la muestra mesoporosa es mayor. La diferencia entre ambas muestras está en el efecto promocional de los mesoporos, donde la concentración de metanol puede aumentar cerca de las partículas mediante la interacción entre éste y los poros.

Hechos muy parecidos se han observado al preparar catalizadores Pd/ZrO₂ a partir de óxido mesoporoso y no mesoporoso²⁶. En este caso las conversiones a 220 °C oscilan entre el 30 y el 60%, para muestras no porosas y porosas, respectivamente.

También se ha observado el efecto promocional de los mesoporos en catalizadores Pd/TiO₂²⁷. Las conversiones para el metanol a 220 °C fueron del 15 y 30%, según se tratase de la muestra no mesoporosa o de la mesoporosa.

En lo que respecta a la oxidación de metanol, ésta generalmente se limita a estudios de desorción a temperatura programada, a baja temperatura, de metanol adsorbido sobre superficies de Pt o Pd precubiertas de oxígeno, o bien existen estudios en los que el Pd se deposita sobre diversos óxidos que originan que se forme una aleación Pd-metal y así modifican las propiedades electrónicas del metal asemejándolas más a las del cobre.

Así, por ejemplo, se han estudiado²⁸ los mecanismos de transferencia de los diversos hidrógenos del metanol durante su oxidación, sobre Pd(100). Se observa que, si el recubrimiento con oxígeno es moderado, se forma H₂ y CO a temperaturas de 240 °C, ya que no hay suficiente oxígeno adsorbido como para generar CO₂ e H₂.

Otros estudios superficiales^{29,30} examinan la influencia del oxígeno sobre la selectividad en la conversión de metanol sobre la superficie Pd(111). Se observó que

superficies previamente dosificadas con oxígeno, tras la adsorción de metanol, generaban productos de oxidación como formaldehído, ácido fórmico, CO₂, H₂O y los productos de la descomposición, CO e H₂. Se sugiere la idea de que las superficies predosificadas con oxígeno son más eficientes para la adsorción de metanol.

También se ha investigado la reacción de oxidación sobre superficies Pd(110)³¹. Solo se detectaron CO₂ y H₂O como productos de oxidación.

Un estudio³² en el que se investiga la oxidación de metanol en dos condiciones: oxígeno deficiente y con exceso de oxígeno sobre películas de Pd indica que, en el primer caso, los únicos productos obtenidos fueron CO e H₂, como cabía esperar para un metal como el Pd. La influencia del oxígeno radicó en disminuir la temperatura requerida para la reacción de descomposición, ya que este reactivo proporciona una ruta adicional para la descomposición de metanol al permitir la obtención del metoxilo del siguiente modo: $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ads})} + \text{O}_{(\text{ads})} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_{(\text{ads})} + \text{OH}_{(\text{ads})}$, así como aumenta la estabilidad térmica del metoxilo por la presencia de átomos de oxígeno vecinos. Cuando la reacción se lleva a cabo con un exceso de oxígeno se obtienen CO₂ y H₂O como productos de la combustión total.

También se han estudiado catalizadores soportados del tipo Pd/ZnO y Pd/ZrO₂^{33,34}. Las relaciones molares O₂/MeOH fueron 0,3 y 0,5 y los porcentajes metálicos estaban entre el 1 y el 5%. Para los catalizadores del tipo Pd/ZnO, el comportamiento de los mismos está regido por la aleación formada PdZn, por lo que no hemos de olvidar que en este caso el catalizador no actúa con el típico comportamiento de los catalizadores de metales del grupo 10. En el intervalo de temperaturas de 230 a 270° C el consumo de oxígeno es completo y la conversión del metanol alcanza valores

comprendidos entre el 40-80%. Al aumentar la temperatura de reacción la conversión de metanol aumenta, lo que vino acompañado de un aumento en la selectividad para el H₂ a expensas de H₂O. También aumenta la selectividad para el CO₂. Una vez se hubo consumido totalmente el O₂ la tendencia de selectividades sugiere cierta contribución del reformado con vapor de agua. La distribución de productos obtenida depende de la conversión de metanol. Para bajas conversiones domina la oxidación total y al aumentar la conversión y consumirse completamente el oxígeno, la participación del reformado con vapor de agua es más importante. En lo que respecta a la comparación de ambos soportes, ZnO y ZrO₂, hay marcadas diferencias entre ambos catalizadores de Pd. Los soportados sobre ZrO₂ poseen menor selectividad para el H₂ y mucho mayor para el CO. Este hecho sugiere que la reacción de descomposición de metanol juega un papel muy importante en este caso. Así pues, el comportamiento de los catalizadores Pd/ZrO₂ es similar al esperado para los metales del grupo 10, ya que, aunque los productos de oxidación aparecen, la reacción de descomposición es la que se sucede en mayor parte.

También se ha estudiado³⁵ el efecto del tamaño de partícula metálica sobre la oxidación parcial de metanol con catalizadores Pd/ZnO. El porcentaje metálico empleado era del 2% y la relación O₂/MeOH era del 0,5. Igualmente, la conversión de metanol y la selectividad para el H₂ aumentan con la temperatura de reacción. La conversión del oxígeno también es completa en el intervalo de temperatura entre 230 y 300 °C. La conversión de metanol oscila entre el 45 y 70%, según la temperatura de reacción. Se supone la intervención consecutiva de distintas reacciones al ir aumentando la temperatura de reacción: combustión de metanol, reformado con vapor de agua y/u oxidación de CO y finalmente la descomposición de metanol. Se observa también una correlación entre el tamaño de partícula metálica y la selectividad para el CO.

Finalmente, se vuelve a poner de manifiesto que la actividad catalítica viene determinada por la formación de la aleación PdZn.

En el presente Capítulo se estudiarán los catalizadores de Pd soportados en carbón activado en las reacciones de descomposición de metanol, tanto en atmósfera inerte como oxidante. Sólo se recogen en este Capítulo los resultados obtenidos con los catalizadores que tienen un 1% en Pd, ya que poseen la misma proporción atómica que los catalizadores de Pt anteriormente estudiados.

7.2.- EXPERIMENTAL

De acuerdo con lo comentado anteriormente los catalizadores empleados fueron B-1PdN/He(400 °C-1h)- H₂(400 °C-11h), B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h), B-1PdCl/H₂(400 °C-12h) y B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

La reacción de descomposición de metanol se llevó a cabo empleando la misma metodología descrita previamente en el Capítulo IV para los catalizadores de platino. Así mismo, el sistema y método experimental seguido para estudiar la oxidación parcial fue similar al descrito en el Capítulo V.

7.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentarán y discutirán de un modo global los resultados obtenidos para los catalizadores preparados a partir de [Pd(NH₃)₄]Cl₂, [Pd(acac)₂] y PdCl₂ con los tratamientos empleados en ambas reacciones, descomposición de metanol en condiciones inertes y oxidantes. En primer lugar se procederá al estudio de la reacción de descomposición de metanol en condiciones inertes.

Para todos los catalizadores estudiados los únicos productos obtenidos fueron CO e H₂, con una relación molar H₂/CO de 2/1, por lo que se puede descartar el que se den las reacciones secundarias señaladas anteriormente en el Capítulo IV.

Análogamente a los catalizadores de platino, al obtenerse los productos indicados, CO e H₂, el mecanismo de la reacción transcurre permaneciendo intacto el enlace C-O. No se observó la ruptura del mismo porque en ningún caso se detectó la presencia de H₂O, CH₄ ni de fragmentos carbonosos.

En la Figura 7.1 se representa, a título de ejemplo, la variación de las actividades para la formación de H₂ y CO en función de la temperatura de reacción con el catalizador B-1PdAc tratado en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

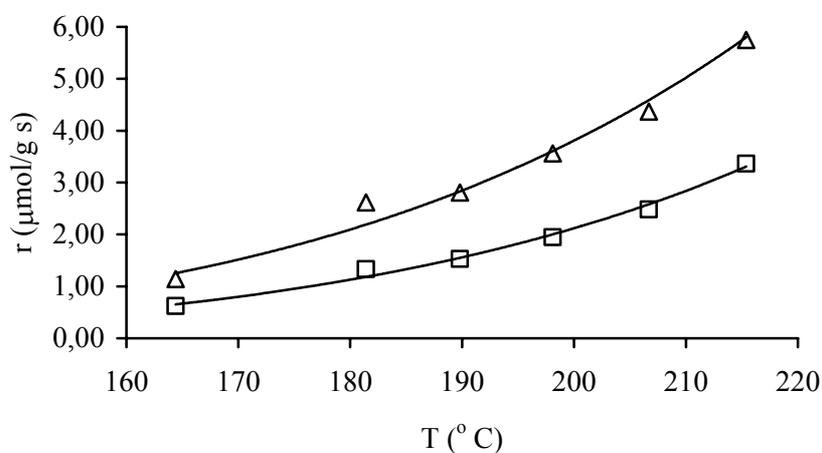


Figura 7.1.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (□)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

Como puede verse en dicha Figura la velocidad de formación de H_2 y CO aumenta rápidamente con la temperatura. La relación molar $H_2/CO = 2/1$ se mantiene prácticamente para todos los catalizadores en todo el intervalo de temperaturas empleado. Las representaciones similares para el resto de catalizadores se encuentran en el Apéndice F al final de este Capítulo, Figuras VII.1 a VII.3.

La conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los cuatro catalizadores se representa en la Figura 7.2. Se observa que la conversión aumenta con la temperatura. Por otro lado, y a diferencia de los catalizadores de platino, no se aprecia una variación significativa entre los distintos catalizadores estudiados ya que todos los puntos se pueden ajustar a una única línea.

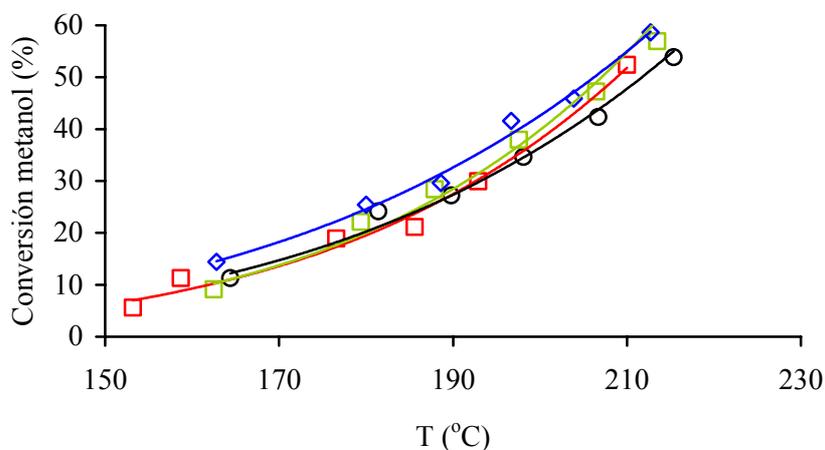


Figura 7.2.-Evolución de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores (○)B-1PdAc/He(300 °C-2h)- H_2 (400 °C-12h), (□)B-1PdN/He(400 °C-1h)- H_2 (400 °C-11h), (□)B-1PdCl/He(300 °C-2h)- H_2 (400 °C-12h) y (◇)B-1PdCl/ H_2 (400 °C-12h).

A la temperatura de 160 °C hay actividad para la descomposición de metanol, y se observa que para el catalizador B-1PdCl tratado en H₂ se descompone el 40% de metanol a la temperatura de reacción de 200 °C. Este catalizador es el más activo. En el caso que nos ocupa se observa que la diferencia entre los tamaños de partícula metálica para los distintos catalizadores de paladio no es tan grande como en el caso de los catalizadores de platino, ya que, para los primeros, estos se encuentran comprendidos entre 5 y 9,8 nm, mientras que en el caso de los catalizadores de platino el intervalo de tamaños oscilaba entre 3 y 11,9 nm. Así pues, para los catalizadores de paladio aquí estudiados no se observa la influencia del tamaño de partícula en la conversión de metanol, o bien los tamaños no son lo suficientemente diferentes como para que se aprecie ese efecto.

En los catalizadores estudiados para la descomposición de metanol, al encontrarse soportados sobre carbón activado, no surge el efecto descrito ampliamente en bibliografía para el Pd soportado sobre diversos óxidos, en los que, en la mayoría de los casos, la interacción metal-soporte induce una carga positiva sobre el metal^{16-19,21,24}, lo cual es beneficioso para la actividad catalítica. Así mismo se ha de indicar que no se ha encontrado referencia alguna acerca de catalizadores Pd/C para la descomposición de metanol. También se ha de comentar que, de la bibliografía revisada, prácticamente todos los catalizadores estaban preparados con un porcentaje metálico superior al 1% y la conversión a 200 °C en la mayoría de los casos fue inferior al 40%.

La energía de activación para la conversión de metanol en el intervalo de temperaturas estudiado se ha obtenido mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius. Las representaciones de Arrhenius para dos de los catalizadores estudiados, B-1PdCl tratado en H₂(400 °C-12h) y B-1PdAc tratado en He(300 °C-2h) -H₂(400 °C-12h),

se encuentran en la Figura 7.3. En esta Figura cada punto experimental lleva asociado un número que indica el orden cronológico en el que se obtuvo. Se puede destacar el buen acuerdo que existe entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, siguiendo el método experimental comentado anteriormente. Esto pone de manifiesto que no se produce desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad en el intervalo de temperaturas estudiado. Los valores de energía de activación obtenidos varían entre $49,2 \pm 2,1$ y $52,3 \pm 3,6$ kJ/mol, dependiendo del catalizador.

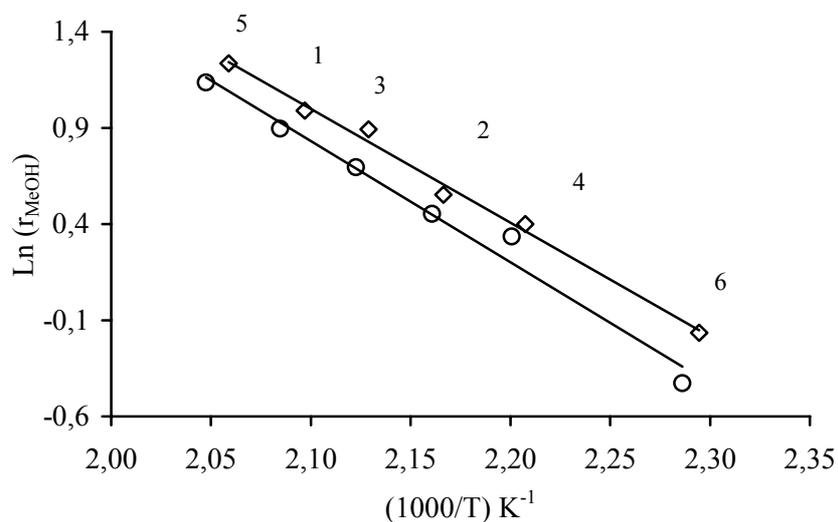


Figura 7.3.- Representación de Arrhenius para la conversión de metanol sobre los catalizadores (◇)B-1PdCl/H₂(400 °C-12h) y (○)B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h).

La reacción de descomposición de metanol en condiciones oxidantes se estudió con la relación O₂/MeOH = 0,2.

El efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de metanol y las selectividades para el hidrógeno y el carbono se puede ver en la Figura 7.4 para el catalizador B-1PdAc tratado en He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h). Los resultados obtenidos con el resto de los catalizadores se representan en las Figuras VII.4 a VII.6 del Apéndice F.

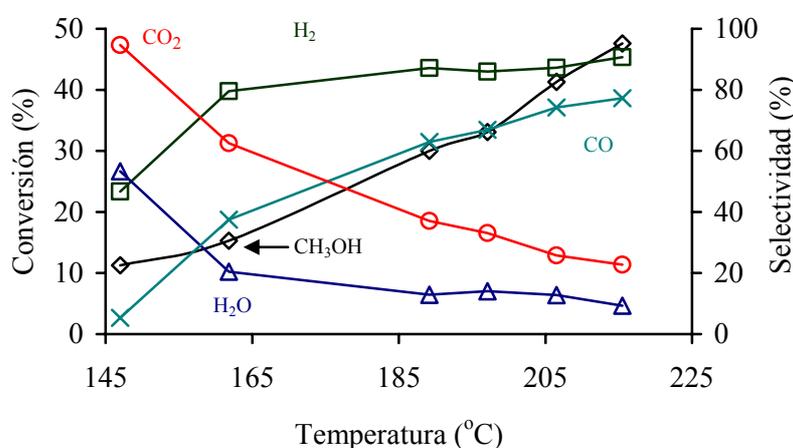


Figura 7.4.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH =0,2.

Al incrementar la temperatura de reacción la conversión de metanol también incrementa con un aumento simultáneo de la selectividad al hidrógeno a expensas de la del agua. La selectividad hacia el CO₂ disminuye aumentando la del CO. Estos resultados son contrarios, en lo que a la selectividad del CO₂ se refiere, a los obtenidos para catalizadores Pd/ZnO^{33,35}. Sin embargo, son similares a los obtenidos para catalizadores basados en el sistema Pd/ZrO₂^{28,32,34}. También es este el comportamiento que tienen los

catalizadores de platino estudiados previamente en esta misma reacción. Esta tendencia de las selectividades sugiere que al aumentar la temperatura de reacción, el reformado con vapor de agua y el desplazamiento del gas de agua disminuyen su contribución a los productos obtenidos. Por el contrario, el incremento de SCO con la temperatura sugiere un incremento de la contribución de la reacción de descomposición a los productos obtenidos.

Para comparar los resultados obtenidos, en la Figura 7.5 se representa la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los cuatro catalizadores estudiados.

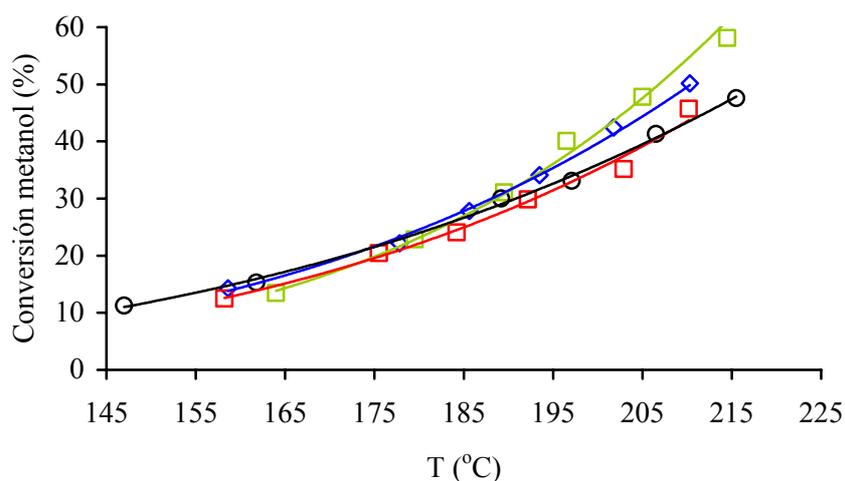


Figura 7.5.-Evolución de la conversión de metanol en función de la temperatura de reacción para los catalizadores (○)B-1PdAc/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h), (◻)B-1PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h), (◻)B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h) y (◊)B-1PdCl/H₂(400 °C-12h).

Se observa que la conversión aumenta con la temperatura. Por otro lado, y a diferencia de los catalizadores de platino estudiados en la misma reacción, no se aprecia una variación significativa entre los distintos catalizadores estudiados ya que todos los puntos se pueden ajustar a una única línea.

En la Tabla 7.1 se recoge la actividad de los catalizadores a dos temperaturas de reacción seleccionadas en la descomposición de metanol en condiciones inertes y en condiciones oxidantes. En ambas condiciones la concentración del metanol en el gas de alimentación fue la misma (3,8% en volumen).

Los resultados obtenidos indican que, mientras r_{MeOH} varía poco en ambas condiciones, r_{H_2} y r_{CO} disminuyen en condiciones oxidantes. La disminución en r_{H_2} podría deberse a la combustión del H_2 que conllevaría la formación de H_2O y la disminución en r_{CO} podría deberse a las reacciones de desplazamiento del gas de agua y a la oxidación del CO .

Al permanecer la diferencia (r_{H_2} en condiciones inertes - r_{H_2} en condiciones oxidantes) y la diferencia (r_{CO} en condiciones inertes - r_{CO} en condiciones oxidantes) prácticamente constante con la temperatura parece que la combustión de metanol es menos relevante que la oxidación de ambos productos, H_2 y CO .

Para los catalizadores de platino anteriormente estudiados también disminuye r_{CO} en condiciones oxidantes, pero no lo hace r_{H_2} , bien porque la reacción de oxidación parcial de metanol es más relevante en este caso, o porque prácticamente no sucede la oxidación total del H_2 generado. En cualquier caso, para el empleo de los catalizadores en células de combustible, parece ser que los de platino serían más adecuados.

Tabla 7.1.- Comparación de la actividad de distintos catalizadores a las temperaturas de 180 y 205 °C en la descomposición de metanol en condiciones inertes y en condiciones oxidantes.

Catalizador/ Tratamiento	d (nm)	Condiciones	180 °C			205 °C		
			r _{MeOH} (μmol/g.s)	r _{H₂} (μmol/g.s)	r _{CO} (μmol/g.s)	r _{MeOH} (μmol/g.s)	r _{H₂} (μmol/g.s)	r _{CO} (μmol/g.s)
B-1PdAc/He-H ₂	6,6	Inertes	1,25	2,49	1,27	2,35	4,2	2,37
		Oxidantes	1,44	2,01	0,95	2,30	3,56	1,87
B-1PdN/He-H ₂	9,8	Inertes	1,18	2,18	1,17	2,74	4,99	2,89
		Oxidantes	1,33	1,55	0,83	2,28	3,35	1,87
B-1PdCl/H ₂	7,3	Inertes	1,49	2,72	1,45	2,69	5,04	2,96
		Oxidantes	1,40	1,75	1,01	2,70	4,35	2,45
B-1PdCl/He-H ₂	5,0	Inertes	1,26	2,32	1,26	2,60	5,00	2,86
		Oxidantes	1,30	1,68	0,96	2,72	4,21	2,49

7.4.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con los catalizadores Pd/C en la reacción de descomposición de metanol en atmósfera inerte indican que en ésta sólo se produce H₂ y CO con una relación molar de 2 a 1. A diferencia de lo encontrado con los catalizadores de Pt/C, en los de Pd/C no existe una relación clara entre el tamaño de partícula de Pd y la actividad de los catalizadores. A la temperatura de 200 °C la conversión de metanol es del 40%, teniendo en cuenta que estos catalizadores contienen un 1% de Pd, la conversión encontrada es mucho mayor que la de otros catalizadores de Pd citados en la bibliografía.

En cuanto a la descomposición en atmósfera oxidante las selectividades hacia el H₂ y el CO aumentan con la temperatura de reacción, como también sucede para los catalizadores de Pt previamente estudiados. Al igual que antes tampoco existe una relación clara entre el tamaño de partícula de Pd y la conversión de metanol. Al comparar los resultados obtenidos en condiciones inertes y oxidantes se encuentra que aunque la conversión varía poco en ambas atmósferas, sin embargo las actividades para la formación de H₂ y CO disminuyen en condiciones oxidantes, a diferencia de lo que sucede para los catalizadores de platino, para los cuales, en condiciones oxidantes disminuye la actividad para la formación de CO pero aumenta la relativa a la formación de H₂ y a la conversión de metanol. Estos resultados sugieren, para los catalizadores de paladio estudiados, que en atmósfera oxidante la oxidación de H₂ y CO es más relevante que la oxidación de metanol.

7.5.- BIBLIOGRAFÍA

1. S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda y H. J. Freund, *Catal. Lett.*, **84**, 209, (2002).
2. S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann y J. Libuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3909, (2002).
3. A. K. Bhattacharya, M. A. Chesters, M. E. Pemble y N. Sheppard, *Surf. Sci.*, **206**, L845, (1988).
4. R. Shekhar y M. A. Barteau, *Catal. Lett.*, **31**, 221, (1995).
5. K. Christmann y J. E. Demuth, *J. Phys. Chem.*, **76**, 6318, (1982).
6. F. Solymosi, A. Berkó y Z. Tóth, *Surf. Sci.*, **285**, 197, (1993).
7. J. A. Gates y L. L. Kesmodel, *J. Catal.*, **83**, 437, (1983).
8. M. A. Barteau y J. L. Davis, *Surf. Sci.*, **187**, 387, (1987).
9. R. J. Levis, J. Zhicheng y N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4431, (1988).
10. X. Guo, L. Hanley y J. T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3155, (1989).
11. R. J. Levis, J. Zhicheng y N. Winograd, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4605, (1989).
12. J. L. Davis y M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, **235**, 235, (1990).
13. N. Kruse, M. Rebholz, V. Matolin, G. K. Chauh y J. H. Block, *Surf. Sci.*, **238**, L457, (1990).
14. M. Rebholz y N. J. Kruse, *Chem. Phys.*, **95**, 7745, (1991).
15. J. J. Chen, Z. C. Ziang, Y. Zhou, B. R. Chakraborty y N. Winograd, *Surf. Sci.*, **328**, 248, (1995).
16. W. J. Shen y Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1519, (2000).
17. W. J. Shen y Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A*, **153**, 165, (2000).
18. Y. Usami, K. Kagawa, M. Kawazoe, Y. Matsumura, H. Sakurai y M. Haruta, *Appl. Catal. A*, **171**, 123, (1998).

19. Y. Matsumura, M. Okumura, Y. Usami, K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo y M. Haruta, *Catal. Lett.*, **44**, 189, (1997).
20. M. Sasaki, H. Hamada y T. Ito, *Appl. Catal. A*, **207**, 191, (2001).
21. Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa y K. Murata, *Appl. Catal. A*, **210**, 301, (2002).
22. M. P. Kapoor, A. Raj y Y. Matsumura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 565, (2001).
23. R. Shiozaki, T. Hayakawa, Y. Y. Liu, T. Shii, M. Magai, S. Makawa, K. Zuki, T. Oh, T. Ishido y K. Kehira, *Catal. Lett.*, **58**, 131, (1999).
24. Y. Liu, K. Suzuki, S. Hamakawa, T. Hayakawa, K. Murata, T. Ishii y M. Kumagai, *Catal. Lett.*, **66**, 205, (2000).
25. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuroaka, W. J. Shen y Y. Matsumura, *Catal. Lett.*, **88**, 83, (2003).
26. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, W. J. Shen y Y. Matsumura, *Catal. Lett.*, **76**, 139, (2001).
27. M. P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka y Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A*, **198**, 303, (2003).
28. S. W. Jorgensen y R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **183**, 27, (1987).
29. J. L. Davis y M. A. Barteau, *Surf. Sci.*, **197**, 123, (1988).
30. M. Rebholz, V. Matolin, R. Prins y N. Kruse, *Surf. Sci.*, **251/252**, 1117, (1991).
31. N. Hartmann, F. Esch y R. Imbihl, *Surf. Sci.*, **297**, 175, (1993).
32. H. Y. Chan, C. T. Williams, M. J. Weaver y C. G. Takoudis, *J. Catal.*, **174**, 191, (1998).
33. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **179**, 150, (1998).
34. M. L. Cubeiro y J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **168**, 307, (2001).
35. J. Agrell, G. Germani, S. G. Järas y M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*, **242**, 233, (2003).

APÉNDICE F

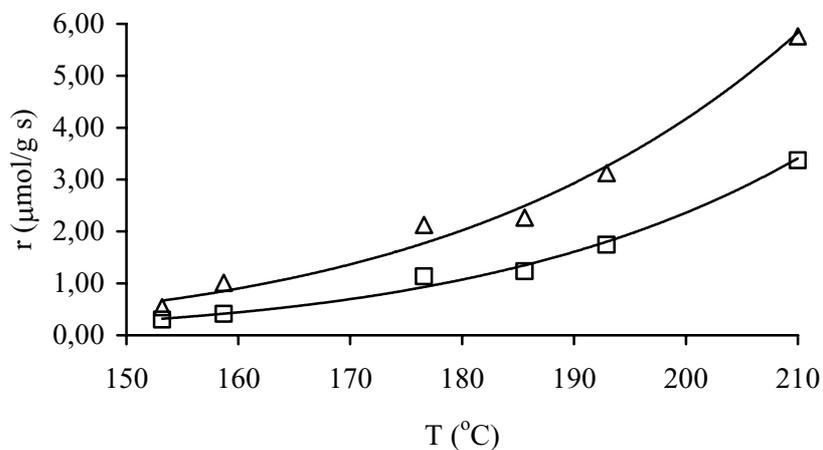


Figura VII.1.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h).

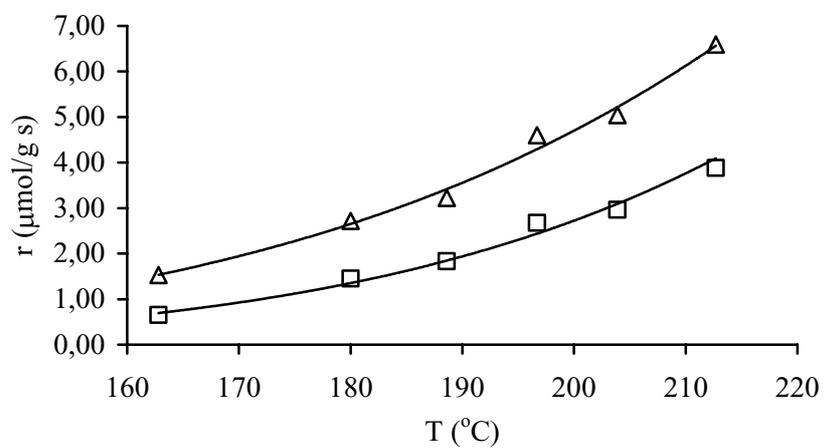


Figura VII.2.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdCl/H₂(400 °C-12h).

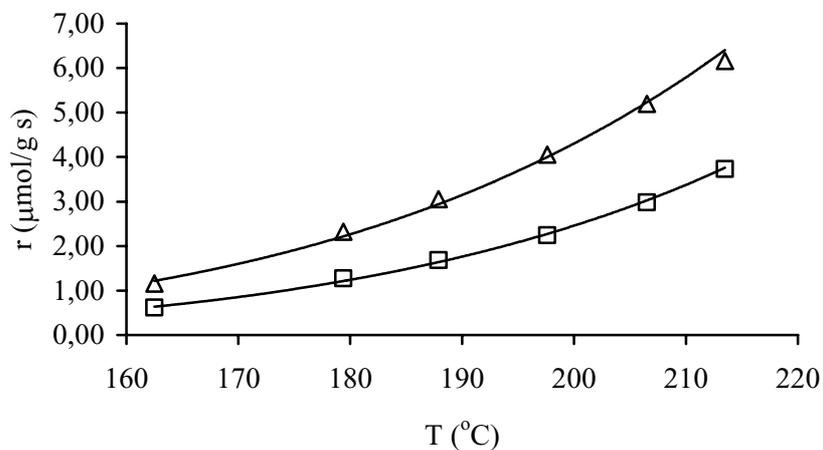


Figura VII.3.- Evolución de la actividad para la formación de (Δ)H₂ y (\square)CO en función de la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂ (400 °C-12h).

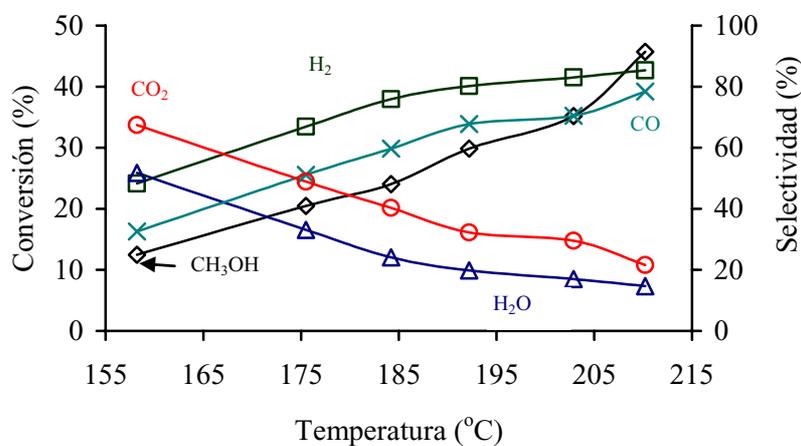


Figura VII.4.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdN/He(400 °C-1h)-H₂(400 °C-11h). Relación molar O₂/MeOH =0,2.

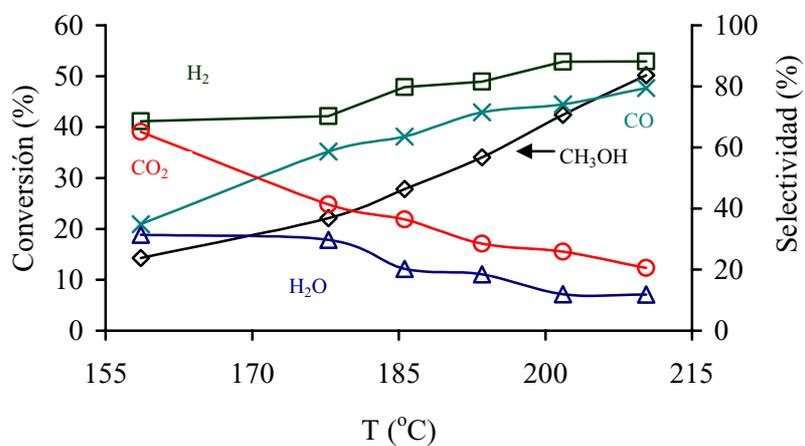


Figura VII.5.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdCl/H₂(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH =0,2.

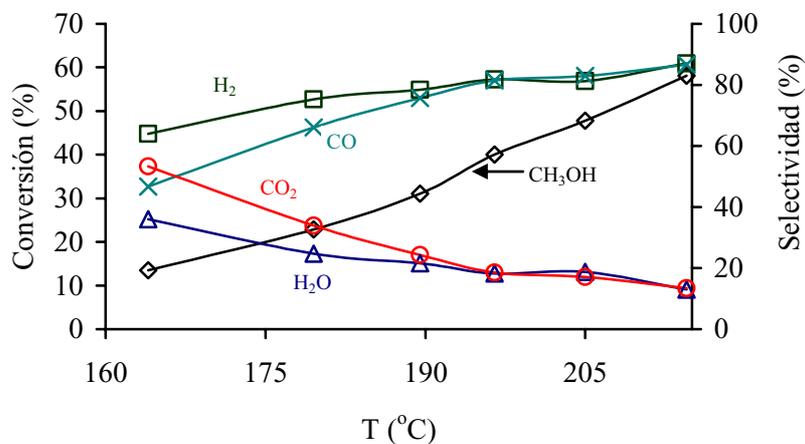


Figura VII.6.- Dependencia de la conversión de metanol y de las selectividades con la temperatura de reacción para el catalizador B-1PdCl/He(300 °C-2h)-H₂(400 °C-12h). Relación molar O₂/MeOH =0,2.



Carbon-supported Pt as catalysts for low-temperature methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen

R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla*

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Granada, Campus Fuentenueva, 18071 Granada, Spain*

Received 13 May 2004; received in revised form 7 July 2004; accepted 22 July 2004

Available online 1 September 2004

Abstract

Pt catalysts supported on activated carbon were prepared using $\text{Pt}(\text{acac})_2$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. These supported catalysts were pretreated in He , H_2 or alternately in He and H_2 flows at 400°C for 12 h. They were then characterized by H_2 and CO chemisorption at 25°C , transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Pretreated catalysts were used in the decomposition reaction of methanol in the temperature range between 150 and 215°C . Results obtained showed that the highest dispersion was obtained after the He pretreatment and that the chemisorbed CO changed from linear to bridge form when the particle size decreased. Catalytic conversion in methanol decomposition increased with Pt particle size. Thus, there was a linear relationship between the turnover frequency and the Pt particle size, suggesting that this reaction was sensitive to the Pt particle structure. Reaction products were only H_2 and CO with an H_2/CO molar ratio of 2/1.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbon-supported Pt; Methanol; Carbon monoxide

1. Introduction

Methanol decomposition is an on-site source of hydrogen and carbon monoxide for chemical processes and fuel cells [1]. This reaction is endothermic and has attracted growing interest in recent years because it can be used to recover waste heat from exhaust gases, feeding the product gases to the engine. This reaction can also be used to heat recovering from industries requiring active catalysts below 200°C [1–4]. The catalysts active in methanol decomposition are metals from group 10 of the periodic table, among which Ni and Pd have been the most extensively studied. These metals have been supported on different oxides such as ZrO_2 , Pr_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 [1–14]. However, carbon-supported metals of this group, especially Pd and Pt, have

long been considered as indispensable catalysts in organic synthesis [15–17].

Carbon materials have multiple advantages over other catalyst supports because of their versatility. Their surface area, pore texture and surface chemistry can be tailored to the requirements of a given application. Thus, metal dispersion and metal-support interactions can be controlled as needed. In addition, strong acid centres on the carbon surface, which can produce undesirable reactions during catalytic runs, are usually unstable under reaction conditions. Furthermore, after catalyst deactivation, the support can be burnt off, allowing the economical, ecological and effective recovery of the precious catalytic metal. Finally, there may soon be an increase in the use of carbon materials as support for Pt and other metals, because of their application in fuel cells [18–20].

The objective of the present work was to study the behaviour of different Pt/C catalysts, prepared from different

* Corresponding author. Tel.: +34 958 243 323; fax: +34 958 248 526.
E-mail address: cmoreno@ugr.es (C. Moreno-Castilla).

precursors and pretreated under different atmospheres, in methanol decomposition.

2. Experimental

The activated carbon used as support was obtained from olive stones with a particle size between 1 and 2 mm. The raw material was carbonised in N₂ flow at 840 °C for 1 h. The carbonised sample was ground and sieved again and the particle size between 0.63 and 0.80 mm was used. This sample was chemically activated with KOH by using a KOH/carbon mass ratio of 2/1 and using a method similar to that reported elsewhere [21]. The ash content of the support obtained after burning a portion at 800 °C in air was 0.1%. The support was characterized by N₂ and CO₂ adsorption at –196 and 0 °C using conventional volumetric equipment. The BET equation was applied to obtain the BET surface area. The Dubinin-Radushkevich (DR) equation was applied to both isotherms to obtain information about the microporosity accessible to both adsorbates [22]. This information includes the micropore volume, W_0 , and the characteristic adsorption energy, E_0 . Mercury porosimetry was carried out up to a pressure of 2812 kg/cm² using a Quantachrome Autoscan 60 model porosimeter. This technique yielded: particle density, ρ ; volume of pores of 3.7–50 nm diameter, V_2 , designated the mesopore volume hereafter (although mesopore range is usually defined as 2–50 nm) [23]; and volume of pores of >50 nm diameter, V_3 , designated the macropore volume. All of the above data are compiled in Table 1.

An adsorption method was used to prepare 2 wt.% Pt/C catalysts. Platinum acetylacetonate, Pt(acac)₂, dissolved in tetrahydrofuran, and platinum (II) tetramine chloride, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, dissolved in water, were used as precursors. The support was previously outgassed under vacuum for 90 min at room temperature and, subsequently, the corresponding precursor solution was poured onto the support without exposure to air. The amount of solvent used was the minimum required to cover the support. After 72 h of contact time, the remaining solvent was eliminated by flowing N₂ at room temperature. The supported catalyst prepared with platinum acetylacetonate was dried under vacuum at 60 °C for 2 h. This catalyst will be referred to hereafter as Pt(A)/C. The other supported catalyst was dried at 110 °C for 12 h and will be referred to hereafter as Pt(N)/C. The exact Pt content of the supported catalysts was determined in a thermobalance by burning a portion of the catalyst in a flow of air at 800 °C until constant weight.

The metal loading after deducting the ash content of the support was 2% in both supported catalysts.

Before the characterization and use of the catalysts in the decomposition reaction of methanol, they were pretreated at 400 °C in either He or H₂ flow for 12 h, or alternatively in He for 1 h and H₂ for 11 h.

After the pretreatment of the supported catalysts, they were characterized by H₂ and CO chemisorption at 25 °C, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

To obtain the H₂ and CO chemisorption isotherms, 0.250 g of the supported catalyst was pretreated and outgassed at 350 °C for 1 h. It was then cooled to 25 °C, and a first H₂ adsorption isotherm was measured. The catalysts were then outgassed for 1 h at 25 °C and a second H₂ adsorption isotherm was measured under the same conditions as the first. Chemisorption isotherms were parallel straight lines within the H₂ equilibrium pressure range studied (25–300 mbar). H₂ uptake in each isotherm was obtained by its extrapolation to the y-axis [23–25]. H₂ uptake obtained in the first isotherm, Q_T , gave the total amount of H₂ chemisorbed, whereas it was assumed that the uptake obtained in the second isotherm was more weakly chemisorbed to Pt atoms. This quantity, Q_R , will be expressed in the text as a percentage of the total H₂ uptake, Q_T .

The dual technique of Yates and Sinfelt was used for CO chemisorption [26], determining a first isotherm, evacuating for 15 min at 25 °C and high vacuum and then measuring a second isotherm. Chemisorption isotherms were parallel straight lines within the CO equilibrium pressure range studied (25–200 mbar). Subtraction of the two isotherms at 140 mbar gave the amount of CO chemisorbed on the metal. Platinum dispersion, D , and its average particle size, d , were obtained from the Q_T and CO uptake values, assuming that one H atom or one CO molecule, respectively, are chemisorbed by one surface Pt atom and that d (nm) = $1.08 D^{-1}$.

TEM observations were made with a ZEISS EM10C electron microscope at 80 kV. Magnification was 100,000 \times . Micrographs obtained were analysed by an image programme, counting ≥ 2000 particles. The particle size distribution and mean particle size were obtained by this procedure.

XPS measurements were made with an Escalab 200R system (VG Scientific Co.) equipped with Mg K α X-ray source ($h\nu = 1253.6$ eV) and hemispherical electron analyser. Samples analysed by XPS were those previously used for the H₂ chemisorption. Before the analysis, the samples were outgassed at high vacuum and 110 °C for 6 h.

Table 1
Nitrogen surface area and pore texture of the support

S_{BET} (m ² /g)	DR-N ₂			DR-CO ₂			V_2 (cm ³ /g)	V_3 (cm ³ /g)	ρ (g/cm ³)
	W_0 (cm ³ /g)	E_0 (kJ/mol)	L_0 (nm)	W_0 (cm ³ /g)	E_0 (kJ/mol)	L_0 (nm)			
1291	0.505	28.33	0.64	0.471	27.68	0.66	0.224	0.366	0.653

Then, they were introduced into the analysis chamber. A base pressure of 10^{-9} mbar was maintained during data acquisition. Survey and multi-region spectra were recorded at C 1s, O 1s and Pt 4f photoelectron peaks. The internal standard peak for determining the binding energies was that of carbon C 1s (284.6 eV).

Methanol decomposition was carried out in a U-glass microreactor, in which 0.20 g of the supported catalyst was placed. The reactant gas, He, containing 3.8 molar % methanol, was flowed upwards the catalyst at a flow rate of $60 \text{ cm}^3/\text{min}$. The reaction temperature ranged from 160 to $215 \text{ }^\circ\text{C}$. Reaction products were analysed by mass spectrometry using a Balzers model MSC200 apparatus. The reactant mixture passed through the catalyst for 30 min before analysis of the reaction products. Between activity measurements at different temperatures, the catalyst was cleaned by passing He. Activity measurements at different temperatures were measured by both increasing and decreasing the reaction temperature.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the support

The nitrogen surface area and pore texture of the support are compiled in Table 1. The micropore volume, W_0 , obtained from CO_2 adsorption at $0 \text{ }^\circ\text{C}$, yields the volume of narrower micropores (below 0.7 nm width) [27], whereas the total volume of micropores is obtained from N_2 adsorption at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ if there are no pore constrictions at their entrance. Results obtained show that $W_0 (\text{N}_2)$ was fairly similar to $W_0 (\text{CO}_2)$. This indicates that smaller micropores, equally accessible to both adsorbates, predominated in the support. The mean micropore size, L_0 , was calculated from the characteristic adsorption energy, E_0 , by applying Eq. (1) [22].

$$L_0 (\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0 (\text{kJ/mol})} - 11.4 \quad (1)$$

The L_0 value was around 0.65 nm with both adsorbates. Finally, the support also showed a developed meso (V_2) and macroporosity (V_3).

3.2. Characterization of the catalysts

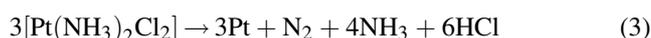
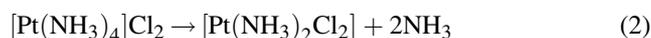
The H_2 and CO uptakes, listed in Table 2, were used to obtain the dispersion, D , and mean particle size, d values shown in Table 3. Results show that the total H_2 uptake, Q_T , of both catalysts depended on the treatment atmosphere; thus, the highest value was obtained after He treatment and the lowest after H_2 treatment. The CO uptake, Q , showed a similar behaviour. In addition, Q_R was higher after H_2 pretreatment than after He treatment. These results indicate that the supported Pt particles had a higher dispersion or smaller mean size after He pretreatment than after H_2 pretreatment.

Table 2
 H_2 and CO uptake at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ on the supported catalysts after different pretreatments

Catalyst Pretreatment at $400 \text{ }^\circ\text{C}$	H_2 uptake		CO uptake
	Q_T ($\mu\text{mol/g cat}$)	Q_R (%)	Q ($\mu\text{mol/g cat}$)
Pt(A)/C He for 12 h	18.4	57.3	21.1
H ₂ for 12 h	4.6	68.7	8.2
Pt(N)/C He for 12 h	17.2	51.3	21.0
He for 1 h; H ₂ for 11 h	6.8	64.1	–

Results found with Pt(N)/C catalysts were previously reported using other similar Pt/C catalysts [28–30]. The loss of dispersion under H_2 pretreatment was also described with Pt/zeolite catalysts [31]. This was due to the formation of an intermediate hydride, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2]$, which is unstable and mobile, leading to an agglomeration of the Pt particles.

However, pretreatment in He flow produces a gradual decomposition of the amino complex, according to the following sequence [32]:



Reaction (2) takes place between 275 and $315 \text{ }^\circ\text{C}$ and reaction (3) between 315 and $370 \text{ }^\circ\text{C}$. Nevertheless, in the present study, the loss of dispersion of the Pt(N)/C catalysts was not as large as that found with other similar Pt/C catalysts [29], because the present H_2 pretreatment was performed after a 1 h He pretreatment.

Results found with Pt(A)/C catalyst after both H_2 and He pretreatments are similar to recent findings [33] with Pt catalysts supported on porous and mesoporous SiO_2 and prepared with platinum acetylacetonate as precursor. These authors reduced their catalysts under either N_2 or 10% H_2/N_2 mixture at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ and found that the absence of H_2 considerably reduced the size of the supported Pt particles. According to the authors, this was because the reduction of the acetylacetonate complex has an autocatalytic character in the presence of H_2 , resulting in the rapid formation of large Pt particles. However, the reduction is more gradual in the presence of N_2 , resulting in a considerable retardation of particle growth.

Typical TEM micrographs of Pt(A)/C catalyst after both treatments are illustrated in Figs. 1 and 2. Thus, the He

Table 3
Dispersion, D , and mean particle size, d (nm), obtained from chemisorption and TEM measurements

Catalyst	Pretreatment at $400 \text{ }^\circ\text{C}$	H_2 chemisorption		CO chemisorption		TEM
		D	d	D	d	d
Pt(A)/C	He for 12 h	0.36	3.0	0.21	5.2	4.5
	H ₂ for 12 h	0.09	11.9	0.08	13.5	7.5
Pt(N)/C	He for 12 h	0.33	3.2	0.20	5.3	–
	He for 1 h; H ₂ for 11 h	0.13	8.2	–	–	–

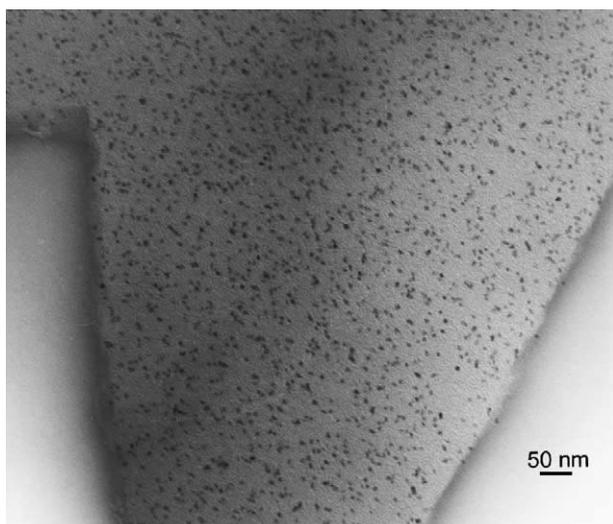


Fig. 1. TEM micrograph of Pt(A)/C catalyst after He pretreatment at 400 °C for 12 h.

pretreatment produced small and homogeneous Pt particles that were well dispersed on the support, whereas the H₂ pretreatment gave rise to the growth of some of the smaller Pt particles that appeared in large Pt clusters, so that the dispersion was more heterogeneous. Particle size distributions, obtained from micrographs similar to those exemplified in Figs. 1 and 2, are depicted in Fig. 3. These results show that a wider particle size distribution was obtained under H₂ pretreatment than under He pretreatment. The Pt mean particle sizes obtained from the TEM micrographs are exhibited in Table 3. These values were close or fairly close to those obtained from the H₂ chemisorption.

After H₂ pretreatment of the Pt(A)/C catalyst, the dispersion values obtained by H₂ and CO chemisorption

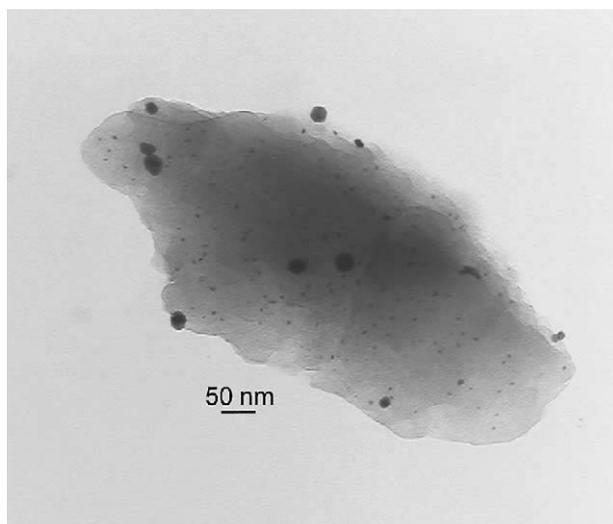


Fig. 2. TEM micrograph of Pt(A)/C catalyst after H₂ pretreatment at 400 °C for 12 h.

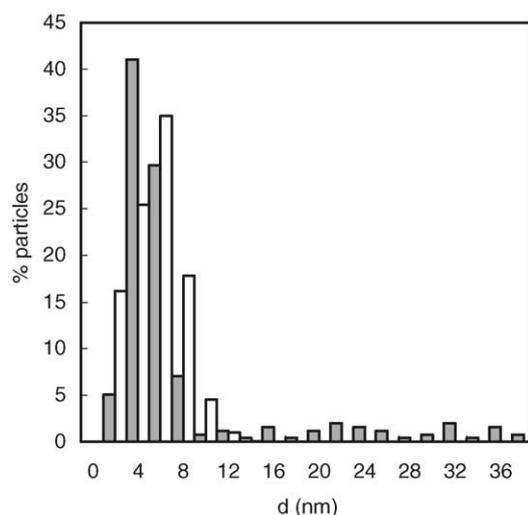


Fig. 3. Particle size distribution derived from TEM measurements for Pt(A)/C catalyst pretreated in He at 400 °C for 12 h (white bars) and for Pt(A)/C catalyst pretreated in H₂ at 400 °C for 12 h (grey bars).

were similar, indicating that one CO molecule was chemisorbed in a linear form on one Pt surface atom. However, after He pretreatment, the dispersion obtained from CO chemisorption was around half that obtained from H₂ chemisorption for both catalysts, indicating that the CO was mainly chemisorbed in a bridge form on two Pt surface atoms. Therefore, the CO chemisorbed on the Pt surface changed from linear to bridge form when the particle size decreased. This change in chemisorption stoichiometry has been previously described on related systems [28,34–36].

It is well known that CO can be selectively chemisorbed on metals in linear, bridge, dissociated or subcarbonyl forms [37]. In the case of Pt catalysts, CO can be bound in either linear or bridge form [38]. Thus the CO is chemisorbed in linear form in unsupported Pt catalysts, whereas both linear and bridge forms are present in supported Pt catalysts. The proportion of each form depends on the dispersion of the Pt particles and on the nature of the support.

The Q_R value obtained after the H₂ pretreatment of catalysts (Table 2) was higher than that obtained after the He pretreatment, which would be due to the low dispersion of the former samples. Thus, after H₂ pretreatment the surface of Pt particles would contain fewer low coordination atoms, on which hydrogen atoms would be strongly bonded.

Results of XPS studies of the supported catalysts Pt(A)/C and Pt(N)/C are shown in Figs. 4 and 5, respectively. Table 4 displays the surface and total Pt content of the catalysts (Pt_{XPS} and Pt_{Total}, respectively) and the component of the Pt 4f_{7/2} region. The XPS pattern of the Pt 4f_{7/2} region in the fresh Pt(A)/C showed only one component at 72.9 eV, which can be assigned to Pt²⁺, whose binding energy (BE) value in this oxidation state ranges from 72.8 to 73.4 eV [39,40]. In this sample, Pt_{Total} was higher than Pt_{XPS}, indicating a higher Pt concentration in the inner surface than in the outer surface of the carbon particles. This may be due to the square-planar

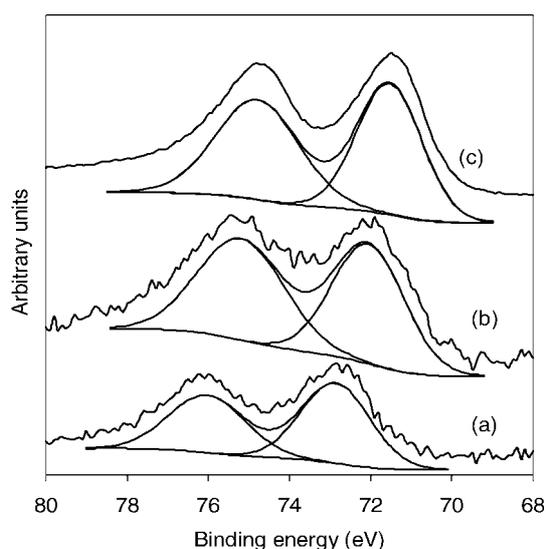


Fig. 4. Platinum core level spectra of Pt(A)/C catalyst. (a) Fresh; (b) pretreated in He; (c) pretreated in H₂.

structure of the precursor and its neutral character, making it readily accessible to the inner porosity of the carbon particles.

After the He pretreatment of the Pt(A)/C catalyst, a new component at 72.0 eV appeared in the Pt 4f_{7/2} region, which can be assigned to a metallic state of Pt [41], although this value in unsupported Pt ranges from 71.0 to 71.3 eV [40,41]. The shift to a higher binding energy in the He-pretreated catalyst may be due to electronic effects produced by the presence of very small and highly dispersed Pt particles on the activated carbon. This is because neighbour atoms are fewer in the dispersed system than in the bulk, so that electrons are also fewer. This results in a less effective core-hole screening, and the BE of orbital shifts to higher energy

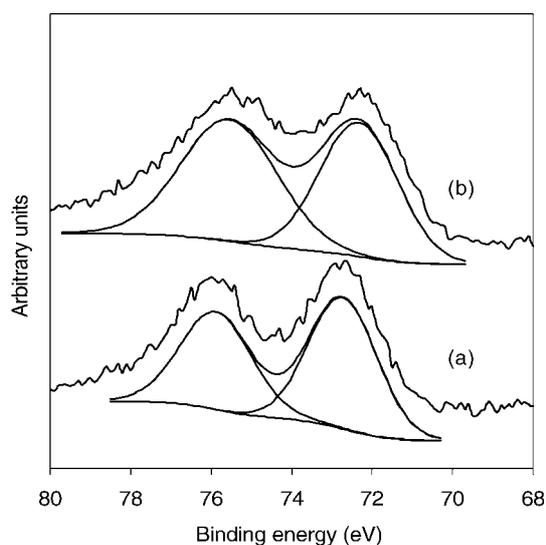


Fig. 5. Platinum core level spectra of Pt(N)/C catalyst. (a) Fresh; (b) pretreated in He.

Table 4
Binding energy values of the Pt 4f_{7/2} component and surface (M_{XPS}) and total (M_{Total}) metal contents

Catalyst	Pretreatment at 400 °C for 12 h	Pt 4f _{7/2} (eV)	Pt _{XPS} (%)	Pt _{Total} (%)
Pt(A)/C	–	72.9	0.8	2
	He	72.0	1.1	
	H ₂	71.5	11.1	
Pt(N)/C	–	72.7	1.3	2
	He	72.1	1.4	
	He–H ₂	71.6	1.4	

[42]. He pretreatment also brought about a segregation of Pt to the more external surface of the carbon particles because of the increase in the Pt_{XPS} value.

After H₂ pretreatment of the Pt(A)/C catalyst, the component assigned to Pt⁰ was shifted 0.5 eV to lower binding energy values with regard to the He pretreatment, indicating an increase in the Pt particle size, as confirmed by chemisorption and TEM measurements. This increase in particle size produced a very large segregation of Pt to the outer surface of the carbon particles.

Results obtained with the fresh Pt(N)/C catalyst indicate that platinum was also in oxidation state (II). In this case, Pt_{XPS} was higher than in the fresh Pt(A)/C catalyst. This might be related to the anionic character of the square-planar complex precursor, which somehow restricts the accessibility of the metal complex to the inner surface of the carbon particles. After the He pretreatment, the component in the Pt 4f_{7/2} region assigned to Pt⁰ appeared at 72.1 eV, and the surface Pt content scarcely changed. The binding energy for platinum particles on catalyst Pt(N)/C pretreated in He–H₂ showed a similar behaviour as catalyst Pt(A)/C pretreated in H₂. In this case, Pt_{XPS} was similar in the fresh and in both pretreated catalysts.

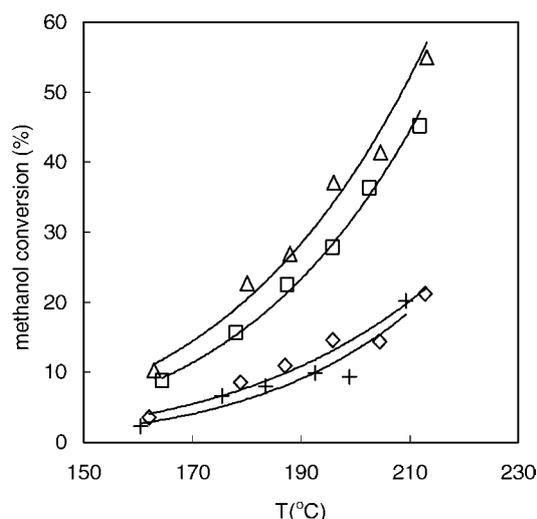


Fig. 6. Methanol conversion against reaction temperature for the different catalysts. Pt(A)/C pretreated in H₂ (Δ); Pt(N)/C pretreated in He–H₂ (\square); Pt(A)/C pretreated in He (\diamond); Pt(N)/C pretreated in He (+).

3.3. Methanol decomposition

The conversion in methanol decomposition under equilibrium conditions at 200 °C and atmospheric pressure reaches a value of around 100%.

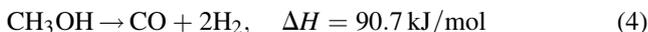


Fig. 6 depicts the methanol conversion of the Pt catalysts as a function of reaction temperature, showing that the conversion increased with higher temperature and depended on the pretreatment given to the catalyst. Blank experiments carried out using only the support yielded no activity in the temperature range studied. Methanol was decomposed at a reaction temperature as low as 150 °C, and about 45% methanol conversion was reached with the Pt(A)/C catalyst pretreated under H₂ flow at a reaction temperature of 200 °C. This was the catalyst with the largest mean particle size. Imamura et al. [43] have studied this reaction with 3% Pt catalysts supported on different metal oxides, and only that supported on CeO₂ had a 50% methanol conversion at a lower temperature than Pt(A)/C catalyst pretreated under H₂ flow.

Apparent activation energy for methanol decomposition was obtained by applying the Arrhenius equation. This is depicted in Fig. 7 for two samples as an example. The number associated at each data point indicates the chronological order in which they were obtained. Interestingly, a good agreement was found between the data points obtained by increasing and decreasing the reaction temperature. This indicates that the catalysts were not deactivated during the reaction under the experimental conditions used. Apparent activation energies obtained from the Arrhenius plots varied between 57.3 kJ/mol and 60.9 kJ/mol.

To determine the effect of the metal particle size on catalyst activity, it is usual to study [44] how the turnover

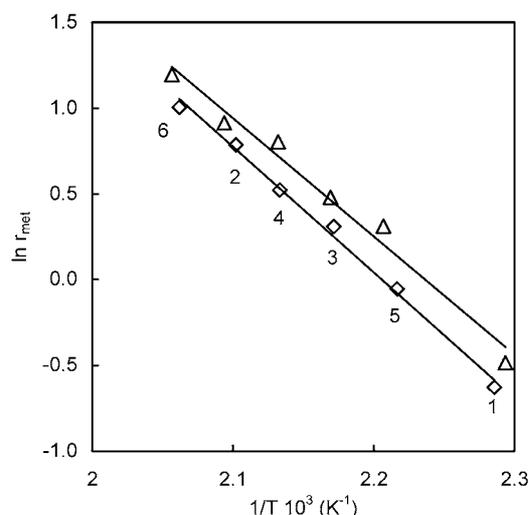


Fig. 7. Arrhenius plots for Pt(A)/C pretreated in H₂, (Δ) and Pt(N)/C pretreated in He–H₂ (◇). The number associated at each data point indicates the chronological order in which they were obtained.

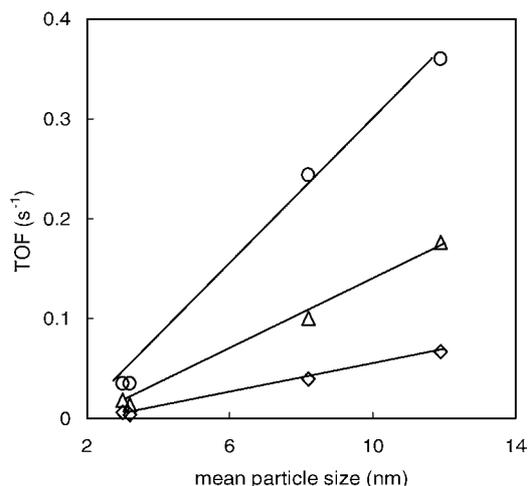


Fig. 8. TOF at 160 °C (◇), 190 °C (Δ) and 210 °C (○) against mean particle size of Pt.

frequency, TOF (the rate of the reaction in moles per exposed metal atom and per unit time) varies as a function of the particle size. Thus, TOF values were obtained using the activity for methanol decomposition and Q_T values (Table 3) and were plotted against the mean particle size from H₂ chemisorption. Results obtained at different reaction temperatures are depicted in Fig. 8, which shows a linear rise in TOF with increasing mean Pt particle size within the particle size range under study. This increase suggests that methanol decomposition on Pt catalysts is sensitive to the metal structure of the catalyst.

In addition, the good linear relationship found in Fig. 8 indicates that activity values obtained were independent of the surface Pt content (Pt_{XPS}). This indicates that there was no restriction on the accessibility of the reactant to the Pt particles.

Methanol decomposition activity showed the same particle size effect on Pd catalysts supported on CeO₂ [9]. This behaviour was explained as due to the suppression of methanol decomposition by the presence of CO, which was adsorbed in larger amounts on Pd catalysts with smaller mean particle size. The effect of CO chemisorption on the activity of our Pt catalysts was studied with Pt(N)/C and Pt(A)/C catalysts after their pretreatments in He or H₂, respectively. For this purpose, a 0.5 vol% CO/He flow was passed through the pretreated catalyst for 30 min at the selected reaction temperature (200 °C). Then, the flow was switched to He to clean the conducting lines and switched again to the CH₃OH/He reactant mixture. Catalytic activities obtained under these conditions were the same as those obtained without flowing the CO/He mixture prior to the reactant mixture. According to these results, the CO that evolved in the methanol decomposition did not poison the Pt surface. Therefore, the changes in TOF with variations in Pt particle size observed in this study would be related to the variations in the surface structure of Pt particles that occur when their size changes.

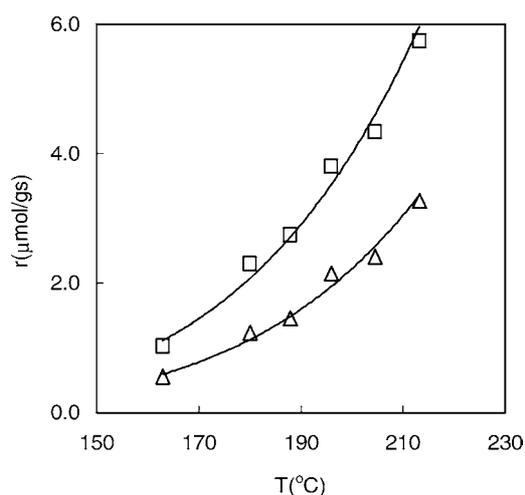


Fig. 9. Variation in activity with reaction temperature for the formation of H₂ (□), and CO (Δ) with the catalyst Pt(A)/C pretreated in H₂.

In all catalysts and at all reaction temperatures studied, methanol was selectively decomposed to hydrogen and carbon monoxide with an H₂/CO molar ratio of 2/1, as shown in Fig. 9 as an example. Thus, no by-products such as dimethylether, methylformate, methane, carbon dioxide or water were detected. These compounds can be produced by one or more of the following reactions: dehydration, dehydrogenation, methanation, water-gas shift and steam reforming.

4. Conclusions

Carbon-supported Pt catalysts prepared from Pt(acac)₂ and [Pt(NH₃)₄]Cl₂ showed the same behaviour after their pretreatment in He or H₂ flow at 400 °C. Thus, a higher dispersion or lower Pt particle size was obtained after He pretreatment than after H₂ pretreatment. CO chemisorbed on Pt surface changed from linear to bridge form when the particle size decreased.

XPS results showed that H₂ pretreatment produced an increase in the Pt particle size compared with the He pretreatment, derived from a shift in the binding energy of Pt⁰.

These supported catalysts were active in methanol decomposition at reaction temperatures as low as 150 °C. The activity of the catalysts increased with greater Pt particle size. Thus, there was a linear increase in TOF with Pt particle size within the size range studied. This increase suggests that this reaction was sensitive to the Pt metal structure. The reaction selectively produced H₂ and CO with an H₂/CO molar ratio of 2/1, and no by-products were detected.

Acknowledgements

The authors are grateful to MCYT and FEDER, project MAT2001-2874, for financial support.

References

- [1] Y. Matsumura, N. Tode, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1284.
- [2] Y. Usami, K. Kagawa, M. Matsumura, H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A: Gen.* 171 (1998) 123.
- [3] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, W.J. Shen, Y. Matsumura, *Catal. Lett.* 88 (2003) 83.
- [4] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A* 198 (2003) 303.
- [5] Y. Matsumura, M. Okumura, Y. Usami, K. Kagawa, H. Yamashita, M. Anpo, M. Haruta, *Catal. Lett.* 44 (1997) 189.
- [6] S. Shiizaki, I. Nagashima, Y. Matsumura, Haruta, *Catal. Lett.* 56 (1998) 227.
- [7] R. Shiozaki, T. Hayakawa, Y. Liu, T. Ishii, M. Kumagai, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Itoh, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.* 58 (1999) 131.
- [8] W. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol. Catal. A* 153 (2000) 165.
- [9] W. Shen, Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1519.
- [10] Y. Liu, K. Suzuki, S. Hamakawa, T. Hayakawa, K. Murata, T. Ishii, M. Kumagai, *Catal. Lett.* 66 (2000) 205.
- [11] M. Sasaki, H. Hamada, T. Ito, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 191.
- [12] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, *Appl. Catal. A: Gen.* 210 (2001) 301.
- [13] S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.J. Freund, *Catal. Lett.* 84 (2002) 209.
- [14] S. Schauer mann, J. Hoffman, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3909.
- [15] W.H. Jones, *Catalysis in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1980.
- [16] L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [17] L.B. Okhlopko, A.S. Lisitsyn, V.A. Likholobov, M. Gurrath, H.P. Boehm, *Appl. Catal. A: Gen.* 204 (2000) 229.
- [18] Y. Takasu, H. Itaya, T. Iwazaki, R. Miyoshi, T. Oshuma, W. Sugimoto, Y. Murakami, *Chem. Commun.* (2001) 341.
- [19] M.A. Fraga, E. Jordao, M.J. Mendes, M.M.A. Freitas, J.L. Faria, J.L. Figueiredo, *J. Catal.* 209 (2002) 355.
- [20] R. Nickolov, T. Tsoncheva, D. Mehandjiev, *Fuel* 81 (2002) 203.
- [21] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez-Merino, *Carbon* 39 (2001) 1415.
- [22] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [23] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, 1999.
- [24] J.E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* 4 (1965) 704.
- [25] G.R. Wilson, H.K. Hall, *J. Catal.* 17 (1970) 190.
- [26] D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt, *J. Catal.* 8 (1967) 348.
- [27] D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, A. Linares-Solano, *Langmuir* 14 (1998) 4589.
- [28] F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz, J.D. López-González, *J. Catal.* 99 (1986) 171.
- [29] C. Moreno-Castilla, A. Porcel-Jiménez, F. Carrasco-Marín, E. Utrera-Hidalgo, *J. Mol. Catal. A* 66 (1991) 329.
- [30] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Carbon* 33 (1995) 3.
- [31] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, in: J. Hightower (Ed.), in: *Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis*, Vol. 1, North-Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329.
- [32] M.A. Richard, R.J. Pancirar, *J. Therm. Anal.* 32 (1987) 825.
- [33] S.G. Fiddy, M.A. Newton, T. Campbell, A.J. Dent, I. Harvey, G. Salvini, S. Turin, J. Evans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 827.
- [34] R.P. Eischens, W.A. Pliskin, *Adv. Catal.* 10 (1958) 1.
- [35] H.L. Gruber, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 48.

- [36] T.A. Dorling, R.L. Moss, *J. Catal.* 7 (1967) 378.
- [37] B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- [38] R. Colton, M.J. McCormich, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 1.
- [39] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir* 10 (1994) 750.
- [40] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, Eden Prairie, MI, 1978.
- [41] G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Peña Jiménez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 161 (1997) 213.
- [42] Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 155.
- [43] S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura, N. Tsuda, *Catal. Today* 50 (1999) 369.
- [44] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.