



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

**Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.**

**Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.**

**[Ir directamente al índice](#)**

**Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores**

**Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .**

**[Anar directament a l'índex](#)**

**Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.**

BS T/UA/01/1995/33

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

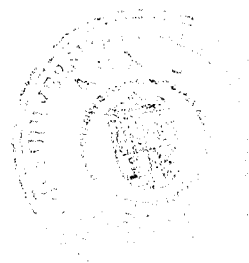
Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**CATALIZADORES PLATINO/CARBON.  
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALÍTICAS PARA LA  
HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

*M. Carmen Román Martínez*



*Tesis Doctoral*

*Mayo 1995*

UNIVERSIDAD DE ALICANTE



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

***CATALIZADORES PLATINO/CARBÓN.  
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALÍTICAS PARA LA  
HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>***

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias,  
Sección Químicas.

*M. Carmen Román Martínez*

Directores del trabajo:

D. Diego Cazorla Amorós  
Profesor Titular de Química Inorgánica

Concepción Salinas Mtnez. de Lecea  
Catedrática de Química Inorgánica

*Mayo 1995*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
University of Alicante

D. Diego Cazorla Amorós, Profesor Titular de Química Inorgánica y Dña. Concepción Salinas Martínez de Lecea, Catedrática de Química Inorgánica, de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN:

Dña. *María del Carmen Román Martínez*, Licenciada en Ciencias (Sección Químicas) ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo nuestra dirección, el trabajo que lleva por título: **CATALIZADORES PLATINO/CARBON. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS PARA LA HIDROGENACION DE CO<sub>2</sub>** y que constituye su Memoria para aspirar al Grado de Doctora en Ciencias (Sección Químicas), reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante a 24 de abril de 1995.

D. Diego Cazorla Amorós  
Profesor Titular de Q. Inorgánica

Dña. Concepción Salinas Mtnez. de Lecea  
Catedrática de Q. Inorgánica



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant  
University of Alicante

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a Diego Cazorla. Le agradezco su gran dedicación en la dirección de esta Tesis, y su comprensión y su apoyo en todo momento. Quiero expresar, además, mi admiración por su trabajo, como investigador y como profesor, y por sus cualidades como persona.

Deseo agradecer a Concepción Salinas su esfuerzo y su dedicación, tanto en la dirección de la Tesis como en la elaboración de la memoria final. También deseo agradecerle la oportunidad y los ánimos para iniciar este trabajo de investigación.

A Angel Linares le agradezco profundamente su gran colaboración en la discusión de resultados, sus acertados consejos y sugerencias y, sobre todo, la confianza depositada en mí.

Una mención muy especial la dedico a mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica. Agradezco a todos, profesores y becarios, su ayuda y afecto. A los compañeros con quienes comparto el lugar de trabajo agradezco, especialmente, el ambiente de colaboración y de amistad.

También deseo agradecer al Prof. R. Schlögl la oportunidad de realizar una estancia en su laboratorio (en la Universidad W.G. de Frankfurt) y la colaboración de H. Yamashita, M. Anpo, F. Atamny y B. Herzog en diversos aspectos de este trabajo. Quisiera, además, mencionar la ayuda recibida de Toñi, Lania y Javier Más.

A Dieter le agradezco su ayuda en la elaboración de esta memoria, pero sobre todo, le agradezco su comprensión y el gran apoyo que he recibido de él.

Agradezco al MEC la concesión de una beca de FPI y a la DGICYT la financiación económica a través del proyecto AMB92-1032-CO2-O2.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*A mis padres*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## INDICE

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

0.	<i>CONTENIDO Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO</i> .....	<i>I</i>
I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA: CARBÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES.....	25
III.	ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL CARBONIZADO DE UNA RESINA DE FENOLFORMALDEHÍDO.....	41
IV.	CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DTP Y RTP DE SOPORTES CARBONOSOS Y DE CATALIZADORES Pt/C.....	65
V.	ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN CATALIZADORES Pt/C. INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SOPORTE Y DEL PRECURSOR METÁLICO.....	85
VI.	ESTUDIO XAFS DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN CATALIZADORES Pt/C REDUCIDOS.....	111
VII.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO <sub>2</sub> .....	127
VIII.	HIDROGENACIÓN DE CO <sub>2</sub> EN CATALIZADORES Pt/C Y Pt-M/C (M= Alcalino-térreo).....	143
IX.	SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO <sub>2</sub> EN CATALIZADORES Pt/C Y Pt-M/C.....	175
X.	CONCLUSIONES.....	197



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## **CONTENIDO Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO**

La presente memoria de Tesis Doctoral está estructurada en 10 capítulos. Entre ellos, los capítulos dedicados a la presentación y discusión de resultados (III, IV, V, VI, VIII y IX) tienen la forma de una publicación científica, de manera que poseen entidad propia y pueden leerse independientemente. Se incluyen además, un capítulo de introducción (I) y dos capítulos de revisión bibliográfica (II y VII), cuyo objetivo es situar y relacionar los resultados que aquí se presentan con los que se han publicado anteriormente en el mismo campo y, finalmente, en el capítulo X se recogen las conclusiones generales del estudio.

A continuación se comenta brevemente el contenido de cada uno de los capítulos:

**Capítulo I:** En este capítulo, además de la introducción general, se describe la preparación de las distintas muestras empleadas y se comenta el fundamento y la aplicación de cada una de las técnicas utilizadas.

**Capítulo II:** Consiste en una revisión bibliográfica sobre el empleo de carbón como soporte de catalizadores. Se pretende dar una visión sobre las propiedades específicas que presenta este soporte.

**Capítulo III:** Previo al estudio de los catalizadores soportados, en el capítulo III, se presentan los resultados de la caracterización del carbón que tomamos como material de partida para preparar los distintos soportes. Dicho carbón, un carbonizado de fenolformaldehído, ha sido empleado en varios trabajos de investigación y por este motivo se dispone de una completa caracterización de sus propiedades químicas y texturales. Esta información se recoge en el capítulo III y se completa con los resultados del estudio estructural de este carbonizado.

Con el contenido de este capítulo se ha escrito el artículo: "Structural Study of a Phenolformaldehyde Resin Char", M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y F. Atamny, enviado a la revista Carbon.

**Capítulo IV:** Puesto que en este trabajo se han empleado soportes con distinta química superficial, en el capítulo IV se realiza un estudio de este aspecto mediante técnicas de temperatura programada (DTP y RTP). El estudio incluye a los soportes y a los catalizadores (preparados con dos precursores de platino distintos). Con este tipo de experimentos se cuantifica la cantidad de grupos superficiales en el carbón y se tiene información sobre la naturaleza de éstos; es posible además analizar la reducibilidad de los

## II

precursores de platino empleados. Por otro lado, durante los experimentos de temperatura programada se detectan reacciones superficiales en las cuales la presencia de platino tiene un importante efecto.

El contenido de este capítulo ha sido objeto de la publicación: "TPD and TPR Characterization of Carbonaceous Supports and Pt/C Catalysts", M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993).

**Capítulo V:** La interacción que se establece entre el precursor de platino y el soporte durante la etapa de impregnación está determinada, en gran medida, por la química superficial del soporte y por el tipo de precursor. En el capítulo V se estudia este aspecto con distintas técnicas y se relaciona el tipo de interacción precursor-soporte con la dispersión de los catalizadores tras la etapa de reducción.

El contenido de este capítulo ha sido objeto de la publicación: "Metal-Support Interaction in Pt/C Catalysts. Influence of the Support Surface Chemistry and the Metal Precursor", M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1995).

**Capítulo VI:** El tratamiento térmico que supone la etapa de reducción modifica la estructura de las partículas y, por tanto, su interacción con el soporte. En el capítulo VI se presentan los resultados del estudio mediante XAFS del estado de las partículas de platino tras la reducción. Los resultados se relacionan con la dispersión medida por quimisorción de hidrógeno.

**Capítulo VII:** Puesto que en los capítulos siguientes, VIII y IX se tratan distintos aspectos sobre el empleo de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>; para introducir el tema, en el capítulo VII, se realiza una revisión de distintos trabajos en los que se ha estudiado la mencionada reacción. Se comentan distintos sistemas experimentales y mecanismos de reacción propuestos por otros autores.

**Capítulo VIII:** El capítulo VIII, en el que se estudia la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, se divide en dos partes: en la primera, se realiza un estudio mediante experimentos de reacción a temperatura programada y, en la segunda, con una muestra seleccionada, el estudio se lleva a cabo en condiciones isotermas a distintas presiones.



El estudio mediante RTP ha sido objeto de la publicación: "Carbon dioxide hydrogenation catalyzed by alkaline earth- and platinum- based catalysts supported on carbon", M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Applied Catalysis A* **99**, 187 (1994).

**Capítulo IX:** En el capítulo IX se estudia la sensibilidad a la estructura de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Se analiza el cambio de estructura que sufren las partículas de platino tras un tratamiento térmico a temperatura elevada (en distintas atmósferas) y cómo afecta dicho cambio de estructura a la actividad del catalizador.

Este estudio ha dado lugar al artículo: "Structure sensitivity of CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction catalyzed by Pt/carbon catalysts", M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, el cual ha sido enviado a la revista *Langmuir*.

**Capítulo X:** En este capítulo se presentan las conclusiones generales del trabajo.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





## I. INTRODUCCIÓN

### 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La idea de catálisis, como método de controlar la velocidad y la dirección de una reacción química, ha atraído y atrae fuertemente la atención de los científicos. Fue Berzelius, en 1835, quien tras diversas observaciones, aparentemente inconexas, trató por primera vez de unificar el proceso que transcurría en varias transformaciones químicas y que denominó "fuerza catalítica". De este modo acuñó el término de *catalysis* para referirse a la descomposición de cuerpos por la mencionada fuerza.

A partir de entonces, se fueron multiplicando los estudios para determinar qué es un catalizador y cual es el mecanismo de la actividad catalítica. Por otro lado, debido a que los catalizadores han llegado a ser de importancia crucial, prácticamente esenciales, para la industria, en la actualidad se dedica una gran inversión de trabajo y dinero a la búsqueda de nuevos catalizadores y la mejora de los existentes.

Hay que señalar, sin embargo, que a pesar de dicho esfuerzo, todavía no existe una teoría unificada sobre el proceso que se denomina catálisis, sino que se tiene una aproximación al concepto desde distintos puntos de vista (geométrico, electrónico, químico). Lo que sí está claro es que la catálisis heterogénea es un fenómeno debido exclusivamente a la reactividad de los átomos de catalizador superficiales. Así pues, aquellos átomos que no ocupan una posición superficial están desaprovechados y, por lo tanto, la proporción de los mismos debe reducirse a un mínimo. Esto podría conseguirse usando el catalizador en forma de partículas extremadamente pequeñas, de manera que la relación superficie/volumen fuera elevada. Existe, sin embargo, una poderosa tendencia hacia la aglomeración y el crecimiento de las partículas, por la cual un sistema de estas características sería muy inestable.

Así, se plantea la posibilidad de formar las partículas de catalizador sobre un soporte, donde puedan anclarse más o menos firmemente y donde se encuentren separadas unas de otras. Esto es especialmente interesante en el caso de que la fase activa sea un metal precioso puesto que supone una reducción considerable del coste por unidad de volumen de catalizador. Por otro lado, normalmente, al soportar un catalizador se mejoran sus propiedades mecánicas y se puede adaptar mejor a un determinado tipo de reactor.

Los primeros materiales que se usaron como soporte de catalizadores eran de origen natural como el negro de huesos, el cemento y el caolín, la arcilla común o el asbesto. Otros muchos materiales, tanto naturales como sintéticos, han sido usados a lo largo del tiempo como soporte de catalizadores. En la actualidad todavía se emplean muchos soportes

distintos, sin embargo, existen algunos que sobresalen por un uso más frecuente. Entre ellos pueden citarse la alúmina, la sílice, el óxido de titanio y el óxido de zirconio, el carbón activo, el óxido de cromo, las zeolitas, la tierra de diatomeas (kieselguhr), los óxidos y carbonatos de alcalinotérreos, etc... [1].

En la mayoría de publicaciones anteriores a 1940 sobre catalizadores soportados, el soporte era considerado como un mero portador de la fase activa, con la única función de actuar como una superficie en la cual las partículas de catalizador pudieran disponerse lo más separada y uniformemente posible. Sin embargo, al avanzar en los estudios sobre catalizadores y, sobre todo, al disponer de instrumentos más sofisticados y medios de reacción más controlados, se llegó a definir con mayor exactitud la relación existente entre el soporte y el catalizador. Se encontró así mismo que algunos soportes son catalíticamente activos por sí mismos o bien que el sistema soportado posee una bifuncionalidad, es decir que una reacción ocurre en el catalizador para producir un intermedio que luego reacciona en el soporte [2].

En este sentido, Fogar [3] hace la siguiente clasificación de los soportes:

- a) Soportes inertes. Ejemplo: SiO<sub>2</sub>.
- b) Soportes activos; pueden presentar por sí mismos actividad catalítica. Ejemplos: alúminas, sílica-alúminas, zeolitas, carbón, etc...
- c) Soportes que establecen con la fase activa una interacción fuerte. Ejemplos: TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc,...
- d) Soportes estructurales. Ejemplo: monolitos.

Hasta ahora, se ha señalado que el interés de usar un soporte radica, principalmente, en conseguir una fase activa más dispersa (con la consiguiente mayor efectividad a nivel económico) y/o en mejorar las propiedades mecánicas del catalizador. No obstante, dentro del campo del diseño de catalizadores, los sistemas soportados ofrecen otras características útiles [4]: i) la localización del catalizador en la partícula de soporte es, en principio, controlable, ii) pueden ser incorporados otros componentes descritos como modificadores, promotores o venenos selectivos y iii) pueden formarse aleaciones soportadas o agregados bimetálicos.

Por otra parte, por sus características físicas y químicas, el soporte tiene un importante efecto en las propiedades del catalizador soportado, en aspectos tan importantes para la actividad catalítica como son la cantidad de metal que es posible soportar, el grado de dispersión que se alcanza o la estructura que adoptan las partículas de la fase activa. Aspectos todos ellos determinados por el tipo de interacción que se establece, primero entre

el precursor de la fase activa y el soporte (durante la etapa de preparación) y después entre la especie que constituye la fase activa (un óxido o un metal reducido) y el soporte.

En la presente memoria se recogen los resultados obtenidos del estudio de un sistema catalítico soportado en el cual se ha empleado carbón como soporte y platino y óxidos de alcalino-térreo como fase activa. El estudio se ha enfocado, principalmente hacia la caracterización de los catalizadores, prestando una especial atención a la influencia de la química superficial del soporte y del precursor metálico escogido, en las propiedades del catalizador resultante. Entre dichas propiedades, y quizás por ser determinante de otras, destaca el tipo y el grado de interacción que se establece entre la fase activa y el soporte. La actividad catalítica, en relación con las características de los distintos catalizadores preparados, se ha estudiado en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En este estudio se tratan diversos aspectos como son la actividad y selectividad de los catalizadores, un análisis cinético de la reacción en este sistema y la sensibilidad a la estructura que muestra la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

### 3. MUESTRAS Y TECNICAS UTILIZADAS

#### 3.1 Preparación de las muestras

##### 3.1.1 Soportes

Para preparar los distintos soportes utilizados en este estudio se ha tomado como material de partida una resina de polímero de fenolformaldehído. La carbonización del mismo se ha realizado a 1273 K (velocidad de calentamiento de 5 K/min), en flujo de nitrógeno (80 ml/min), durante dos horas. A continuación, la muestra se deja enfriar en el mismo flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente. El tratamiento se ha llevado a cabo en un horno horizontal. En la bibliografía puede encontrarse una completa descripción del proceso de carbonización de este material [5, 6] y una detallada caracterización del carbón resultante [6], que en este trabajo se denomina **A**.

Para modificar su química superficial, el carbón **A** fue sometido a un tratamiento de oxidación con ácido nítrico concentrado. El proceso de oxidación se llevó a cabo poniendo el carbón **A** en contacto con una disolución de HNO<sub>3</sub> 15M en la proporción: 10 ml de disolución por gramo de carbón. La suspensión se calentó a 353 K y se mantuvo en esas condiciones hasta sequedad. El carbón así tratado se lavó con agua destilada hasta la completa desaparición de nitratos en las aguas de lavado. Este punto se detecta mediante el ensayo de la brucina [7]. El carbón oxidado se denomina **A2**.

A partir del soporte **A2** se prepararon dos soportes más mediante la eliminación selectiva de grupos oxigenados superficiales. El soporte que denominamos **A4** se obtuvo por tratamiento térmico de la muestra **A2** a 800 K (velocidad de calentamiento de 5 K/min) en nitrógeno (80 ml/min) durante una hora y luego dejando enfriar hasta temperatura ambiente en el mismo gas. Por un procedimiento similar, pero con un tratamiento a 1523 K en argón, se obtuvo la muestra **A5**. En la muestra **A4** se supone que se han eliminado los grupos superficiales menos estables. En la muestra **A5** sin embargo, se considera que se han eliminado prácticamente todos los grupos oxigenados superficiales.

A modo de resumen, en la Tabla 1 se recogen los distintos soportes utilizados así como un breve comentario sobre su preparación.

Tabla 1. Soportes utilizados.

SOPORTE	PREPARACION
A	Carbonizado de fenolformaldehído
A2	A oxidado con HNO <sub>3</sub>
A4	A2 tratado a 800 K en N <sub>2</sub>
A5	A2 tratado a 1523 K en Ar

### 3.1.2 Muestras M/C (M=Ca, Mg)

El tratamiento oxidante con ácido nítrico genera en la superficie del carbón una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, que proporcionan al carbón una elevada capacidad de intercambio iónico. Esto puede aprovecharse para introducir en el carbón determinadas sustancias con el objetivo de que puedan funcionar como catalizadores o simplemente de que saturen los centros de intercambio y así modificar de un modo definido la química superficial del soporte. De acuerdo con esto, para la realización del presente estudio se prepararon, a partir del carbón **A2**, muestras conteniendo calcio y muestras conteniendo magnesio. En ambos casos el procedimiento empleado fue el siguiente [8]: se mezcló el carbón **A2** con la disolución acuosa saturada del acetato correspondiente, en proporción 10 ml de disolución por gramo de carbón, y se dejó en baño termostático a 333 K con agitación constante durante 24 horas. Después se filtró, se lavó con abundante agua destilada y se secó en estufa a 383 K durante una noche. Las muestras así preparadas se denominan **Ca/A2** y **Mg/A2** y tienen un contenido en calcio y magnesio de 2.6% y 2.4% respectivamente.

Para determinar la cantidad de iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> retenida en cada uno de los casos, las muestras se redujeron a cenizas (en mufla con aire a 973 K durante 4h). Estas se disolvieron con HCl 0.6M y la disolución fue analizada por absorción atómica en los servicios técnicos de la Universidad de Alicante.

### 3.1.3 Muestras Pt/C y Pt-M/C (M=Ca, Mg)

Entre los factores más significativos que determinan la naturaleza y propiedades de un catalizador soportado se encuentran el compuesto precursor de la fase activa y el tipo de soporte. Dos de los compuestos de platino más frecuentemente utilizados en la preparación de catalizadores son el ácido hexacloroplatínico y el cloruro de tetraamín platino (II). Estos dos compuestos presentan diferencias importantes; entre ellas podrían destacarse el estado de oxidación del platino, el distinto carácter iónico y la distinta estructura geométrica. El ácido hexacloroplatínico (donde tenemos Pt(IV)) proporciona en disolución acuosa un precursor de platino aniónico: la especie PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, complejo de estructura octaédrica; mientras que el cloruro de tetraamínplatino(II) libera el catión [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> que es plano cuadrado. Estas diferencias hacen preveer que la interacción con el soporte sea muy distinta en cada caso, con importantes consecuencias en las propiedades de los catalizadores resultantes.

Los catalizadores de platino estudiados en este trabajo han sido preparados mediante impregnación de los soportes carbonosos y de las muestras M/C, descritos en apartados anteriores, con disoluciones acuosas de ácido hexacloroplatínico y de cloruro de tetraamínplatino (II). El procedimiento empleado, conocido como impregnación con exceso de disolución, se describe a continuación [9]. El soporte (o la muestra M/C) se pone en contacto con la disolución impregnante en la proporción de 10 ml por gramo de carbón; a través de esta suspensión se mantiene un burbujeo de nitrógeno constante hasta que se evapora todo el líquido. Finalmente, los catalizadores se secan en estufa a 383 K durante una noche y se guardan en un desecador hasta su uso. En todos los casos se han usado disoluciones con la concentración apropiada para obtener cargas de platino del 1%.

En lo que se refiere a la nomenclatura, para designar de una manera sencilla a los precursores empleados, estos se representan por una única letra: a para el ácido hexacloroplatínico y c para el complejo de tetraamín platino (II). Así, por ejemplo, un catalizador preparado con ácido hexacloroplatínico y el soporte A se denomina a/A.

En la Tabla 2 se recoge la nomenclatura de los catalizadores de platino preparados y su contenido en este metal.

Tabla 2. Catalizadores preparados y contenido en platino.

CATALIZADORES a*	%Pt	CATALIZADORES c*	%Pt
a/A	0.98	c/A	0.62
a/A2	0.96	c/A2	0.96
a/A4	0.92	c/A4	1.05
a/A5	0.92	c/A5	0.79
a-Ca/A2	0.78	c-Ca/A2	0.91
a-Mg/A2	1.02	c-Mg/A2	1.20

\* a=ácido hexacloroplatínico c=cloruro de tetraamín platino (II).

Para determinar el contenido en platino, los catalizadores se calcinan en una mufla a 973 K durante 4h, el residuo que queda se disuelve con agua regia y la disolución se evapora por calentamiento hasta sequedad; a continuación se redisuelve con HCl conteniendo NaCl y se vuelve a llevar a sequedad. El sólido que queda (ácido hexacloroplatínico) se disuelve con HCl al 50%. La disolución final se analiza por espectrofotometría ultravioleta-visible con una longitud de onda de 261.8 nm [9]. Para que las medidas se realicen dentro del rango de respuesta lineal del aparato, la disolución problema ha de contener unas 12 ppm. El espectrofotómetro utilizado es de la casa Philips PYE Unicam, modelo PU 8800.

### 3.2. Técnicas

Este apartado consiste en la relación de las distintas técnicas utilizadas para elaborar el presente trabajo de investigación. En cada caso se incluye una breve descripción de la técnica, así como algunos comentarios acerca del objetivo perseguido y experimentos realizados con la misma.

#### 3.2.1 Adsorción física de gases y porosimetría de mercurio

La adsorción física de gases es una técnica muy completa, y por tanto de uso muy extendido, para la determinación de la textura porosa de distintos materiales. Muy brevemente, puede decirse que esta técnica permite calcular superficies, por cubrimiento,

o bien volúmenes de poros, por llenado, con un determinado adsorbato. Aunque existen numerosos adsorbatos que se usan en este tipo de estudios, muchos de ellos tienen aplicaciones específicas [10, 11]. En la caracterización general de carbones suelen realizarse medidas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y de CO<sub>2</sub> a 273 K. Ambas determinaciones pueden considerarse complementarias, esto es: la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K permite conocer el área correspondiente a todo el rango de porosidad, si bien puede presentar problemas de difusión cuando hay porosidad muy estrecha; en cambio, la adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K permite evaluar dicho rango de porosidad de forma selectiva [12].

La determinación de isothermas de adsorción se ha realizado en un aparato gravimétrico tipo Mc Bain. El procedimiento seguido para llevar a cabo estas medidas está descrito en la bibliografía [13]. El cálculo de superficies y volúmenes de poros se realizó mediante la aplicación de la ecuación de B.E.T. [14] a la isoterma de N<sub>2</sub> y la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [15] a la isothermas de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>. Una buena descripción de la aplicación y cálculos relacionados con estas ecuaciones se encuentra en trabajos y publicaciones dedicados a la caracterización de la textura porosa de carbones [12, 16-18].

La porosidad más ancha, macroporos y parte de mesoporos, suele determinarse mediante porosimetría de mercurio. Esta técnica se basa en el hecho de que el ángulo de contacto entre el mercurio y los sólidos es mayor de 90° y por tanto, el mercurio sólo puede penetrar en los poros por aplicación de una presión externa [19].

Considerando que los poros tienen sección circular, Washburn [20] obtuvo la relación:

$$P = \frac{-4\gamma \cos\theta}{d}$$

donde **P** es la presión aplicada, **d** el diámetro del poro,  $\gamma$  la tensión superficial del mercurio y  $\theta$  el ángulo de contacto ( $\sim 140^\circ$  en el caso del carbón). Esta expresión muestra una relación inversa entre la presión que se aplica y el diámetro del poro en el que penetra el mercurio. Para determinar la distribución de diámetros de poros es necesario medir la cantidad de mercurio que es forzado a penetrar en la estructura porosa, en función de la presión aplicada [19].

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un porosímetro Carlo Erba, modelo 200, capaz de alcanzar una presión máxima de 2000 Kg/cm<sup>2</sup>, lo que permite determinar poros con diámetro superior a los 7.5 nm. Una descripción del equipo y de la manera de proceder con el mismo se encuentra en la bibliografía [13].

La distribución de volúmenes de poros se estimó, a partir de los datos de adsorción física de gases y de porosimetría de mercurio, del modo siguiente [12]: a) el volumen de microporos ( $d < 0.7$  nm) se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> aplicando la ecuación DR; b) el volumen de supermicroporos ( $0.7\text{nm} < d < 2\text{nm}$ ) se obtuvo de la diferencia entre los volúmenes obtenidos aplicando la ecuación DR a la adsorción de N<sub>2</sub> y a la adsorción de CO<sub>2</sub>; c) el volumen de mesoporos ( $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ ) se obtuvo sumando dos contribuciones: el volumen adsorbido en la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> en el rango de presiones relativas entre 0.2 y 0.7 (que corresponde a un tamaño de poro  $2\text{nm} < d < 7.5\text{nm}$ ) y el volumen de poros de tamaño  $7.5\text{nm} < d < 50\text{nm}$  que se obtiene de la porosimetría de mercurio; d) el volumen de macroporos ( $d > 50$  nm) se determina a partir de la porosimetría de mercurio.

### 2.2.3 Quimisorción selectiva de gases

La quimisorción selectiva de gases es un método muy usado en la caracterización de catalizadores soportados porque permite determinar el número de átomos metálicos superficiales y, a partir de este dato, áreas metálicas superficiales y tamaño medio de las partículas. Se trata de quimisorber un gas sobre una superficie en unas condiciones específicas en las que se produzca la formación de una monocapa de adsorbato sobre el metal. Por tanto, hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones: i) la adsorción física en el metal y el soporte ha de ser despreciable, ii) no debe ocurrir la disolución de adsorbato en el seno del metal iii) no han de formarse compuestos metal-adsorbato (por ejemplo hidruros o carbonilos), iv) no deben ocurrir fenómenos de *spillover* y v) no deben existir estados de SMSI (strong metal-support interaction) [21]. Para determinar el número de átomos de catalizador en la superficie, el requisito indispensable es conocer la estequiometría del proceso y para poder calcular las áreas superficiales es necesario conocer la geometría de las partículas.

Entre los gases más utilizados como adsorbatos en medidas de quimisorción selectiva se encuentran el hidrógeno, el monóxido de carbono, el oxígeno y el óxido nitroso [21, 22].

En este trabajo la quimisorción selectiva de gases se ha utilizado para determinar la *dispersión* (relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos) del platino y del alcalino-térreo.



Pese a que tanto el H<sub>2</sub> como el CO son adecuados para el estudio de catalizadores de platino [21, 23], tras un balance de ventajas e inconvenientes [9, 21, 23] se decidió usar el hidrógeno. Los experimentos se llevaron a cabo mediante el método volumétrico, cuyo fundamento está detallado en la bibliografía [21]. El método de operación y el sistema experimental utilizado (aparato volumétrico convencional) están también descritos en la bibliografía [9, 21]. El procedimiento empleado consta básicamente de las siguientes etapas:

- reducción de las muestras (alrededor de 0.3 g) *in situ*. Condiciones: flujo de hidrógeno (60 ml/min), calentamiento a 5 K/min hasta 623 K y mantenimiento durante 12 horas.
- desgasificación a 573 K durante 1 h en alto vacío ( $P \approx 10^{-6}$  torr).
- ajuste de la temperatura, mediante baño termostatizado, a 298 K.
- dosificación de hidrógeno.

Normalmente se realizan 6 medidas, en un intervalo de presiones entre 50 y 250 torr, ya que en dicho intervalo la adsorción en el soporte en función de la presión es lineal y la adsorción en la superficie de platino esencialmente independiente de la misma [24]. La monocapa de platino se determinó usando el procedimiento de Benson y Boudart [25] y Wilson y Hall [26], mediante la extrapolación a presión cero de la parte lineal de la isoterma.

La quimisorción de CO<sub>2</sub> para determinar la dispersión de partículas de óxido de calcio soportadas en carbón es un método que se ha desarrollado recientemente [27]. Puesto que el estudio se lleva a cabo en un equipo de termogravimetría, la descripción del método se realiza en el apartado dedicado a esta técnica (apartado 3.2.4).

### 3.2.3. Espectrometría de masas. Experimentos a Temperatura Programada

La espectrometría de masas es un método de análisis que se basa en el hecho de que el comportamiento de los iones en campos eléctricos y magnéticos está determinado por la relación carga/masa. Por este motivo, mediante el control de dichos campos, los iones pueden separarse de una manera muy selectiva. En un espectrómetro de masas, por tanto, se desarrollan los siguientes procesos [28]:

**ENTRADA ▶▶ IONIZACIÓN ▶▶ SEPARACIÓN ▶▶ DETECCIÓN**

Hay que señalar que, si bien esta técnica se conoce desde principios de siglo (sus orígenes se encuentran en los experimentos de J.J. Thompson sobre la propiedades de los "rayos positivos" en 1912), su uso como método de análisis es relativamente reciente. Una importante serie de problemas experimentales [29] y los numerosos cálculos necesarios, la hacían difícil y compleja y además resultaba muy costosa. Sin embargo, las mejoras tecnológicas y sobre todo el importante desarrollo de los sistemas informáticos de tratamiento de datos la han convertido en una técnica asequible y su utilización está muy extendida.

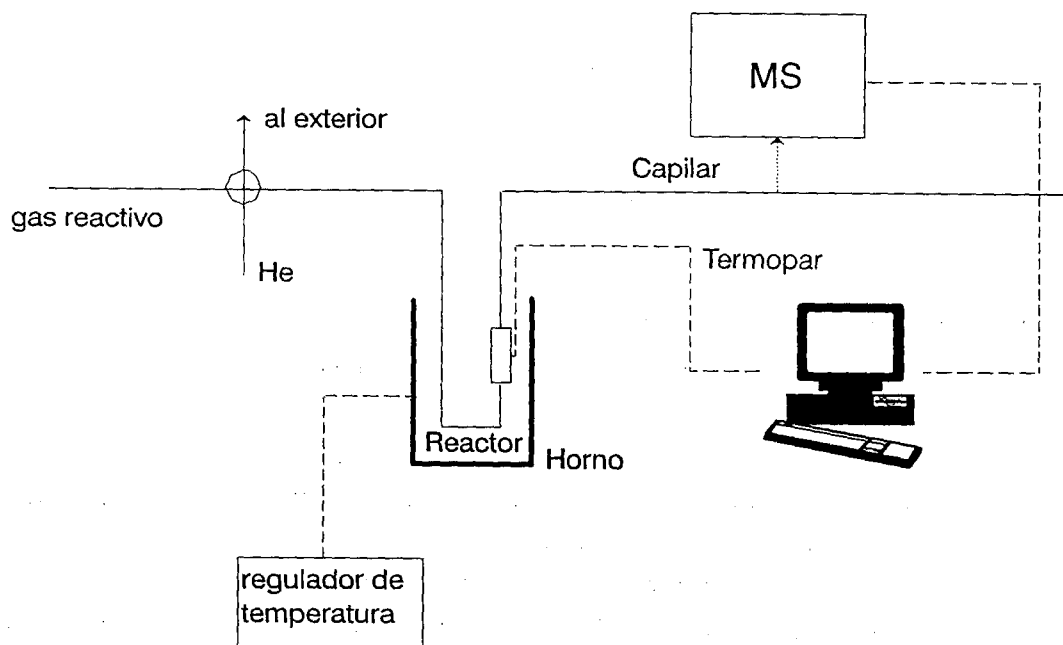
En el presente trabajo, la espectrometría de masas se ha utilizado para detectar y analizar gases en distintos experimentos de temperatura programada. La idea básica de estos experimentos es el seguimiento de las reacciones que transcurren entre la superficie de un catalizador sólido y la atmósfera gaseosa que le rodea, mediante el análisis de la fase gas [23]. Este método fue aplicado por primera vez a estudios sobre pirólisis por Rogers y col. [30] en 1960. En general, pueden considerarse dos tipos de experimentos:

- **DTP: Desorción a Temperatura Programada**, desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanović [31]. Consiste en que un sólido, tras ser tratado con un gas adsorbato, en condiciones bien definidas, es sometido a un calentamiento a temperatura programada, en atmósfera inerte o en vacío, mientras que el gas que desorbe es analizado continuamente [23]. También se incluye dentro de este tipo de experimentos el caso de que el sólido que se estudia contenga, de manera natural o por un tratamiento previo, grupos superficiales que desorben como moléculas gaseosas al aumentar la temperatura.

- **RTP: Reacción a Temperatura Programada**. En este caso, la muestra se calienta, con una velocidad lineal, en una atmósfera que contiene al gas reactivo, y al mismo tiempo, se sigue la variación en la composición del gas de salida (mezcla inicial más productos de reacción). Un caso particular que, por otro lado fue el primero en desarrollarse [32] y quizás sea el de más aplicación [33], es la reducción a temperatura programada (también denominada RTP). En el caso más frecuente, la muestra se reduce mediante flujo de hidrógeno, de manera que el experimento consiste en la determinación del consumo de hidrógeno en función de la temperatura.

Entre los distintos métodos que existen para seguir la evolución de los experimentos de temperatura programada [23, 33], los más habituales son la Cromatografía de Gases y la Espectrometría de Masas. Comparando ambas técnicas, la espectrometría de masas presenta una mayor rapidez de análisis, permitiendo seguir casi de forma continua los fenómenos físico-químicos que tiene lugar en la interacción gas-sólido.

El dispositivo utilizado para realizar los experimentos de temperatura programada está representado esquemáticamente en la Figura 1.



**Figura 1:** Dispositivo para realizar experimentos a temperatura programada.

Consiste en un reactor diferencial conectado a un sistema de válvulas de permutación que permiten seleccionar diversos gases sin producir diferencias de presión considerables. Una fracción de la mezcla gaseosa que sale del reactor se extrae de forma continua, mediante una bomba de vacío, por un capilar que está conectado a la entrada del EM. Una pequeña parte de la mezcla que circula por el capilar penetra a través de una placa porosa al EM, donde es analizada. El espectrómetro de masas utilizado es el modelo VG Quadrupole. El tratamiento de los datos se ha llevado a cabo mediante un programa desarrollado especialmente para esta finalidad [34].

### 3.2.4 Termogravimetría (TG)

Esta técnica se incluye dentro del amplio grupo que se engloba bajo la denominación de Análisis Térmico [35]. Consiste en medir el cambio de peso de la muestra cuando ésta se calienta o se enfría de forma continua o bien cuando se somete a un tratamiento isoterma. El sistema experimental lo constituye, básicamente, una termobalanza, es decir una balanza de precisión que está situada dentro de una cámara de atmósfera controlada, más un horno para calentar la muestra. Este dispositivo se conecta a un sistema de gases, de manera que pueda seleccionarse el gas deseado. En nuestro caso, se ha utilizado un equipo integrado STANTON REDCROFT 780, conectado a un PC con el que se realiza la recogida automática de datos. El mencionado equipo puede realizar, además, medidas de ATD (análisis térmico diferencial, sensible a los procesos que no experimentan cambio de peso).

Mediante termogravimetría, se ha determinado la dispersión de calcio (como CaO) soportado en carbón. El método consiste en quimisorber CO<sub>2</sub> en la muestra y determinar el aumento de peso sufrido por la misma [27]. Considerando que la estequiometría de la quimisorción es 1:1 (una molécula de CO<sub>2</sub> por átomo de calcio superficial), la medida del aumento de peso nos permite calcular el número de átomos de calcio superficiales. Los experimentos se han llevado a cabo del modo siguiente: la muestra ( $m \approx 20$  mg) se calienta a 20 K/min en N<sub>2</sub> (60 ml/min) hasta 1173 K, se mantiene en estas condiciones durante 10 minutos; después se enfría hasta 573 K, (permitiendo la estabilización de la temperatura, 10 min); se cambia el N<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> y se mantiene el contacto con este gas durante 30 minutos; finalmente se cambia de nuevo a N<sub>2</sub> y se espera hasta un peso estable. La cantidad quimisorbida se determina por diferencia de peso, medido en atmósfera de N<sub>2</sub> a 573 K, antes y después de la etapa de quimisorción.

También mediante termogravimetría se ha estudiado el proceso de carbonatación del CaO y MgO soportados en carbón. En este caso, la muestra se trata térmicamente en flujo de CO<sub>2</sub> y se determina el aumento de peso (por formación de carbonato) en función de la temperatura).

### 3.2.5 Espectroscopía XAFS (estructura fina de absorción de rayos-X)

La espectroscopía XAFS es una técnica muy potente en el estudio de catalizadores soportados [34, 36-46] puesto que, a niveles de dispersión elevados, proporciona una información estructural que no puede conseguirse con otras técnicas como por ejemplo la difracción de rayos-X. Consiste, básicamente, en la irradiación de la muestra con un haz de rayos-X y el estudio de la absorción producida, la cual está notablemente influenciada por las características de la muestra. Es una técnica muy selectiva puesto que se aplica una radiación cuyo rango de energía cubre la zona de absorción de un determinado átomo. Así es posible diferenciar perfectamente entre el metal y el soporte o entre las especies que componen un catalizador bimetálico [35, 36]. La información que puede obtenerse con esta técnica sobre un átomo determinado es la siguiente: estado de oxidación, simetría de la esfera de coordinación, número de coordinación, distancias de los enlaces, tipos de ligandos en las primeras esferas de coordinación,...

Un espectro XAFS consiste en la representación de la variación del coeficiente de absorción,  $\mu$ , en función de la energía de la radiación. La forma en que varía el coeficiente de absorción se denomina estructura fina puesto que se compone de pequeñas oscilaciones. En el espectro XAFS se diferencian dos partes: a) XANES (*X-ray absorption near edge structure*) que corresponde a la zonas de energía próxima a aquella en la que se produce la absorción y b) EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) que abarca la zona de energía que comienza unos 30 eV después del pico de absorción.

A continuación se comenta brevemente en qué consiste cada una de estas zonas:

**XANES.** Es el resultado de la transición de electrones desde los orbitales más internos hacia los más externos, en los cuales el electrón todavía queda ligado al átomo. Por tanto, estas transiciones corresponden a energías cercanas, pero inferiores a la necesaria para extraer el electrón, la cual determina el salto de absorción observado en los espectros XAFS. Por este motivo, el XANES se va a ver muy afectado por el estado de oxidación del elemento que absorbe. Existen varios trabajos sobre el estudio de la zona XANES para determinar el estado de oxidación en catalizadores preparados con metales de transición [37, 45, 46]. Por otro lado, puesto que los orbitales más externos del átomo emisor se ven afectados por la simetría de las especies que le rodean, de la zona XANES puede deducirse una información adicional sobre la simetría de la esfera de coordinación que rodea al átomo afectado por la absorción.

*EXAFS*. La energía absorbida por un átomo determinado se invierte en la excitación de los electrones del mismo de tal manera que para un valor determinado de la energía de la radiación puede producirse la emisión de un electrón. Este, en su desplazamiento interacciona con los átomos que constituyen la esfera de coordinación. La interferencia cuántica entre la función de onda del electrón emitido y la de este mismo tras su interacción con los átomos de los alrededores, produce una modulación del coeficiente de absorción que se denomina oscilaciones EXAFS. Dicha modulación está determinada por la distancia, simetría y características del entorno. El análisis de estas oscilaciones supone un complejo tratamiento de datos que proporciona información del entorno con respecto a la distancia al átomo absorbente. Existen numerosos trabajos que presentan una descripción detallada del tratamiento de datos necesario [34, 36-40, 45, 46].

Los experimentos XAFS presentados en este trabajo fueron realizados en la estación BL-7C del Photon Factory en el National Laboratory for High Energy Physics (KEK-PF) de Tsukuba (Japón). Se utilizó un doble cristal de Si(111) para monocromatizar la radiación de rayos X (2.5 GeV). Los espectros de absorción fueron registrados en el modo de transmisión, a temperatura ambiente, con fotones de energía variando entre 11.300 y 12.700 eV, que es el rango de energía correspondiente a la absorción en Pt L<sub>III</sub>. Las muestras para estos experimentos se prepararon presionando una mezcla del catalizador (aproximadamente 1g) con polietileno en una relación 2/1. Las pastillas obtenidas se sellaron con una película de polietileno para evitar el contacto con el aire durante el manejo.

Se estudiaron los catalizadores frescos y también los reducidos. La reducción se realizó en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante (a 623 K, en hidrógeno, 12 h). Para evitar el contacto con el aire, se envasaron a vacío, dentro de una cámara de atmósfera inerte, y así se trasladaron hasta el lugar de medida.

### 3.2.6 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de gran aplicación dentro del campo de estudio del estado sólido. Se basa en el hecho de que la dispersión de rayos X en un cristal produce una interferencia, denominada difracción, que es característica de la estructura del mismo. Debido a esto, la difracción de rayos X es muy utilizada como técnica analítica para identificación de compuestos [47]. Además, a partir de la difracción obtenida pueden calcularse parámetros de las redes cristalinas, por lo que esta técnica también se usa para determinar estructuras [48].

Cuando se analizan cristales pequeños ( $d < 5\text{nm}$ ) la interferencia no es total por lo que se obtiene una distribución de intensidades que da lugar al ensanchamiento de la línea de difracción. Scherrer encontró que existe una relación entre la anchura de las líneas de difracción y el tamaño de los cristalitas y demostró que se cumple la siguiente expresión [49]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde  $\beta$  es el ensanchamiento de la línea de difracción correspondiente a un determinado ángulo de Bragg (ángulo de reflexión)  $\theta$ , cuando la radiación empleada tiene una longitud de onda  $\lambda$ ;  $d$  es el espesor del cristal, en dirección perpendicular al plano de reflexión y  $K$  es una constante de valor próximo a la unidad que está relacionada con la forma de la partícula. Frecuentemente  $\beta$  se calcula a partir de la anchura que tiene la línea de difracción a la mitad de su altura. Este ensanchamiento  $\beta$ , debido al tamaño del cristalito, debe ser corregido para considerar el ensanchamiento que produce el propio sistema experimental [50], así:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

donde  $B$  es la anchura observada y  $b$  es el ensanchamiento debido al aparato (se determina midiendo el ensanchamiento que produce, bajo similares condiciones geométricas, un material con tamaño de cristalito superior a los 1000 Å).

En este estudio se han llevado a cabo medidas DRX para determinar el tamaño de los cristalitas de platino soportados. Antes del análisis por DRX las muestras fueron reducidas en las condiciones habituales (hidrógeno, 60 ml/min, 623 K, 12 h) y ligeramente molturadas para ser montadas en el porta. Las medidas se realizaron en el Institut für Anorganische Chemie de la Universidad de Frankfurt/Main (Alemania), donde el equipo utilizado fue un sistema de difracción de polvo STOE (STOE Powder Diffraction System), con una radiación de Co  $K_{\alpha}$ ; y en los servicios técnicos de la Universidad de Alicante, donde el difractor es de la marca Sheifert y se utilizó la radiación Cu  $K_{\alpha}$ . Para determinar el tamaño de las partículas se aplicó la ecuación de Scherrer, antes comentada.

### 3.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica ofrece la posibilidad observar directamente las partículas metálicas. Permite, por tanto, determinar su tamaño y estructura, distribución de tamaños y conocer si las partículas se encuentran uniformemente distribuidas o bien apiladas o concentradas en agregados. Presenta, sin embargo, los siguientes inconvenientes: i) es difícil conseguir un buen contraste entre el metal y el soporte, ii) para tener medidas representativas, mediante un cálculo estadístico adecuado, es necesario observar alrededor de 2000 partículas y iii) las medidas deben realizarse con cuidado para evitar que el catalizador no se modifique durante la medida [51]. En el caso de metales con peso atómico elevado, como Pt y Pd, los problemas de contraste no son importantes debido a la gran diferencia en la absorción de electrones respecto del soporte. Una completa descripción del principio y características de esta técnica se encuentra en la bibliografía [23].

Para la observación con el microscopio electrónico, las muestras se prepararon del modo siguiente: una pequeña porción del catalizador se dispersó ultrasónicamente en tolueno y una gota de esta suspensión se depositó sobre una micro-rejilla con película de carbón perforada, que funciona como porta en el microscopio. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión Zeiss, modelo EM 10, con el que pueden realizarse hasta unos 200000 aumentos. El equipo utilizado pertenece al departamento de histología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Alicante.

### 3.2.8 Microscopía electrónica de barrido [52]

La microscopía electrónica de barrido es muy utilizada para el análisis de superficies, permitiendo una resolución de hasta algunos miles de Å, según la naturaleza de la muestra.

En esta técnica, la superficie es barrida por un haz de electrones focalizado que provoca la emisión desde la muestra de electrones secundarios. El detector consiste, básicamente, en un tubo de rayos catódicos (esencialmente un tubo de televisión), de manera que la intensidad de la imagen en cada punto varía de acuerdo con la intensidad del haz de electrones secundarios producido. Una mayor calidad de la imagen se logra si se tiene una intensidad elevada de la señal puesto que así es posible una amplia variación en la misma y, por tanto, puede lograrse un buen contraste. La resolución se aumenta con un número elevado de *scans*. Las imágenes SEM se caracterizan por presentar contraste en un amplio rango y profundidad de enfoque.



Las fotografías SEM que se presentan en este estudio se realizaron en el *Institute for Chemical Reaction Science* de la Universidad de Tohoku en Sendai (Japón). Para la obtención de las mismas las muestras fueron recubiertas con platino.

### 3.2.9 Microscopía electrónica de efecto túnel (STM) [53]

Esta técnica representa un importante avance en los estudios sobre superficies, puesto que ofrece la posibilidad única de obtener imágenes con resolución atómica del espacio real de una superficie conductora.

La corriente de efecto túnel se produce cuando las funciones de onda de dos superficies conductoras se solapan. Así, la técnica de STM se basa en el efecto túnel entre una punta metálica y la superficie de un substrato conductor. La punta se suspende sobre la superficie mediante un sistema piezoeléctrico que consiste en tres cristales lineales dispuestos ortogonalmente o bien en un *scanner* constituido por monocristal en forma de tubo. En ambos casos es posible el movimiento en las direcciones *x*, *y* y *z*. El sistema controla el avance de la punta hasta que se logra la corriente túnel adecuada, que corresponde a una separación entre la punta y la muestra de entre 5 y 10 Å, y entonces se realizan barridos sobre la superficie hasta obtener la imagen. El proceso se lleva a cabo principalmente por dos métodos:

a) A corriente constante. La punta se mueve a lo largo de una trayectoria fija en la dirección *x* y se registra la corriente de túnel, *i<sub>t</sub>*. Una carga de respuesta hace que la corriente se mantenga constante. Al final de cada *scan* la punta se desplaza en la dirección *y* y se repite el *scan* (Figura 2a).

b) A altura constante. La distancia entre la punta y la muestra se mantiene constante durante el *scan*, de manera que registra la corriente túnel en función de la posición (Figura 2b). Este método sólo puede usarse con muestras muy planas.

Con ambos métodos, las imágenes están constituidas por una alineación de *scans*. No obstante, es necesario usar procedimientos para convertir los datos en imágenes en una escala de grises o en color.

Las imágenes de STM que se presentan en este estudio fueron obtenidas en el Institut für Anorganische Chemie de la Wolfgang Goethe Universität de Frankfurt/M. Las medidas se llevaron a cabo en aire con un equipo ARIS 6100 de Burleigh, que utiliza un *scanner* de 1 micra. Puesto que la muestra (carbón A) tiene un tamaño de partícula relativamente grande (~0.5 mm), el análisis se realizó fijando una partícula en la lámina

de cobre que funciona como porta, mediante un adhesivo conductor; de manera que se asegura la conductividad eléctrica. Todas las imágenes se obtuvieron con el método de corriente constante con un voltage bias de  $-400\text{mV}$  y una corriente de túnel de  $1\text{ nA}$ .

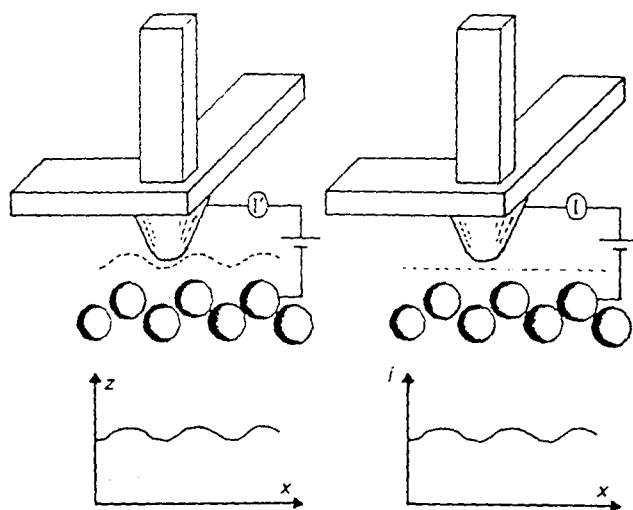


Figura 2. Medidas de corriente túnel: a) a corriente constante, b) a altura constante.

### 3.2.10 Difracción de neutrones [54, 55]

La naturaleza ondulatoria de los neutrones ofrece, en principio, la posibilidad de realizar experimentos de difracción. A diferencia de los rayos X, que son dispersados por los electrones del átomo, los neutrones son dispersados por los núcleos. En consecuencia, los efectos de interferencia que provocan una disminución de la dispersión de rayos X con  $\sin\theta/\lambda$  se evitan en el caso de los neutrones y la dispersión es isotrópica. Ya que la dispersión de neutrones es una propiedad nuclear, varía mucho de un elemento a otro y de hecho, es distinta para los distintos isótopos. La absorción de neutrones normalmente es despreciable.

Muchas aplicaciones importantes de esta técnica se deben a la variación de la amplitud de la dispersión con el número atómico. La amplitud de dispersión presenta un aumento lento con el número atómico, con la consecuencia de que los átomos ligeros que dispersan muy débilmente los rayos X tienen una importante contribución en el perfil de difracción de neutrones. Esto implica una mayor precisión en la localización de átomos ligeros cuando se usan neutrones.

Al principio, la mayoría de experimentos de difracción de neutrones se realizaban con radiación de longitud de onda constante, procedente de reactores. Las nuevas fuentes, sin embargo, utilizan aceleradores. En este caso, pulsos de protones de alta energía (unos 800 MeV) procedentes de un sincrotrón se hacen incidir sobre un metal pesado. El metal queda en un estado muy excitado y con un exceso de neutrones. Este proceso se conoce como *spallation*. Los núcleos del metal pesado liberan el exceso de energía mediante la evaporación de neutrones de alta energía (se producen unos treinta neutrones por protón) que han de ser moderados (para aumentar el número de neutrones térmicos). Tras la moderación, el rayo de neutrones, que mantiene la estructura original del pulso de protones, está disponible para realizar experimentos de difracción.

Los rayos pulsados pueden usarse para obtener difractogramas con el método *tiempo de vuelo*. En un caso simple, el medidor se sitúa en un ángulo fijo  $2\theta$  y los diferentes espaciados  $d$  se determinan midiendo el tiempo que necesitan los neutrones con distinta longitud de onda (y por tanto distinta energía) para alcanzar el medidor (Figura 3). Considerando la ecuación de Bragg se tiene la siguiente situación:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

↑ variable      ↑ fijo

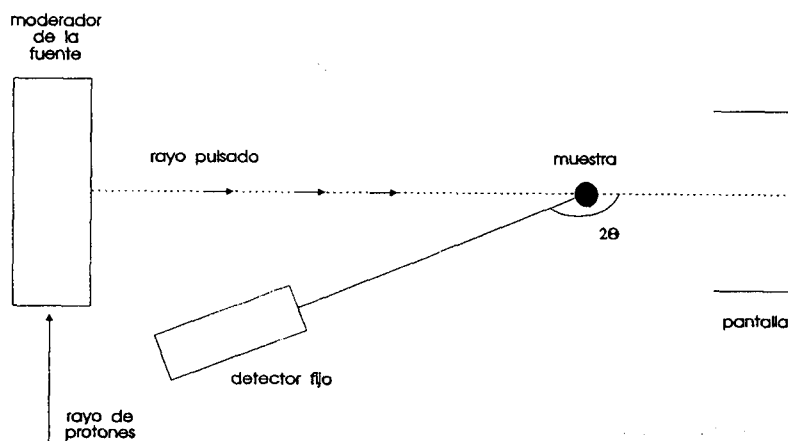


Figura 3: Esquema de un difractómetro de polvo con el método *tiempo de vuelo*.

La técnica de difracción de neutrones está bien desarrollada para el estudio de materiales ordenados (cristalinos) y desordenados (amorfo), pero es necesario usar distintos equipos dependiendo de la resolución requerida en el sistema que se investiga. En el caso de los carbones activos, normalmente no se observan picos de Bragg agudos, correspondientes a un material cristalino sino que el difractograma resultante consiste en una serie de picos anchos y asimétricos, similares a los que se observan en el análisis de materiales amorfos. En estas circunstancias es conveniente adoptar una técnica de análisis propia de los sólidos desordenados.

El perfil de difracción puede convertirse en un factor de estructura  $S(Q)$  donde el vector de dispersión  $Q$  está definido por la relación:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

para una radiación incidente de longitud de onda  $\lambda$  y un ángulo de dispersión  $\theta$ . En el caso de una muestra homonuclear, como el carbón, la función de interferencia  $I(Q) = S(Q) - 1$  contiene toda la información estructural sobre la disposición de los átomos de carbono.

En el caso de una disposición desordenada, la función de correlación par  $g(r)$  puede obtenerse mediante la Transformada de Fourier

$$d(r) = 4\pi \rho r [g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [s(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

Este método también puede aplicarse al análisis de cristales con un gran número de defectos, puesto que en este caso el difractograma consta también de picos anchos solapados.

Los experimentos de difracción de neutrones que se presentan en este trabajo se han llevado a cabo en el Laboratorio Rutherford-Appelton, en Didcot (Reino Unido), concretamente en la estación LAD (Liquids and Amorphous Diffraction), que está diseñada para el análisis de estructuras a corto rango. Las muestras no requieren ninguna preparación especial, sino simplemente introducirlas en un porta (de vanadio) de dimensiones adecuadas y someterlas (en vacío) a la radiación de neutrones durante un período de unas ocho horas para obtener una buena relación señal/ruido.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

1. A.B. Stiles, *"Catalyst Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concepts"*. Butterworths Publishers (1987).
2. A.D. O Cinneide y J.K.A. Clarke. *Catal. Rev.* **7**, 213 (1972).
3. K. Foger in *"Catalysis-Science and Technology"* Vol. 6 Springer Verlag Heidelberg (1984) p. 227.
4. G.C. Bond. *Chem. soc. Rev.* **20**, 441 (1991).
5. Y. Otake, *Ph D. Thesis*, The Pennsylvania State University, University Park (1986).
6. Capítulo III de esta memoria de tesis.
7. I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, E.J. Meehan y S. Bruckenstein; *Análisis Químico Cuantitativo* p. 1083, Nigar, 5<sup>a</sup> ed. Buenos Aires (1979).
8. C. Salinas Martínez de Lecea, M. Almela Alarcón y A. Linares Solano, *Fuel* **69** (1990).
9. C. Prado Burguete. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alicante (1987).
10. K. Nakai, J. Sonoda, S. Kondo y I. Abe, *Pure & Appl. Chem.* **65**, 2181 (1993).
11. J.M. Martín Martínez, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y J.D. López González, *Ads. Sci. & Tech.* **1**, 195 (1984).
12. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. **21** (P.L. Walker Jr. Ed.) Marcel Dekker, New York p.1 (1988).
13. M. Almela Alarcón. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1988).
14. S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 809 (1938).
15. M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Zhur. Fiz. Khim.* **23**, 69 (1949).
16. S.J. Gregg y K.S.W. Sing en *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1967).
17. S.J. Gregg, K.S.W. Sing y H.F. Stöckli (Eds.) *Characterization of Porous Solids*. The Society of Chemical Industry. London (1979).
18. J.M. Martín Martínez, *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*.



- Universidad de Alicante (1990).
19. J.R. Anderson and K.C. Pratt, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Australia (1985).
  20. E.W. Washburn, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **7**, 115 (1921).
  21. J.L. García Fierro en *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. **57** parte B, p. B1, J.L. García Fierro Ed. Elsevier Amsterdam (1990).
  22. J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London (1975).
  23. J. L. Lemaitre, P. G. Menon y F. Delannay en *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. (Ed. F. Delannay) Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1984)
  24. M.A. Vannice, J.E. Benson y M. Boudart. *J. Catal.* **16**, 348 (1970).
  25. J.E. Benson y M. Boudart. *J. Catal.* **4**, 704 (1965).
  26. G.R. Wilson y W.K. Hall. *J. Catal.* **17**, 190 (1970).
  27. A. Linares Solano, M. Almela Alarcón y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.*, **125**, 401, (1990).
  28. L. Esteban, *La espectrometría de masas en imágenes*, ACK Ed. (1993).
  29. E.D. Olsen, *Modern Optical Methods of Analysis*, Mc Graw-Hill, p.277 (1975).
  30. R.N. Rogers, S.K. Yasuda y J. Zinn, *Anal. Chem.*, **32**, 672 (1960).
  21. Y. Amenomiya y R.J. Cvetanović, *J. Phys. Chem.* **67**, 144 (1963).
  32. S. D. Robertson, B.D. McNicol, J.M. Baas, S.C. Kloet y J.W. Jenkins, *J. Catal.* **37**, 424 (1975).
  33. A. Jones y B. McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel (1986).
  34. D. Cazorla Amorós, *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante, (1991).
  35. W.W.M. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, (Eds. P.J. Elving y I.M. Kolthoff), John Wiley & Sons, Vol. **19** serie "Chemical Analysis" (1974).
  36. F.E. Huggins, G.P. Huffman, F.W. Lytle y R.B. Greegor, *Proc. Int. Conf. Coal Science*, Pittsburgh PA, USA, p.679 (1983).
  37. F.W. Lytle, R.B. Greegor, E.C. Marques, V.A. Biebsheimer, D.R. Sandtrom, J.A. Horsley, G.H. Via y J.H. Sinfelt, *Catalyst Characterization Science. Surface and Solid State Chemistry*, (Eds. M.L. Deviney y J.L. Gland), ACS, Washington D.C., p.280 (1985).
  38. D. Bazin, H. Dexpert, y P. Lagarde, *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, Vol.45, p.70 (1988).
  39. J.H. Sinfelt, G.H. Via, G. Meitzner y F.W. Lytle, *Catalyst Characterization Science. Surface and Solid State Chemistry*, (Eds. M.L. Deviney y J.L. Gland), ACS, Washington D.C., p.253 (1985).

40. J.H. Sinfelt, G.H. Via y F.W. Lytle, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26**, 81 (1984).
41. F. Hilbrig, C. Michel, G.L. Haller, *J. Phys. Chem.* **96**, 9893 (1992).
42. F.E. Huggins, N. Shah, G.P. Huffman, F.W. Lytle, R.B. Gregor y R.G. Jenkins, *Fuel* **67**, 1663 (1988).
43. B.S. Claisen, H. Topsøe, R. Candía, R. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen y F. Christensen, *J. Phys. Chem.* **85**, 3869 (1981).
44. H. Yamashita y A. Tomita, *Photon Phactory Activity Report*, **#8** (1991).
45. N.S. Chiu, S.H. Bauer y M.L.F. Johnson, *J. Catal.* **89**, 226 (1984).
46. N.S. Chiu, S.H. Bauer y M.L.F. Johnson, *J. Catal.* **98**, 32 (1986).
47. M. Rodríguez Gallego, *La difracción de los rayos X*, Ed. Alhambra (1982)..
48. J. P. Eberhart *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley & Sons, Chichester (1991).
49. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **2**, 98 (1918).
50. B.E. Warren, *J. Appl. Phys* **12**, B75 (1941).
51. T.E. Whyte, Jr., *Catal. Rev.* **8**(1), 117, (1973).
52. A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Ed. John Wiley & Sons, Inc.) 1990 p. 338.
53. P.A. Christensen, *Chemical Society Reviews* 1992 p.197.
54. A.K. Cheetham en *Solid State Chemistry Techniques* editado por A.K. Cheetham y P. Day, Oxford Science Publications (1987) p. 39.
55. G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*. Oxford University Press, 1975.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## II. CARBÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES

### 1. ¿POR QUÉ CARBÓN?

La elección del carbón como soporte en la preparación de catalizadores se basa en una serie de propiedades que lo hacen muy interesante para esta función. Además de tratarse, en general, de un producto de bajo coste, presenta las características básicas que se exigen a una material para ser usado como soporte de catalizadores [1]. Estas son: inercia química, propiedades mecánicas adecuadas (dureza, resistencia a la abrasión, etc...), estabilidad en condiciones de reacción, propiedades texturales adecuadas,... Además, posee las siguientes características específicas que lo distinguen y le dan ventajas sobre otros soportes:

a) Es posible modificar su área superficial y su distribución de poros en un amplio rango. Al aumentar el área superficial del soporte, se favorece la obtención de catalizadores más dispersos [2] y con un mayor desarrollo de la porosidad pueden superarse problemas difusionales en condiciones de reacción. Es posible, así mismo, desarrollar la porosidad de tal modo que el soporte adquiera propiedades de tamiz molecular, con lo cual puede variarse la selectividad de una reacción [3-5].

b) Es posible modificar ampliamente las propiedades químicas de la superficie. Mediante la creación de grupos funcionales en la superficie se logra mejorar la mojabilidad del carbón (hidrófobo por naturaleza) [6] y se crean en el mismo, sitios de anclaje para la adsorción de moléculas [7]. Ambos fenómenos son muy interesantes en la preparación de catalizadores por impregnación.

c) La interacción del carbón con los metales soportados es, en general, débil [8]. Este hecho se considera una ventaja puesto que de este modo es más fácil la reducción necesaria para transformar al precursor en la forma activa. Además, pueden considerarse los efectos de soporte y fase activa con mayor independencia. En cualquier caso, el grado de interacción metal-soporte también puede modificarse si se varían las propiedades superficiales del soporte.

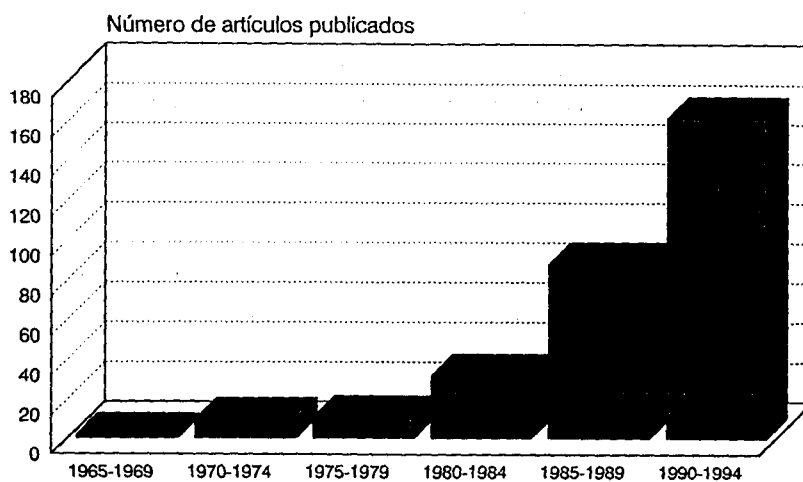
Existen además otros aspectos en favor del uso de carbón como soporte de catalizadores, que se comentan a continuación.

El carbón se presenta en una gran variedad de formas, lo que permite seleccionar la más adecuada para un determinado uso. Las formas que se han utilizado con mayor frecuencia han sido el carbón activo, preparado a partir de materiales muy diversos, y el negro de carbón. Otras formas de uso más específico son: el grafito, el carbón vítreo, las

fibras y telas de carbón, etc... El uso de un carbón granular o pulverulento ofrece, así mismo, la posibilidad de obtener piezas de tamaño y forma deseados mediante técnicas de aglomerado y posterior extrusión y peletizado [1]. En 1987, al menos nueve de cada diez de los soportes carbonosos se usaban en forma pulverulenta, granular o como pelets [9].

El empleo de carbón como soporte resulta además interesante porque es posible recuperar el metal de una forma sencilla, por quemado del soporte. Esto tiene repercusiones económicas, especialmente en el caso de metales nobles, y repercusiones medioambientales porque se evita la acumulación de metales en catalizadores usados que son desechados.

A pesar de que el carbón presenta un gran número de características favorables para ser usado como soporte de catalizadores, hay muy pocas reacciones industriales que utilicen catalizadores soportados en carbón. Esto puede deberse a que el carbón está considerado como un material muy heterogéneo en cuanto a estructura y composición, por lo que se le atribuyen problemas de reproducibilidad. A ello contribuye el hecho de que normalmente no se fabrica carbón con el objetivo específico de su uso como soporte de catalizadores [9]. Sin embargo, en la actualidad se dispone de una gran cantidad de materiales carbonosos con elevada pureza y estructura definida. Desde el punto de vista de la investigación se han reconocido las ventajas arriba mencionadas y está considerado como un material muy interesante y con buenas perspectivas para ser usado como soporte de catalizadores. De hecho, el interés en este campo va en aumento, como lo demuestra el gran crecimiento en los últimos años del número de publicaciones en las que se estudian distintos aspectos relacionados con el uso de carbón como soporte de catalizadores. Dicha tendencia creciente se muestra en la Figura 1.



**Figura 1:** Artículos publicados sobre catalizadores soportados en carbón. Datos tomados de la bibliografía [10].

## 2. APLICACIONES

Hay muchas reacciones químicas que pueden desarrollarse en catalizadores soportados en carbón. Radovic y Sudhakar en una amplia revisión sobre el uso de carbón como soporte [10], clasifican estas reacciones en tres grandes grupos:

1) Refinado de petróleo; principalmente reacciones de hidrotratamiento. Existen muchísimos trabajos dedicados a las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) en catalizadores Co-Mo y Ni-Mo soportados en carbón. Entre los más recientes pueden citarse los de Louwers y col. [11], Boorman y col. [12], Laine y col. [13], Martín Gullón y col. [14] y Guerrero Ruiz y col. [15]. Sin embargo, los catalizadores soportados en carbón no tienen un uso comercial muy extendido en este campo; sólo 2 de 820 catalizadores comerciales usados en el refinado de petróleo utilizan carbón como soporte [16].

2) Síntesis de productos químicos. Dentro de este campo se distinguen varios grupos:

a) *Reacciones de hidrogenación*. La hidrogenación en fase líquida, catalizada por metales preciosos, es uno de los campos en que está más extendido el uso de catalizadores soportados en carbón [9]. Esto se debe principalmente a la elevada resistencia de este material en condiciones de reacción, siendo en muchos casos el único soporte posible puesto que los otros (sílice, alúmina, etc..) se disolverían durante el proceso.

Algunos ejemplos de hidrogenación en fase líquida en catalizadores soportados en carbón son:

- hidrogenación de nitrobenzeno y de ácido 2,4-hexadienoico catalizada por Pt/C [17],
- hidrogenación de piridina en catalizadores Rh/C [18],
- hidrogenación electrocatalítica de benzaldehído y acetofenona en catalizadores Pd/C [19].

También hay muchas reacciones de hidrogenación en fase gas en las que se emplean catalizadores soportados en carbón. En este sentido hay que destacar la extensa investigación desarrollada sobre el uso de carbón como soporte en catalizadores para la hidrogenación de CO (síntesis de Fischer-Tropsch) [20-24] y, en menor extensión, para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> [22, 25-27].

Otro proceso importante que podría incluirse dentro de este grupo es la síntesis de amoníaco. Tras diversos estudios a nivel de laboratorio [28-30], actualmente el proceso funciona a nivel industrial con un catalizador de rutenio soportado sobre carbón activo, promovido con bario y un metal alcalino.

b) *Reacciones de oxidación*, en las que se incluyen las reacciones de oxidación propiamente dichas y las reacciones de carbonilación. Pueden citarse los siguientes ejemplos:

- Oxidación de CO en catalizadores Pd/C y Cu/C [31].
- Oxidación de mercaptanos en catalizadores Co (ftalocianina)/C[32].
- Oxidación de etanol y 2-propanol en Pt/grafito [33] y Pt-Ru/C [34] para producción electroquímica de energía.
- Carbonilación de metanol en metales preciosos [35], metales del grupo VIII [35], Sn y Pb [36] soportados en carbón.
- Carbonilación de anilina en Pd/C [37].

c) *Reacciones de halogenación-deshalogenación*. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones son:

- hidroclicación de acetileno en Au/C [38].
- deshalogenación de compuestos aromáticos de Cl o Br en catalizadores de Ni, Pd, Pt y Ru [39].
- preparación de perclorofluoro-propenos en catalizadores ZrF<sub>4</sub>/C [40].

3) Control de la contaminación. Dentro de este campo es muy importante el desarrollo de catalizadores de metales alcalinos [41-43] y varios metales de transición [42] activos en la reducción de NO. El agente reductor en esta reacción es tanto CO como el propio carbón que se usa como soporte. Se ha demostrado [42, 44] que catalizadores de Cu-Cr soportados en carbón son eficaces en la purificación de los gases de escape de automóviles mediante las reacciones de oxidación de CO y de reducción de NO con CO. Así mismo, pueden usarse catalizadores Pd/C, Rh/C y Ni/C [45] para hidrogenar los clorofluorocarbonos, evitando así su nocividad para la capa de ozono.

En adición a los ejemplos anteriores, a continuación se presentan las cinco reacciones químicas que Bird [9] identifica como las que suponen un mayor consumo industrial de catalizadores soportados en carbón:

- Purificación del ácido tereftálico, ingrediente clave en la producción de poliéster. La reacción (de hidrogenación en fase líquida) está catalizada por Pd (0.5 %) soportado en un carbón granular. En este proceso sólo es posible usar carbón como soporte del catalizador porque otros materiales se disolverían en las rigurosas condiciones de reacción (T=280 °C y medio ácido).

- Hidrogenación de dinitrotolueno. La reacción se lleva a cabo usando un catalizador de Pd soportado en un carbón granular.

- Purificación del ácido monocloroacético (reacción de deshalogenación). El proceso se lleva a cabo en fase vapor en presencia de hidrógeno usando un catalizador Pd/C (carbón granular).

- Síntesis de p-aminofenol. Consiste en la hidrogenación de nitrofenol en ácido sulfúrico diluido a temperaturas próximas al punto de ebullición. Se usa un catalizador de Pt(1%).

- Hidrogenación selectiva de metilbutinol a metilbutenol. La reacción se lleva a cabo con un catalizador de Pd (3%) dopado con iones de cobre.

### 3. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

El uso de carbón como soporte de catalizadores ha sido objeto de estudio en un gran número de trabajos de investigación. Como fruto de los mismos se ha llegado a la utilización comercial de algunos catalizadores soportados en carbón, a la publicación de un elevado número de patentes [10] y a la publicación de una importante cantidad de artículos que reflejan, principalmente, la investigación básica que se realiza en este tema ( Figura 1).

En este apartado, se presenta una breve revisión de los trabajos publicados en este campo. Con ello se pretende dar una visión acerca del estado actual de la investigación en este tema y mostrar la base sobre la cual se parte al iniciar nuestro trabajo de investigación. Los comentarios que se exponen a continuación se centran, sobre todo, en tres aspectos: preparación de catalizadores, efecto de la textura porosa del soporte y efecto de la química superficial del soporte.

#### 3.1 Preparación

Para preparar los catalizadores, en muchos casos, se usa un carbón comercial (carbón activo o negro de carbón principalmente) tal y como se recibe de la industria. Sin embargo, en ocasiones los carbones son tratados para modificar sus características. Así, por ejemplo, para modificar la estructura del soporte se realizan tratamientos de activación (gasificación controlada del carbón) [46, 47]; procesos de grafitización (para obtener superficies de estructura más ordenada) [48, 49] y moldeados (con los que se consigue, mediante mezcla con un aglomerante, cambiar la forma de la partícula pero también su porosidad) [50]. En algunos casos es deseable modificar la química superficial del soporte. Para ello se crean, por distintos tratamientos, grupos funcionales en la superficie. Si bien pueden crearse complejos halogenados, complejos con hidrógeno, complejos con azufre [51] e incluso radicales libres [52], los que resultan más interesantes son los grupos nitrogenados y los oxigenados [51, 53]. La creación de grupos oxigenados es, con diferencia, el tipo de funcionalización más frecuente.

Para introducir la fase activa en el soporte se utilizan varios métodos. El más habitual es el conocido como impregnación [9, 54], que incluye tres variantes:

- *Impregnación incipiente*: el precursor del catalizador se disuelve en la menor cantidad posible de disolvente que permita llenar todos los poros del carbón [11, 15, 46, 55-57].
- *Impregnación en exceso de disolución*: el soporte se pone en contacto con un exceso de la disolución del precursor ( $\approx 10$  ml/g), que ha de tener la concentración adecuada para lograr el contenido de catalizador deseado. La disolución ha de evaporarse lentamente mientras que la muestra es agitada [14, 46, 47, 58-66].
- *Intercambio iónico*: el soporte se deja en contacto con la disolución del precursor durante un cierto tiempo, luego se filtra y se lava. Así en el carbón sólo queda retenido el precursor que ha interactuado químicamente con él. Normalmente esto ocurre por intercambio iónico en grupos funcionales que posee la superficie del soporte [56, 67-70].

A nivel industrial, también es muy frecuente la preparación de catalizadores por precipitación de fase activa sobre el soporte [71]. El método se denomina coprecipitación cuando son varias especies las que se precipitan (varios precursores, aglomerantes, etc.) [50, 72].

Otros métodos, de uso más específico son la deposición del metal por descomposición del precursor en fase vapor [72, 73] y por reducción electrolítica del precursor en disolución [19, 33].

### 3.2 Efecto de la textura porosa del carbón

Como se ha comentado anteriormente, una ventaja importante del carbón en su aplicación como soporte de catalizadores es que este material permite una amplia modificación de su área superficial y de la distribución de tamaños de poros.

Son muchos los autores que han investigado sobre este tema para establecer una relación entre las propiedades texturales del soporte y las diversas características de los catalizadores soportados en carbón. Así por ejemplo, Machek y col. [74] estudian la adsorción del ácido hexacloroplataínico en disolución en carbones con distintas propiedades texturales y encuentran que la cantidad de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> adsorbida está determinada por el área superficial del carbón. Además observan que la velocidad de adsorción es mayor cuanto mayor es el área superficial. Martín Gullón y col. [14], en el estudio del sistema Mo/C

para reacciones HDS, concluyen que aumentando el área superficial y la porosidad del carbón se facilita la carga de molibdeno. También encuentran que la actividad específica de los catalizadores aumenta con el área superficial del soporte hasta un valor de la misma de unos 1000 m<sup>2</sup>/g; luego, casi no hay variación. En el caso de reacciones químicas en las que intervienen moléculas relativamente voluminosas, las variaciones de actividad corresponden a variaciones en el área superficial de la porosidad ancha y de la superficie externa. El resto de la superficie es inaccesible. Como señala Moss [75], es importante que el soporte posea una red continua de poros transicionales o mesoporos (de diámetro entre 20 y 200 Å) y macroporos (de diámetro superior a 200Å).

En lo que se refiere a la dispersión de la fase activa, Linares Solano y col. [2, 59], en el sistema Pt/C (C es un negro de carbón grafitizado de 62 m<sup>2</sup>/g), encuentran un claro incremento de la dispersión de platino al aumentar el área superficial del soporte. Hay trabajos en los que se estudia la variación de la dispersión del catalizador en función del tanto por cien de quemado (activación) al que ha sido sometido el soporte [47, 61]. En este caso, los autores observan que el aumento de dispersión del catalizador se debe no sólo al aumento del área superficial del carbón sino al aumento de la heterogeneidad superficial del mismo (teniendo en cuenta que dentro del término heterogeneidad se engloba la posible formación de grupos funcionales en la superficie del carbón durante el proceso de activación). En cualquier caso, al parecer, sólo un determinado rango de porosidad tiene un efecto importante. Rodríguez Reinoso y col. [46], en el sistema Pt/C (C son carbones activos con superficie entre 300 y 1200 m<sup>2</sup>/g), relacionan la dispersión con la porosidad del soporte y llegan a la conclusión de que los poros cuyo tamaño varía entre 9 y 11 nm son decisivos para obtener una dispersión de platino elevada. En la misma línea, Prado Burguete [48] realiza un completo estudio sobre el efecto que tiene la naturaleza del soporte en las características de los catalizadores Pt/C (C=negros de carbón y carbones activos). Se encuentra que la dispersión varía de forma lineal con la superficie mesoporosa y con la superficie externa. En este caso, la superficie microporosa (d < 1nm) es inaccesible al precursor de platino empleado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>).

De acuerdo con esto, Daza y col. [76], apuntan, como recomendación en la preparación de catalizadores metálicos soportados en carbón activo, que la estructura del carbón ha de ser tal que el área superficial debe corresponder principalmente a poros de tamaño mayor que el del precursor de la fase activa.

Por otro lado, es precisamente, la posibilidad de limitar el acceso al catalizador de determinadas sustancias, o su difusión desde el mismo, lo que confiere a ciertos soportes porosos (tamices moleculares), propiedades para modificar la actividad y/o selectividad de una reacción. En relación al empleo de carbones con propiedades de tamiz molecular como soporte de catalizadores, cabe destacar los trabajos pioneros de Trimm y Cooper [3] y de

Walker y Schmitt [4]. En otros estudios posteriores, Moreno Castilla y col. [5] desarrollan la preparación de catalizadores de hierro sobre un soporte-tamiz molecular que obtienen a partir de un carbón vítreo; y más recientemente, Miura y col. [77] describen la preparación y la actividad-selectividad, en la descomposición de metanol, de un catalizador soportado en un tamiz molecular preparado con un carbón mineral.

### 3.3 Importancia de la química superficial

La química superficial que posee un determinado soporte tiene una influencia decisiva en las características de los catalizadores resultantes. La cantidad y el tipo de grupos funcionales que se encuentran en la superficie de un soporte dependen de la naturaleza del mismo y de los diversos pretratamientos a que es sometido. En el caso del carbón cabe destacar los procesos de quemado para desarrollar la porosidad, puesto que en los mismos se modifica además de la textura del carbón su química superficial. En muchas ocasiones, sin embargo, los soportes son sometidos a tratamientos específicos encaminados a crear grupos funcionales en la superficie.

Como se describe en la bibliografía [7], los grupos funcionales en la superficie del soporte desempeñan una doble función:

- a) Actúan como centros de anclaje para las moléculas de precursor durante la preparación de catalizadores y
- b) actúan como centros activos en catalizadores multifuncionales debido a sus propiedades ácido-base y red-ox.

En el caso del carbón, que es un material hidrófobo, además contribuyen a mejorar su mojabilidad con lo cual se facilita su impregnación con disolventes polares [6]. Los grupos funcionales confieren ciertas características al carbón y de este modo determinan su aplicabilidad.

Aunque es posible crear distintos grupos superficiales en el carbón (nitrogenados, de azufre, halogenados,...), el campo de estudio más amplio se centra en los grupos funcionales de oxígeno. Esto se debe, principalmente, a la elevada reactividad del carbón frente al oxígeno. Como apunta A.J. Bird [9], la mayoría de las propiedades químicas del carbón son consecuencia de la incorporación de oxígeno a su superficie durante el proceso de fabricación. Ya que los grupos oxigenados son los más frecuentes y además tienen una importante relación con el presente trabajo de investigación, a continuación se realiza una pequeña revisión sobre el tipo de grupos oxigenados que se crean y las propiedades que confieren al carbón.



Puesto que el carbón tiene una elevada afinidad por el oxígeno [78], si ha estado expuesto al aire contendrá una cierta proporción de grupos oxigenados en la superficie. Para aumentar dicha proporción suelen realizarse tratamientos en oxígeno o en aire a temperatura elevada, o bien tratamientos con otros oxidantes, como las disoluciones de HNO<sub>3</sub>, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc...

Desde hace más de 50 años se investiga para realizar determinaciones cuantitativas y cualitativas sobre los grupos funcionales del carbón. Por su posterior repercusión cabe destacar los trabajos de Boehm y col. [79-83] que propusieron un método para caracterizar los grupos superficiales mediante reacciones de valoración e introdujeron la clasificación de los grupos superficiales oxigenados en grupos ácidos y grupos básicos. En la actualidad la investigación continua con el empleo de diversas técnicas como por ejemplo: FTIR, XPS, MS, TDS, etc... [84].

El conjunto de estudios realizados permite proponer las estructuras que se muestran en la Figura 2 para los distintos grupos oxigenados que se forman en la superficie del carbón.

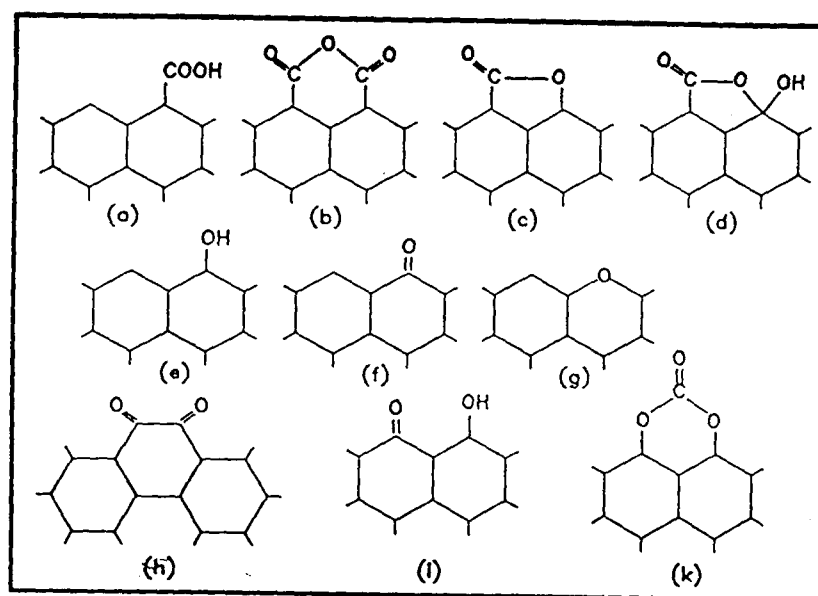
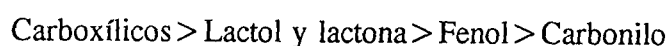


Figura 2: Posibles estructuras de los grupos oxigenados en la superficie del carbón.

Estos grupos pueden formarse bien directamente durante el tratamiento oxidante o bien por reacción entre sí. Así, dos grupos carboxílicos (a) pueden dar un anhídrido (b) si se encuentran suficientemente juntos. Si los grupos carbonilo se encuentran próximos a los hidroxilo o carboxílicos pueden condensar para formar grupos lactona (c) o lactol (d). Los grupos hidroxilo en los bordes de las láminas grafiticas "aromáticas" tendrían carácter

fenólico (e). Los grupos carbonilo pueden encontrarse aislados (f) o bien como quinonas (h). El oxígeno puede encontrarse además, sustituyendo a un átomo de carbono (g); este tipo de estructura, tipo xanteno o éter es muy difícil de detectar [85]. Otros estudios recientes llevan a proponer la existencia de una función carbonilo próxima a un hidroxilo (forma enólica) (l)[86] y de un éster superficial del ácido carbónico (k)[87].

De estos grupos, los carboxílicos, anhídridos y lactonas son ácidos, mientras que los fenólicos, carbonilos, quinónicos y tipo éter son débilmente ácidos. En los más frecuentes se encuentra el siguiente orden de acidez [81]:



Para explicar el carácter básico de los carbones, además de considerar el efecto de los electrones  $\pi$ , se ha propuesto la existencia de ciertos grupos oxigenados. Así Garten y Weiss introdujeron la idea de los grupos cromeno [88], pero posteriormente Voll y Boehm [83b], mediante estudios con reacciones específicas, concluyeron que los grupos que proporcionan al carbón carácter básico son de tipo  $\gamma$ -pirona, cuya estructura y actividad se representa en la Figura 3.

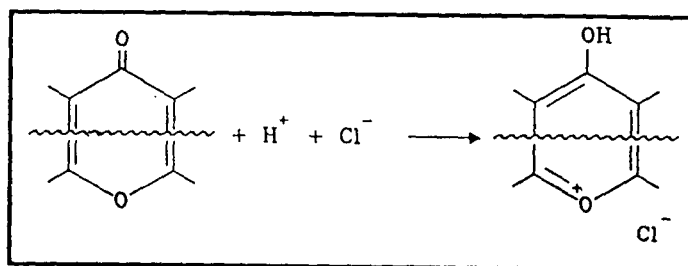
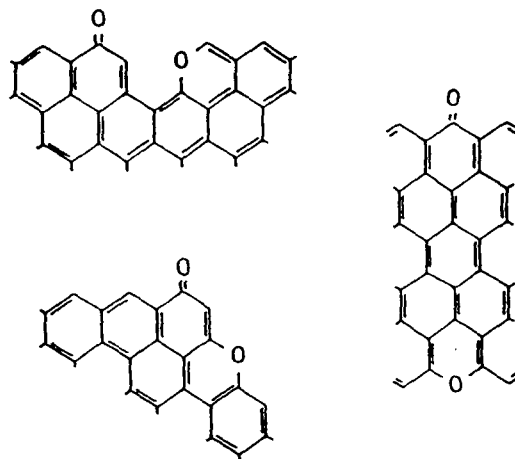


Figura 3. Estructura y actividad de los grupos básicos de tipo  $\gamma$ -pirona.

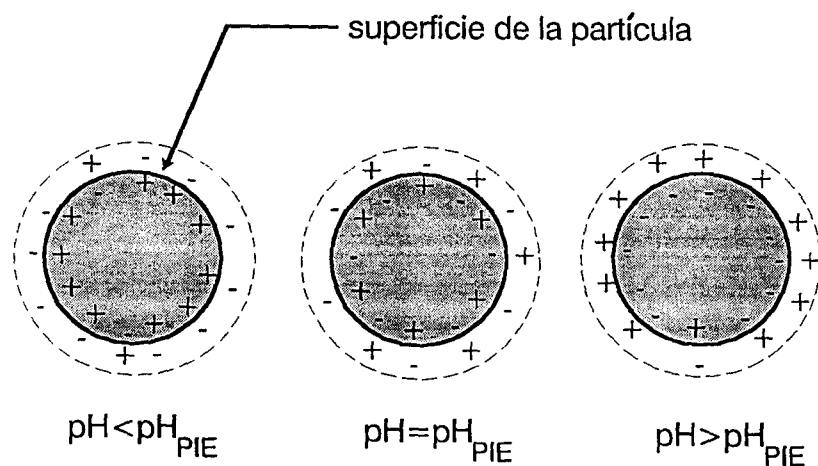
Estructura que, dentro de una lámina grafitica, presenta las posibilidades que se muestran en la Figura 4.

Figura 4: Posibles disposiciones del grupo  $\gamma$ -pirona dentro de una lámina grafitica.



La presencia de grupos superficiales confiere al carbón una naturaleza anfótera, de manera que, en suspensión acuosa cada carbón presenta un punto isoeléctrico característico que depende de su química superficial. El punto isoeléctrico indica si el carbón es ácido o básico [89, 90]. Una información comparable se obtiene midiendo el pH que produce el carbón en una suspensión acuosa. En relación con esto, se ha encontrado que existe una buena correlación entre el pH de la suspensión acuosa del carbón y el contenido en oxígeno del mismo [91].

Así, en la preparación de catalizadores por impregnación, si el pH de la disolución impregnante es mayor que el pH correspondiente al punto isoeléctrico del carbón ( $pH_{PIE}$ ) se favorece la adsorción de cationes [60]. Por el contrario, los aniones se adsorben más fácilmente si la disolución impregnante tiene un pH que es más bajo que el  $pH_{PIE}$  del carbón [60]. La Figura 5 muestra estas tendencias.



**Figura 5:** Naturaleza anfótera de la superficie del carbón, caracterizada por su punto isoeléctrico.

Se han realizado muchos trabajos de investigación para estudiar el efecto que tiene la química superficial del soporte en las propiedades de los catalizadores. Se ha encontrado que tiene una importante influencia en propiedades como la reducibilidad del precursor, la dispersión de la fase activa, la morfología de las partículas, la resistencia a la sinterización y, como consecuencia de todas ellas, en la actividad y selectividad del catalizador.

Así por ejemplo, en el sistema Pt/C se ha encontrado [66, 92] que la facilidad con que la especie  $H_2PtCl_6$  se reduce, por contacto con el carbón, en un proceso de impregnación, está determinada por la presencia de grupos oxigenados en la superficie del soporte. Sin embargo, en este aspecto se tienen resultados contradictorios puesto que hay autores que consideran que los grupos oxigenados favorecen el proceso de reducción [92] mientras que para otros constituyen un impedimento [66].

Son varios los autores que encuentran que la dispersión de la fase activa aumenta al aumentar la oxidación superficial del soporte [63, 67, 68, 93]. Este resultado se explica como consecuencia de la posibilidad de anclaje en los grupos superficiales, que podría conducir a una mejor distribución del precursor y a una mayor interacción con el soporte, que, en principio, significa una mayor resistencia a la sinterización. En este sentido, en el sistema Pt/C, se ha llegado a distinguir entre el efecto de los grupos superficiales oxigenados según su naturaleza [63]: gracias a la presencia de grupos ácidos disminuye la hidrofobicidad del carbón de manera que puede mojarse más fácilmente (se facilita la distribución del impregnante); por otro lado, los grupos que desorben como CO son los que interaccionan más fuertemente con el metal de manera que evitan la sinterización [63]. Sin embargo, otros autores encuentran que al aumentar la oxidación del carbón la dispersión de la fase activa es más baja [49, 66, 92, 94]. Según los resultados de estos autores es necesario considerar de forma conjunta la química superficial y la porosidad del soporte ya que puede ocurrir que los grupos funcionales no sean accesibles [95] o bien que impidan la difusión hacia el interior de la estructura porosa [94]. Además es importante tener en cuenta que si se realizan tratamientos térmicos de reducción, la descomposición de grupos superficiales puede favorecer la sinterización [94, 95].

Puesto que la presencia de grupos superficiales en el carbón supone una modificación de las propiedades electrónicas del mismo, también tiene un importante efecto en la interacción que se establece con las partículas metálicas soportadas. En los sistemas Ru/C y Fe/C se ha encontrado [53] que las propiedades de quimisorción de los metales y su actividad catalítica se alteran si en el soporte se introducen grupos oxigenados y nitrogenados. Según los autores dicha alteración puede deberse a la modificación de la densidad electrónica de las partículas de metal o a un cambio en la morfología de las mismas por contacto con el soporte funcionalizado [53].

#### 4. CONCLUSIONES

El carbón es un material que presenta muchas ventajas en su aplicación como soporte de catalizadores. Entre dichas ventajas podrían destacarse su bajo coste y lo que, en general, podríamos denominar su versatilidad. Es decir, se trata de un material que permite ser "modelado" para adaptarlo a distintas necesidades. Así, es posible modificar, en un amplio rango, su área superficial y su textura porosa (tamaño medio y distribución de tamaños de poros). Por otro lado, y principalmente gracias a su afinidad por el oxígeno, es posible modificar con relativa facilidad, y también en un amplio rango, su química superficial. Ambas propiedades, textura y química superficial, tienen un importante efecto en las propiedades del catalizador resultante.

Los grupos superficiales de oxígeno presentan una gran variedad de estructuras y son responsables del carácter ácido o básico del carbón, el cual tiene una gran influencia en las interacciones que se establecen entre el precursor metálico y el soporte en los procesos de impregnación.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. H. Jüntgen, *Fuel* **65**, 1436 (1986).
2. R.G. Jenkins, P.L. Walker, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **20**, 185 (1982)
3. D.L. Trimm y B.J. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 477 (1977)
4. J.L. Schmitt y P.L. Walker, *Carbon* **10**, 87 (1972).
5. C. Moreno Castilla, O.P. Mahajan, P.L. Walker, H.J. Jung y M.A. Vannice. *Carbon* **18**, 271 (1980).
6. D.L. Trimm en *Catalysis (A Specialist Periodical Report)* **4** New York, Tokio (1984).
7. K. Foger en *Catalysis (Science and Technology)* Vol. **6**, New York, Tokio (1984).
8. G.C. Bond en "*Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*", Elsevier, Amsterdam p.11 (1987).
9. A.J. Bird en "*Catalysts, Supports and Supported Catalysts*", editado por A. B. Stiles, Butterworths Publishers (1987).
10. L.R. Radovic y C. Sudhakar . Enviado para publicación (1994).
11. S.P.A. Louwers y R. Prins, *J. Catal.* **133**, 94 (1992) y *J. Catal.* **139**, 525 (1993).
12. P.M. Boorman y K. Chong, *Appl. Catal. A* **95**, 197 (1993).
13. J. Laine, F. Severino, M. Labady y J. Gallardo, *J. Catal.* **138**, 145 (1992).
14. A. Martín Gullón, C. Prado Burguete y F. Rodríguez Reinoso, *Carbon* **31**, 1099 (1993).
15. A. Guerrero Ruiz, A. Sepúlveda Escribano y I. Rodríguez Ramos, *Appl. Catal. A*

- 81, 101 (1992).
16. "Worldwide Catalyst Report" (1993) publicado por el Oil and Gas Journal.
  17. S.R. de Miguel, G. Torres, A.A. Castro y O. A. Scelza, *React. Kinet. Catal. Lett.* **51**, 443 (1993).
  18. S.W. Horgan y F.P. Palopoli, Patente US 4, 191, 828 (4 Marzo, 1980).
  19. A.M. Polcaro, S. Palmas y S. Dernini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1315 (1993).
  20. F. Kapteijn y J.A. Moulijn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **278** (1984)
  21. A. Sepúlveda Escribano y F. Rodríguez Reinoso, *J. Molec. Catal.* **90**, 291 (1994).
  22. I. Rodríguez Ramos, F. Rodríguez Reinoso, A. Guerrero Ruíz y J.D. López González, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **36**, 67 (1986).
  23. R. Meijer, R. van Doorn, F. Kapteijn y J.A. Moulijn, *J. Catal.* **134**, 525 (1992).
  24. C. Salinas Martínez de Lecea, A. Linares Solano y M.A. Vannice, *Carbon* **28**, 467 (1990).
  25. G.C. Grunewald, R.S. Drago, J.L. Clark y A.B. Livesey, *J. Molec. Catal.* **60**, 239 (1990).
  26. A. Guerrero Ruiz y I. Rodríguez Ramos, *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 93 (1985).
  27. T. Inoue y T. Iizuka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **82**, 1681 (1986).
  28. K.I. Aika, H. Hori y A. Ozaki, *J. Catal.* **27**, 424 (1972).
  29. S.K. Masthan, P.S.S. Prasad, K.S.R. Rao y P.K. Rao, *J. Mol. Catal.* **67** L1 (1991).
  30. K. Kalucki y A. W. Morawski en "Preparation of Catalysts V" (G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon, Eds. ) Elsevier, Amsterdam, 1991 p. 487.
  31. K.I. Choi y M.A. Vannice, *J. Catal.* **127**, 489 y 465 (1991).
  32. V. Iliev, *J. Molec. Catal.* **85**, L269-L273 (1991).
  33. T.D. Tran y S. H. Langer, *Electrochim. Acta* **38**, 221 (1993).
  34. P. Villamil, M.A. Quiroz, Y. Meas y R. Gómez, *React. Kinet. Catal. Lett.* **34**, 273 (1987).
  35. H. Yagita y K. Fujimoto, *J. Molec. Catal.* **69** 191 (1991).
  36. H. Yagita, K. Omata, H.-O. Tominaga y K. Fujimoto, *Catal. Lett.* **2**, 145 (1989).
  37. S.P. Gupte y R.V. Chaudhari, *J. Catal.* **114**, 246 (1988).
  38. B. Nkosi, M.D. Adams, N.J. Coville y G.J. Hutchings, *J. Catal.* **128**, 378 (1991).
  39. P. Bamfield y P.M. Quan, Patent US 4,022,795 (Mayo 10, 1977).
  40. R.F. Stahl y C. Woolf, Patent US 2,900,422 (agosto 18,1959).
  41. F. Kapteijn, A.J. C. Mierop, G. Abbel y J.A. Moulijn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1085 (1984).
  42. M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, L.R. Radovic y C. Salinas Martínez de Lecea, *Energy & Fuels* **9**, 97, 104 y 112 (1995).
  43. A. García García, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, en preparación.
  44. F. Kapteijn, S. Stegenga, N.J.J. Dekker, J.W. Bijsterbosch y J.A. Moulijn, *Catal.*

- Today* **16**, 273 (1993).
45. S. Stegenga, R. van Soest, F. Kapteijn y J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2**, 257 (1993).
  45. Y. Takita, T. Imanura, Y. Mizuhara, Y. Abe y T. Ishihara, *Appl. Catal. B* **1**, 79 (1992).
  46. F. Rodríguez Reinoso, I. Rodríguez Ramos, C. Moreno Castilla, A. Guerrero Ruiz y J.D. López González, *J. Catal.* **99**, 171 (1986).
  47. P. Ehrburger y P.L. Walker Jr. *J. Catal.* **55**, 63 (1978).
  48. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **128**, 397 (1991).
  49. F. Coloma Pascual, A. Sepúlveda Escribano, J.L. G. Fierro y F. Rodríguez Reinoso, *Langmuir* **10**, 750 (1994).
  50. T. Inui, T. Suzuki y Y. Takegami, *Carbon* **22**, 369 (1984).
  51. B.R. Puri en "*Chemistry and Physics of Carbon*" Vol. **6**, editado por P.L. Walker Jr., Marcel Dekker, New York, p. 191 (1970).
  52. J.B. Donnet, *Tanso* **88**, 12 (1977).
  53. A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez Ramos, F. Rodríguez Reinoso, C. Moreno Castilla, y J.D. López González, *Carbon* **26**, 417 (1988).
  54. M. Komiyama, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **27**, 341 (1985).
  55. M.B. Palmer y M.A. Vannice, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30**, 205 (1980).
  56. A. S. Lisitsyn, P.A. Simonov, A.A. Ketterling y V.A. Likholobov en "*Preparation of Catalysts V*" editado por G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, p.449 (1991).
  57. F. Rodríguez Reinoso, C. Moreno Castilla, A. Guerrero Ruiz, I. Rodríguez Ramos y J.D. López González, *Appl. Catal.* **15**, 293 (1985).
  58. J.M. Solar, V.H.J. de Beer, F.J. Derbyshire y L.R. Radovic, *J. Catal.* **129**, 330 (1991).
  59. A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso, C. Salinas Martínez de Lecea, O.P. Mahajan y P.L. Walker Jr., *Carbon* **20**, 177 (1982).
  60. J.M. Solar, C.A. Leon y Leon, K. Osseo-Assare y L.R. Radovic, *Carbon* **28**, 369 (1990).
  61. P. Ehrburger, O.P. Mahajan y P.L. Walker Jr., *J. Catal.* **43**, 61 (1976)
  62. G.C. Stevens y T. Edmonds en "*Preparation of Catalysts II*", editado por G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, p.507 (1979).
  63. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal* **115**, 98 (1989).
  64. F. Medina, P. Salegre y J.E. Sueiras, *Appl. Catal. A* **99**, 115 (1993).
  65. J.S. Noh y J.A. Schwarz, *J. Catal.* **127**, 22 (1991).

66. H.E. van Dam, y H. van Bekkun, *J. Catal.* **131**, 335 (1991).
67. D. Richard y P. Gallezot en "*Preparation of Catalysts IV*", editado por G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, p.71 (1987).
68. K.T. Kim, Y.G. Kim y J.S. Chung, *Carbon* **31**, 1289 (1993).
69. K.L. Yeung y E.E. Wolf, *J. Catal.* **135**, 13 (1992).
70. Z. Bodnar, T. Mallat, S. Szabo y J. Petro en "*Preparation of Catalysts IV*" (Poncelet, Jacobs, Grange y Delmon eds.), Elsevier, Amsterdam, p.459 (1991).
71. C.N Satterfield, "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", segunda edición, McGraw-Hill, New York (1991).
72. T. Nakamura, M. Yamada y T. Yamaguchi, *Appl. Catal. A* **87**, 69 (1992).
73. G.W. Clark y L.L. Kesmodel, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 11**, 131 (1993).
74. V. Machek, M. Šourková y V. Růžička, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **46** (1981).
75. R.L. Moss en "*Experimental Methods in Catalytic Research*" Vol. **2**, editado por R.B. Anderson, Academic Press, London (1976) p. 43.
76. L. Daza, S. Mendioroz y J. A. Pajares, *Carbon* **24**, 33 (1986).
77. K. Miura, J. Hayashi, T. Kawaguchi y K. Hasimoto, *Carbon* **31**, 667 (1993).
78. R.T Yang en "*Chemistry and Physics of Carbon*" (Ed. P.L. Throver) Vol. **19**, p.163 (1983), New York: Marcel Dekker.
79. H.P. Boehm, *Farbe und Lack* **79**, 419 (1973).
80. H.P. Boehm y E. Diehl, *Z. Elektrochem., Ber. Buns. Phys. Chem.* **66**, 642 (1962).
81. H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck y R. Sappok, *Angew. Chem.* **76**, 742 (1964).
82. H.P. Boehm, *Angew. Chem.* **78**, 617 (1966).
83. M. Voll y H.P. Boehm, a) *Carbon* **8**, 227 y 741 (1970) y b) *Carbon* **9**, 473 y 481 (1971).
84. R.C. Bansal, J.B. Donnet y F. Stöckli, "*Active Carbon*" p. 27-118 (1988). New York and Basel: Marcel Dekker, INC.
85. H.P. Boehm, *Carbon* **32**, 759 (1994).
86. C. Selletti, J.L. Koenig y H. Ishida, *Carbon* **28**, 221 (1990).
87. T. Takahagi y A. Ishitani, *Carbon* **22**, 43 (1983).
88. V.A. Garten y D.E. Weiss, *Rev. Pure Appl. Chem.* (Australia) **7**, 69 (1957).
89. S. Neffe, *Carbon* **25**, 441 (1987).
90. S. Subramanian, J.S. Noh y J.A. Schwarz, *J. Catal.* **114**, 433 (1988).
91. M.L. Studebaker, *Rubber Chem. Technol.* **30**, 1400 (1957).
92. E. Czárán, J. Finster y H. Schnabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 175 (1978).
93. D.J. Suh, T.J. Park y S.K. Ihn, *Carbon* **31**, 227 (1993).
94. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1995).
95. C. A. León y León, J.M. Solar, V. Calemna y L.R. Radovic, *Carbon* **30**, 397 (1992).



### III. ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL CARBONIZADO DE RESINA DE FENOLFORMALDEHIDO.

#### 1. INTRODUCCIÓN

Los carbones que se obtienen por pirólisis de resinas fenólicas (producto de la condensación de fenol y formaldehído) se caracterizan principalmente por poseer una elevada pureza y buenas propiedades mecánicas [1]. Por tratarse de materiales muy puros, su uso está recomendado en investigaciones de tipo básico. El carbonizado de resina de fenolformaldehído que se estudia en este trabajo posee además una elevada área superficial y una porosidad desarrollada. Tanto por su pureza como por sus propiedades texturales ha sido usado en la investigación del proceso de gasificación (catalizada y no catalizada) [2-4] y se ha empleado como soporte de catalizadores [5, 6]. Este tipo de aplicaciones requiere una completa caracterización de su porosidad [2, 5] y de su química superficial [2-5, 7, 8]. Existen además estudios sobre el proceso de carbonización de la resina de fenolformaldehído [2, 7]. Se trata, por tanto, de un carbón que está bien caracterizado, siendo quizás su estructura el aspecto menos estudiado.

En general, se considera que la estructura de este carbón es similar a la de los carbones activos. Dicha estructura se supone microcristalina y consistente básicamente en un apilamiento de láminas grafiticas formadas por una disposición hexagonal de átomos de carbono. Las láminas hexagonales se encuentran desplazadas unas respecto de otras y forman plegamientos, por lo que resulta una estructura desordenada. Los plegamientos dejan huecos de tamaño muy diferente (generalmente inferior a los 2 nm) que constituyen los microporos del carbón [9]. Esta hipótesis se basa principalmente en resultados del análisis del carbón mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [9].

Sin embargo, como ya se ha mencionado, hay muy pocos trabajos centrados en un estudio estructural de este material. Entre ellos cabe destacar el de Gupta y col. [10] que, a través del estudio, mediante SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*), de la evolución de la porosidad de resinas fenólicas durante la carbonización, proponen la creación de ciertas estructuras por formación de agregados de las unidades aromáticas.

En la actualidad, el empleo de técnicas, como la difracción de neutrones o la microscopía electrónica de efecto túnel, permite obtener datos que aportan nueva información sobre la estructura de los materiales carbonosos [11-16].

De acuerdo con esto, el objetivo del presente capítulo es realizar una caracterización estructural lo más profunda posible del carbonizado de resina de fenolformaldehído. Dicha caracterización es interesante para la posterior interpretación de resultados en estudios en

los que interviene este carbón. Para llevarla a cabo se han empleado las técnicas siguientes: a) Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de efecto túnel (STM) y b) difracción de neutrones. Además, incluye una descripción de este carbonizado, con datos sobre composición y resultados del estudio de su textura porosa y de su química superficial. Se añade también un análisis del proceso de carbonización de la resina de fenolformaldehído, que se completa con datos encontrados en la bibliografía.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación del carbonizado

Las condiciones empleadas para la carbonización son las siguientes: a) calentamiento de la resina fenólica en flujo de N<sub>2</sub> (80 ml/min) a 5 K/min hasta 1273 K, b) mantenimiento a 1273 K en el mismo flujo durante 2 h y c) enfriamiento en atmósfera de nitrógeno hasta temperatura ambiente. Después la muestra se guarda en un desecador hasta su uso. En cada carbonización se emplean unos 12 g de materia prima. El proceso se lleva a cabo en un horno horizontal. El carbonizado resultante se denomina, en este trabajo, carbón A.

### 2.2 Estudio de la porosidad y de la química superficial

Para analizar la textura porosa del carbón A se han realizado experimentos de adsorción física de gases (N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K) y de porosimetría de mercurio. Las técnicas y procedimientos empleados para estimar la distribución de volúmenes de poros están descritas con detalle en el capítulo I de esta memoria.

El estudio de la química superficial se ha llevado a cabo mediante experimentos de temperatura programada: desorción (DTP) en flujo de He y reducción (RTP) con un flujo de gas conteniendo un 5% de H<sub>2</sub> en He. El sistema experimental consiste en un microreactor de flujo acoplado a un espectrómetro de masas (VG cuadrupoles). Los experimentos se han realizado con una velocidad de calentamiento de 50 K/min y una temperatura máxima de tratamiento de 1200 K. Una descripción más detallada de esta técnica se encuentra en el capítulo I de esta memoria.

Otra aproximación al análisis de la química superficial del carbón A se ha realizado midiendo el pH que presenta el mismo en una suspensión acuosa (1g de carbón/10 ml de agua destilada) [5].

## 2.3 Estudio estructural

### 2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La obtención de imágenes mediante microscopía electrónica de barrido es particularmente interesante para analizar la morfología de una superficie. Como se detalla en la bibliografía [17] (y en el capítulo I de esta memoria) esta técnica se basa en la emisión, por parte de la muestra que se analiza, de electrones secundarios de baja energía. Las imágenes se crean por la intensidad de electrones secundarios emitidos desde distintas zonas de la muestra.

Las fotografías SEM que se presentan en este estudio se realizaron en el *Institute for Chemical Reaction Science* de la Universidad de Tohoku en Sendai (Japón). Para la obtención de las mismas las muestras fueron recubiertas con platino.

### 2.3.2 Microscopía electrónica de efecto túnel (STM)

Esta técnica representa un importante avance en los estudios sobre superficies, ya que permite obtener imágenes con resolución atómica del espacio real. Una descripción detallada de la misma puede encontrarse en la bibliografía [18] (y en el capítulo I de esta memoria).

Las imágenes de STM que se presentan en este trabajo fueron obtenidas en el *Institut für Anorganische Chemie* de la *Wolfgang Goethe Universität* de Frankfurt/M. Las medidas se llevaron a cabo en aire con un equipo ARIS 6100 de Burleigh, que utiliza un *scanner* de 1 micra. Puesto que la muestra (carbón A) tiene un tamaño de partícula relativamente grande (~0.5 mm), el análisis se realizó fijando una partícula en la lámina de cobre que funciona como porta, mediante un adhesivo conductor; de manera que se asegura la conductividad eléctrica. Todas las imágenes se obtuvieron con el método de corriente constante con un voltage bias de -400 mV y una corriente de túnel de 1 nA. Las puntas detectoras se prepararon mecánicamente a partir de un alambre Pt/Ir (90/10%) y su calidad se comprobó mediante una determinación de resolución atómica en grafito y mediante observación de la punta con un microscopio electrónico de barrido. Cada muestra se observó en varias zonas elegidas aleatoriamente para determinar su grado de homogeneidad. Este procedimiento garantiza que las imágenes obtenidas son representativas de la morfología de la muestra.

### 2.3.3 Difracción de neutrones

La técnica de difracción de neutrones está bien desarrollada para el estudio de materiales ordenados (cristalinos) y desordenados (amorfos), pero es necesario usar distintos equipos dependiendo de la resolución requerida en el sistema que se investiga. Con los materiales carbonosos, a excepción del grafito, se obtiene un difractograma que consiste en una serie de picos anchos y asimétricos, similares a los que se observan en el análisis de materiales amorfos. En estas circunstancias es conveniente adoptar una técnica de análisis propia de los sólidos desordenados. Una completa descripción de esta técnica puede hallarse en la bibliografía [19] (y en el capítulo I de esta memoria). El análisis de los datos de difracción se realiza del modo siguiente [11, 12]:

El perfil de difracción puede convertirse en un factor de estructura  $S(Q)$  donde el vector de dispersión  $Q$  está definido por la relación:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

para una radiación incidente de longitud de onda  $\lambda$  y un ángulo de dispersión  $\theta$ . En el caso de una muestra homonuclear, como el carbón, la función de interferencia, que se expresa  $I(Q) = S(Q) - 1$ , contiene toda la información estructural sobre la disposición de los átomos de carbono. En el caso de una disposición desordenada, la función de correlación par,  $g(r)$ , se relaciona con el factor de estructura,  $S(Q)$  mediante la Transformada de Fourier.

$$d(r) = 4\pi\rho r [g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

Este método también puede aplicarse al análisis de cristales con un gran número de defectos, puesto que en este caso el difractograma consta también de picos anchos solapados.

Los experimentos de difracción de neutrones que se presentan en este capítulo se han llevado a cabo en el Laboratorio Rutherford-Appelton, en Didcot (Reino Unido), concretamente en la estación LAD (Liquids and Amorphous Diffraction), que está diseñada para el análisis de estructuras a corto rango, propias de sustancias amorfas. Las muestras no requieren ninguna preparación especial, sino simplemente introducirlas en un porta (de

vanadio) de dimensiones adecuadas y someterlas (en vacío) a la radiación de neutrones durante un período de unas ocho horas para obtener una buena relación señal/ruido.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Descripción del carbonizado de resina de fenolformaldehído (carbón A)

En este apartado se presentan los resultados del análisis químico del material de partida y del carbonizado resultante; se comenta el proceso de carbonización; y se muestran los resultados del estudio de la porosidad y de la química superficial del carbonizado preparado.

##### 3.1.1 Composición

El material de partida, el polímero de fenolformaldehído, se representa esquemáticamente en la Figura 1.

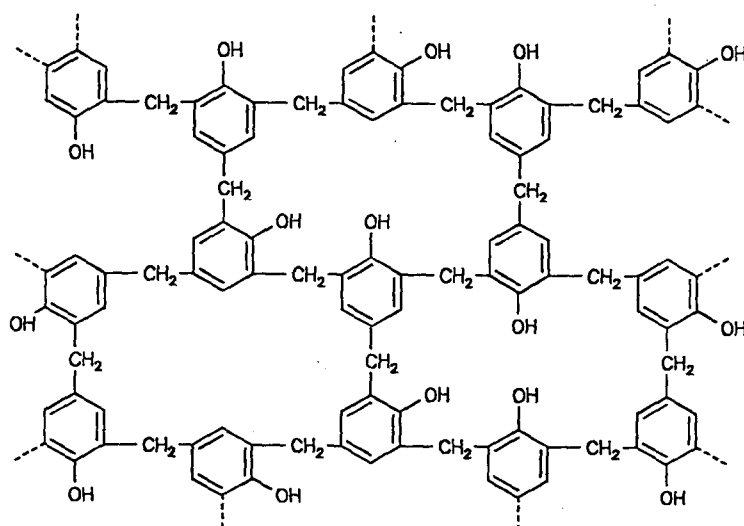


Figura 1. Representación esquemática del polímero de fenolformaldehído.

Se trata de un compuesto con una elevada proporción de carbono y un contenido en cenizas muy bajo (< 0.01% en peso), lo que indica que no contiene impurezas metálicas. El análisis elemental del mismo se presenta en la Tabla 1 [7]. Como se observa, el polímero prácticamente no contiene azufre ni cloro.

**Tabla 1.** Análisis elemental de la resina del polímero de fenolformaldehído del carbonizado A.

MATERIAL	% en peso (base seca)						
	C	H	N	O	S	Cl	Cenizas
POLIMERO	72.3	5.14	4.18	18.4	<0.1	<0.1	<0.01
CARBONIZADO	97.4	0.37	0.08	2.1	<0.1	<0.1	<0.01

En la misma tabla se incluye el análisis elemental del carbón obtenido por tratamiento térmico del polímero hasta 1273 K [2, 7], con un rendimiento próximo al 50%. Los datos muestran que el carbonizado está compuesto casi exclusivamente por carbono, aunque contiene una pequeña proporción de oxígeno, y que su contenido en cenizas no varía. Todo esto hace del carbonizado un material muy interesante para ser usado en estudios básico como por ejemplo la gasificación catalizada y la catálisis heterogénea.

### 3.1.2 Carbonización del polímero

En este trabajo, la carbonización se ha llevado a cabo por calentamiento de la muestra en atmósfera de N<sub>2</sub> (80 ml/min) a 5 K/min hasta 1273 K y manteniendo a dicha temperatura durante 2 horas. En la bibliografía se encuentran estudios realizados con temperaturas de carbonización inferiores [7, 10] y distintas velocidades de calentamiento [10].

El estudio del proceso de carbonización se ha realizado por termogravimetría y mediante el análisis, por cromatografía de gases, de los gases producidos. En la Figura 2 se muestra el termograma obtenido [2] y en la Figura 3 las curvas de evolución de gases [7].

Los datos de la Tabla 1 indican que también debe haberse desprendido algún compuesto nitrogenado que, sin embargo no se detecta mediante cromatografía de gases (Figura 3).

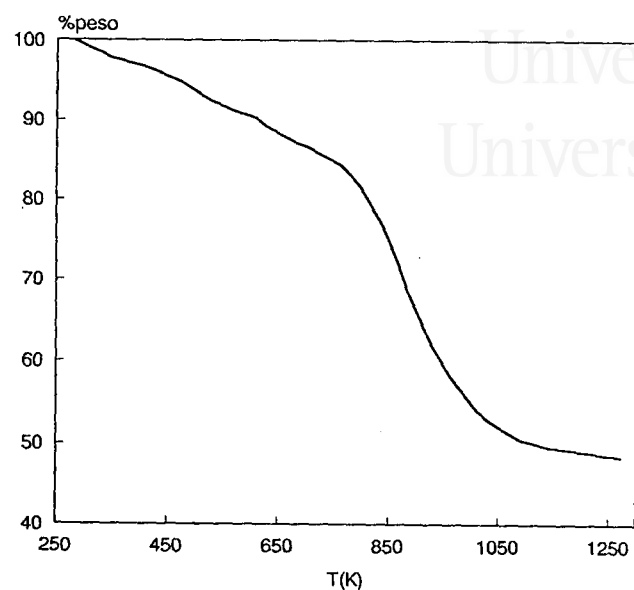


Figura 2: Termograma correspondiente al proceso de carbonización.

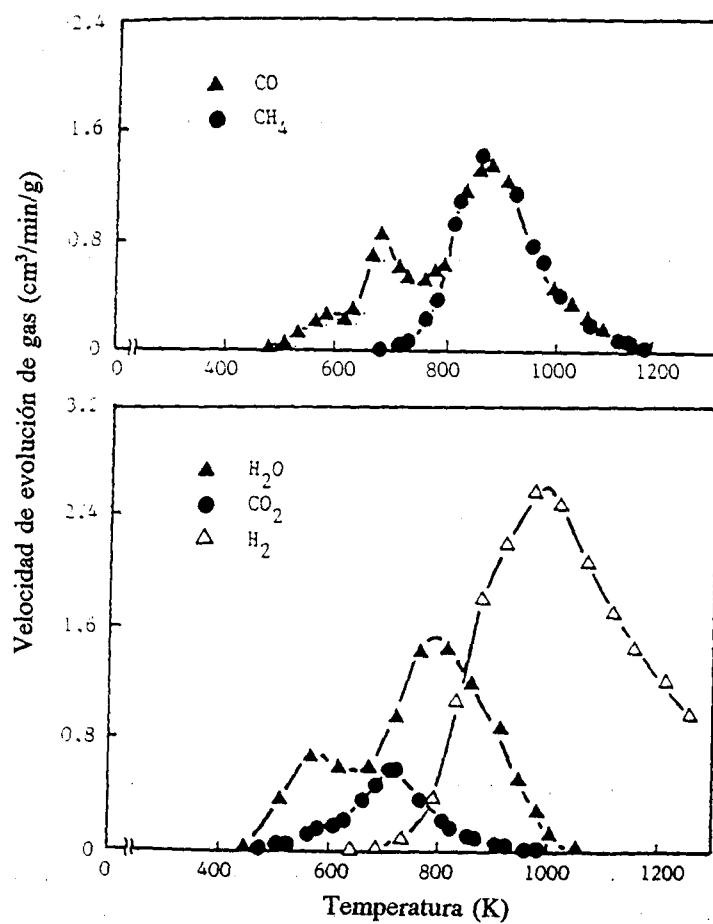


Figura 3. Evolución de gases durante la carbonización.

Los resultados de T.G. y de C.G. permiten distinguir tres etapas en el proceso de carbonización [7]:

a)  $T < 700$  K. En esta etapa se produce principalmente H<sub>2</sub>O, que procede de reacciones de condensación entre grupos fenólicos.

b)  $700 \text{ K} < T < 1000$  K. En este rango de temperatura se produce la mayor pérdida de peso y, por tanto, la mayor evolución de gases (Figuras 2 y 3). En esta etapa ocurren reacciones de craqueo, deshidratación, deshidrogenación, etc...

c)  $T > 1000$  K. La pérdida de peso es muy lenta. El principal producto gaseoso es H<sub>2</sub> procedente de anillos aromáticos. Además se producen reacciones de condensación de los anillos aromáticos para formar sistemas aromáticos policíclicos.

En la bibliografía pueden encontrarse diversos estudios realizados sobre el proceso de carbonización de resinas fenólicas [10, 20, 21] con otras técnicas: espectroscopía infrarroja [21], espectrometría de masas [20], dispersión de rayos X de ángulo pequeño [10]. Podemos destacar que los resultados de los estudios IR, realizados por Morterra y col. [21], coinciden con las tres etapas básicas propuestas para la carbonización de la resina de fenolformaldehído que se estudia en este trabajo. Por otro lado, Gupta y col. [10], que estudian la carbonización de resinas fenólicas, a distintas velocidades de calentamiento y distintas temperaturas de tratamiento, concluyen que para todas las velocidades de calentamiento ensayadas (entre 0.1 y 15 K/min) el proceso de carbonización se completa a 1173 K. Además, especifican que entre 723 K y 1023 K se produce la ruptura de entrecruzamientos que conduce a la formación de agregados de las unidades aromáticas.

En este trabajo el rendimiento de la carbonización es próximo al 50 %, valor que concuerda con el hallado en distintos trabajos revisados [1, 2, 7, 21, 22]. El carbonizado obtenido tiene una densidad aparente de 0.885 cm<sup>3</sup>/g y un tamaño medio de partícula de unos 0.5 mm (muy próximo al de la resina fenólica de partida).

### 3.1.3 Estudio de la textura porosa

El estudio de la textura porosa muestra que el carbón A posee una porosidad bastante desarrollada. En la Figura 4 se muestra, como ejemplo, la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. La forma de esta isoterma indica participación de las isotermas de tipo I y II (según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [23]) y que corresponde al caso típico de los carbones activos. Aplicando la ecuación de B.E.T. [24] a los datos de esta isoterma se obtiene una superficie específica de unos 580 m<sup>2</sup>/g.



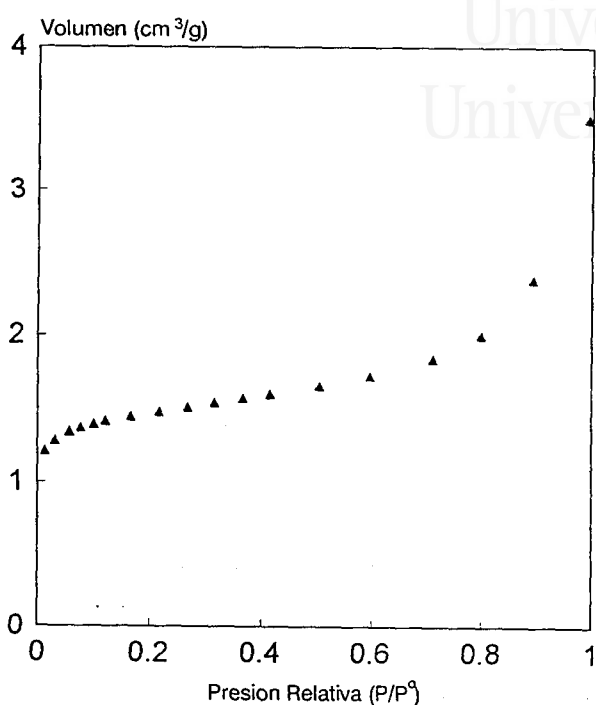


Figura 4: Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K del carbón A.

Mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich [25] a las isotermas de adsorción y con los datos de porosimetría de mercurio, se estimó la distribución de volúmenes de poros de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía [26]. Los valores estimados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales del carbón A.

CARBON	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>macro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
A	580	0.27	0.39	0.044

La determinación del volumen de microporos a partir de las isotermas de CO<sub>2</sub> a 273 K y de N<sub>2</sub> a 77 K proporciona resultados semejantes, lo que indica que no existen supermicroporos (0.7nm < r < 2nm) y que no se presentan problemas para la difusión del N<sub>2</sub> a 77 K. Merece la pena destacar que es un carbón muy mesoporoso por lo cual es adecuado como soporte para preparar catalizadores por impregnación.

De acuerdo con el estudio de Otake [7] la porosidad que presenta este material (sobre todo en el rango de mesoporos) es mayor que la que cabría esperar a partir de un polímero de fenolformaldehído; lo que indica que, en la fabricación del polímero aquí analizado, se utilizó algún tipo de aditivo responsable de la creación de porosidad.

### 3.1.4 Estudio de la química superficial

Para determinar la presencia de grupos superficiales en el carbón A, éste fue sometido a experimentos de desorción a temperatura programada (DTP) [8]. El espectro obtenido se muestra en la Figura 5, en la cual además se ha incluido la cuantificación de la evolución de CO y CO<sub>2</sub>.

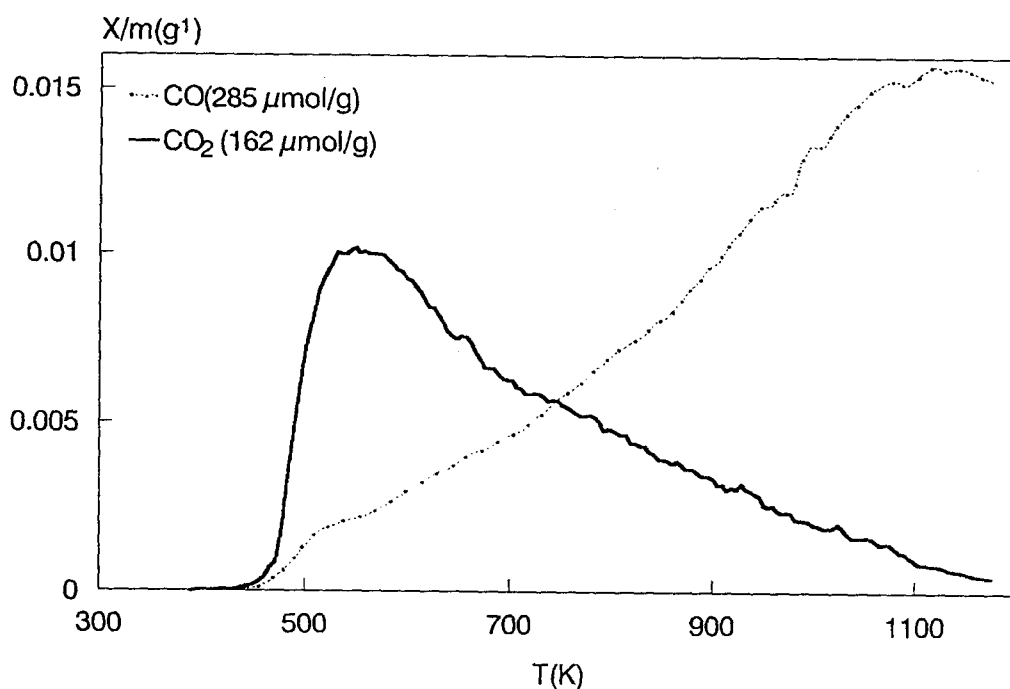


Figura 5: DTP del carbón A.

A pesar de que, para su preparación, el carbón A ha sido tratado hasta 1273 K en atmósfera de nitrógeno, durante el experimento de DTP se detecta la presencia de complejos oxigenados (tanto a alta como a baja temperatura), que se han creado, principalmente, por oxidación del carbón a temperatura ambiente durante su almacenamiento [7].

La evolución de CO<sub>2</sub> se atribuye a la descomposición de grupos carboxílicos y sus derivados como las lactonas y los anhídridos, mientras que el CO es básicamente el producto de descomposición de quinonas, hidroquinonas y fenoles [27]. A pesar de la existencia de grupos ácidos y básicos, la suspensión acuosa de este carbón es prácticamente neutra (tiene un pH de 7.2) [5].

Para profundizar en el estudio de los grupos superficiales, el carbón A también fue sometido a experimentos de reducción a temperatura programada (RTP) en una atmósfera con un 5% de H<sub>2</sub> en He [8]. El espectro de RTP obtenido se muestra en la Figura 6, en la que también se incluye la cuantificación de la evolución de CO y CO<sub>2</sub>.

En el espectro se observa que a temperatura elevada ( $T \geq 850$  K) se produce consumo de hidrógeno. La velocidad de consumo es máxima alrededor de los 1000 K. Comparando la evolución de CO<sub>2</sub> y de CO en los espectros de DTP (Figura 5) y de RTP (Figura 6) se observan las siguientes diferencias: i) El perfil de evolución de CO<sub>2</sub> cambia de forma: la RTP presenta un hombro adicional a unos 910 K que supone una pequeña evolución extra de CO<sub>2</sub>; y ii) la desorción de CO en la RTP se produce en un rango de temperatura más estrecho y además en mucha menor cantidad que en la DTP.

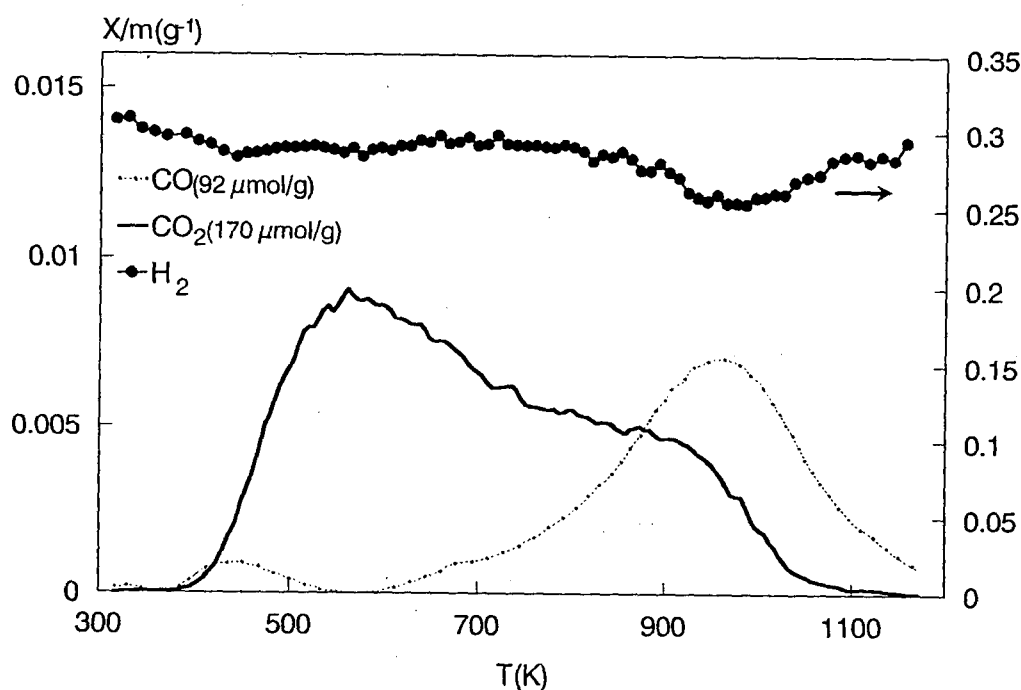
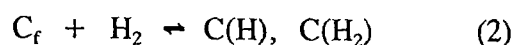
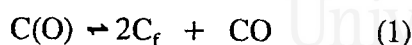
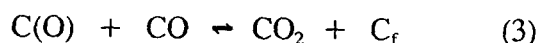


Figura 6: RTP (5% H<sub>2</sub> en He) del carbón A.

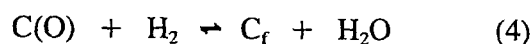
La explicación de estos resultados se basa [8] en la reacción del hidrógeno con la superficie del carbón por interacción con los sitios activos que quedan libres tras la descomposición de los complejos oxigenados:



La existencia de la reacción (2) explica que la evolución de CO se desplace a temperaturas más bajas en presencia de H<sub>2</sub>. En relación con esto, la aparición del hombro en el perfil de evolución de CO<sub>2</sub> ha sido interpretado anteriormente [8] como producto de la siguiente reacción:



Suponiendo que esta reacción tenga lugar, se explicaría sólo una ligera disminución en la evolución de CO. Sin embargo, la disminución en la evolución de CO es considerable (unos 200 μmol/g). Esto nos lleva a plantear la posibilidad de que se produzca la reducción de algunos grupos oxigenados de acuerdo con la reacción:



La observación de desorción de agua en el perfil de RTP a T ~ 973 K concuerda con esta posibilidad (la cuantificación de la evolución de agua no se incluye por problemas en el calibrado de esta molécula).

Como resumen, puede decirse que: a) el carbón A presenta una cantidad significativa de grupos superficiales; a pesar de ello, su suspensión acuosa presenta carácter neutro; b) como consecuencia de la descomposición de grupos superficiales a temperaturas del orden de los 973 K, el hidrógeno interacciona con este carbón, provocando una serie de reacciones superficiales; c) el experimento de RTP revela la presencia de un cierto tipo de grupos superficiales que son reducibles (en atmósfera del 5% de hidrógeno) a temperaturas del orden de los 1000 K. Estos grupos oxigenados han sido calificados como "fácilmente reducibles" [8].

## 3.2 Estudio de la estructura

Como se ha comentado en el apartado anterior, el carbonizado del polímero de fenolformaldehído, carbón A, es un material que ha sido ampliamente caracterizado en muchos aspectos (carbonización, química superficial, porosidad,...). Queda pendiente, sin embargo, la caracterización estructural del mismo desde un punto de vista microscópico y atómico. En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre dicho aspecto.

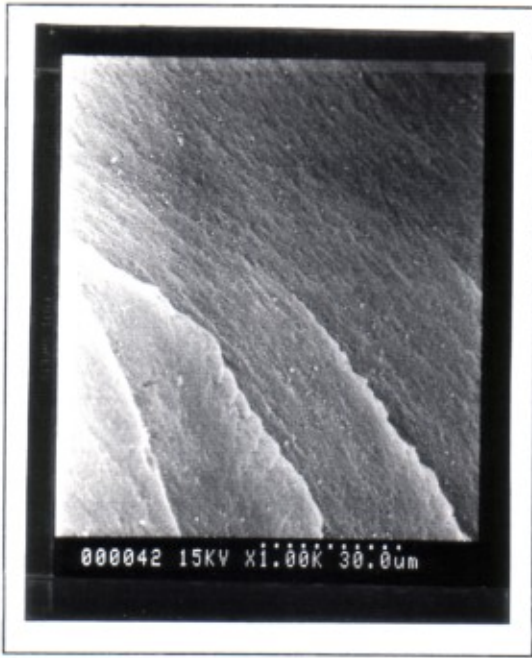
### 3.2.1 Microscopía

La "observación directa" del carbón es el método que nos ofrece una idea más clara sobre la estructura del mismo. La microscopía electrónica de barrido nos ha permitido realizar observaciones desde 600 a 250.000 aumentos con lo cual es posible tener una visión de la textura de la superficie del carbón. En la Figura 7 se presentan fotografías de la superficie del carbón obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*).

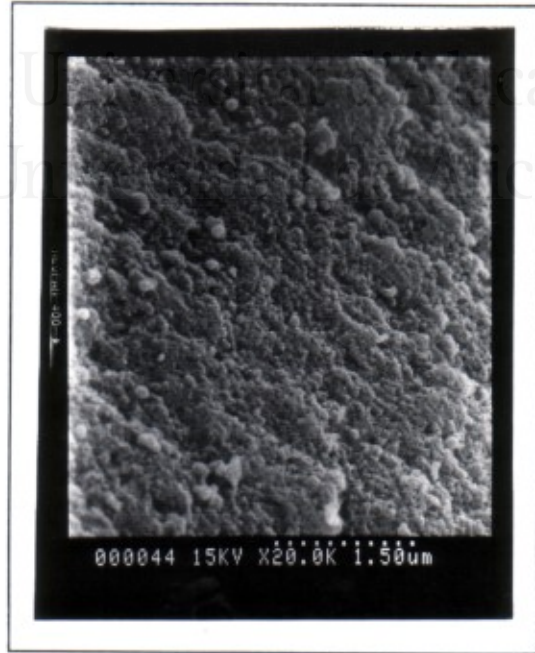
Las fotografías están presentadas en orden creciente de aumentos. Con unos 600 aumentos la superficie del carbón parece ser más o menos plana (Figura 7a), pero al observarla a mayores aumentos resulta estar compuesta por unas formaciones globulares que se aprecian claramente en las Figuras 7c y 7d. Dichas estructuras tienen un tamaño que varía entre 10 y 30 nm pero se unen entre sí formando agrupaciones de distinto tamaño. Los huecos que quedan tienen formas y dimensiones variables. Los que se aprecian en la figura 7d (247.000 aumentos) pueden corresponder a los mesoporos y macroporos del carbón.

Mayores resoluciones se obtienen mediante la microscopía electrónica de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*). La Figura 8 muestra algunas de las imágenes obtenidas con esta técnica; en ellas los aumentos varían entre 500.000 y 3.650.000.

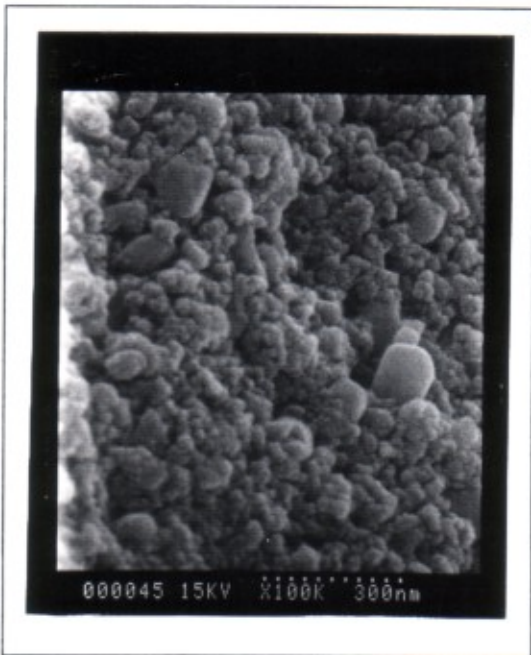
En estas figuras se observa claramente la estructura globular que presenta este carbón e incluso se aprecia que las formas esféricas están constituidas por láminas con un gran número de defectos. En la Figura 9 se ha representado esquemáticamente un apilamiento de láminas similar al observado en las fotografías de STM. En la misma figura se presentado también un posible perfil topográfico correspondiente a la estructura representada. Como se aprecia en el esquema de la Figura 9 y en las fotografías de mayor resolución (8b, 8c y 8d), es la asociación de láminas de dimensiones crecientes lo que determina la formación de las estructuras globulares. En estas imágenes, sobre todo en la Figura 8d (3.650.000 aumentos) se observan huecos de tamaño inferior a 1 nm, es decir, se aprecia el rango de los microporos.



a



b



c

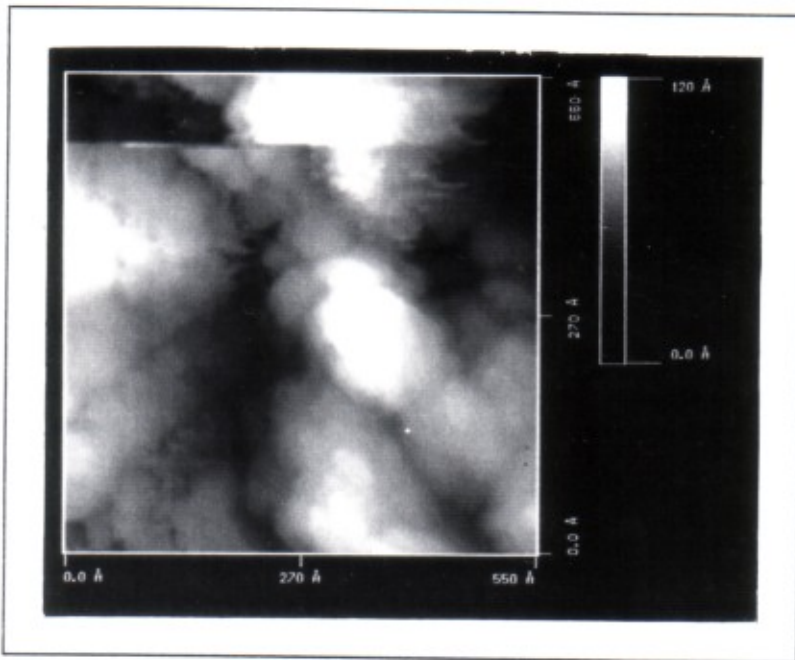


d

Figura 7. Fotografías SEM del carbón A.

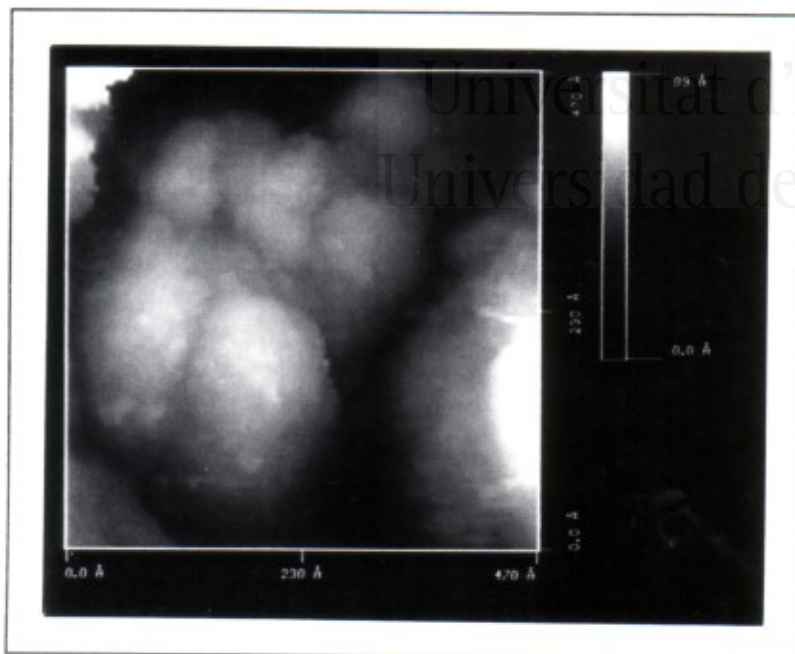


a

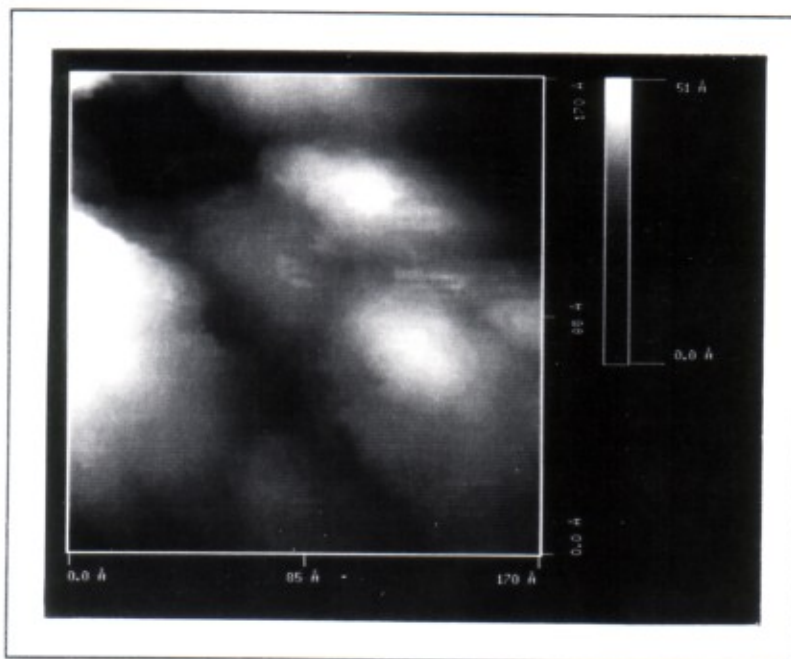


b

Figura 8-I. Imágenes STM del carbón A.



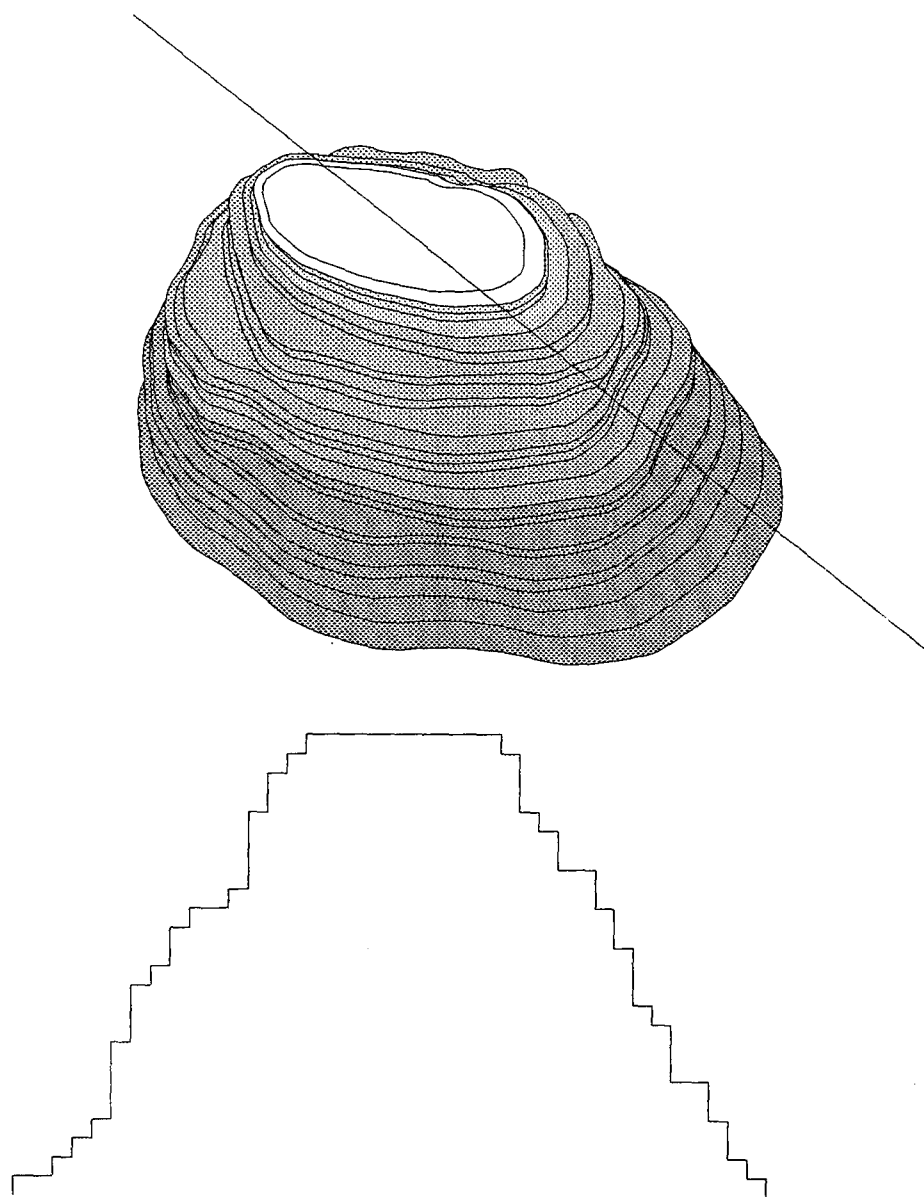
c



d

Figura 8-II. Imágenes STM del carbón A.





**Figura 9.** Representación esquemática de los apilamientos de láminas observados en las imágenes de STM y perfil topográfico.

En la Figura 10 se presenta un perfil topográfico determinado en la imagen de la Figura 8b.

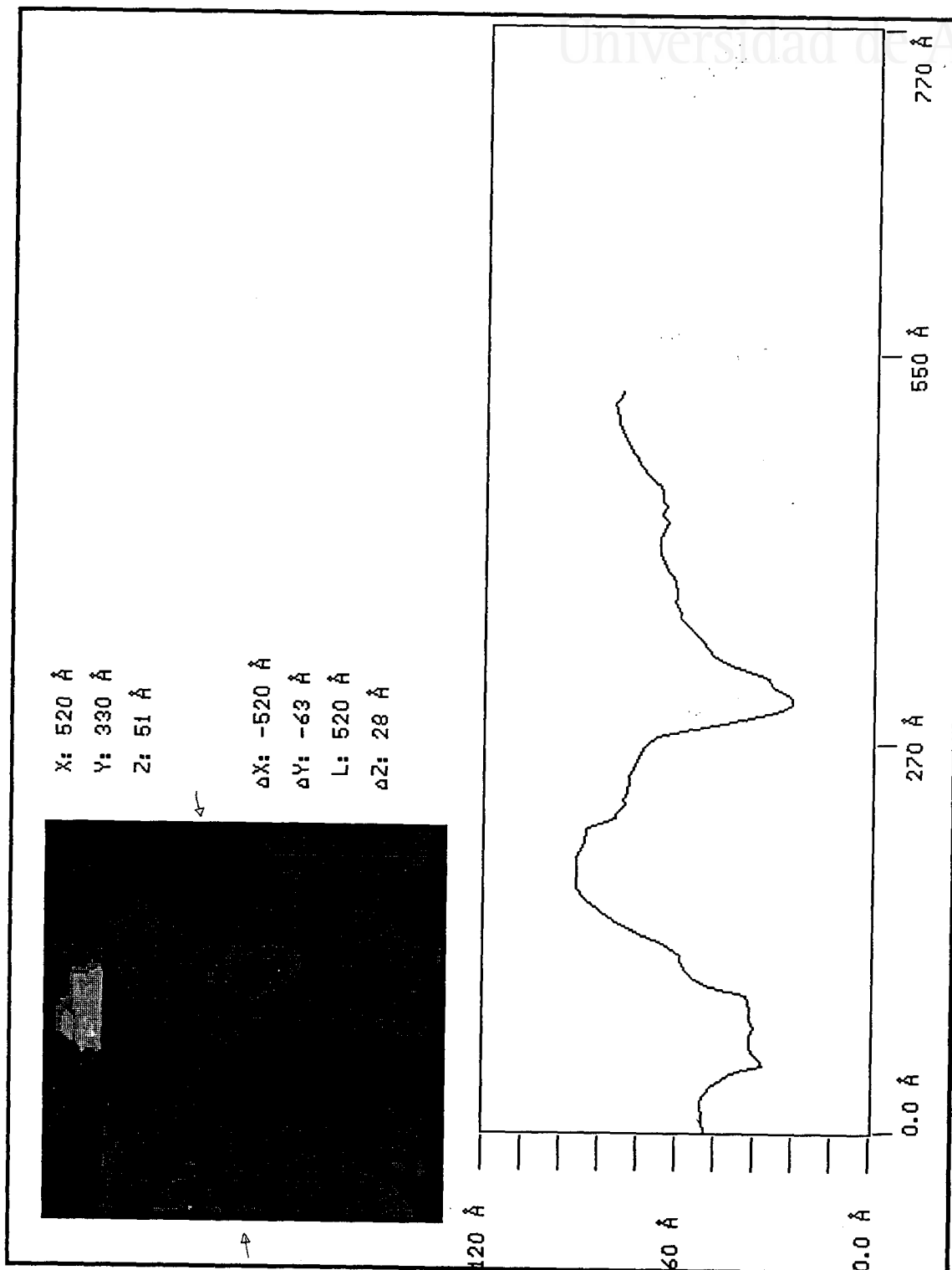


Figura 10. Perfil topográfico de la imagen de la Figura 8b.

El perfil topográfico muestra la forma que presenta un corte de las estructuras antes comentadas y permite diferenciar distintos apilamientos de láminas. Suponiendo que la distancia entre láminas es de unos 3.5 Å (3.35 Å en el grafito y 3.5-3.6 Å en fibras de carbón grafitizadas [28]), los apilamientos observados estarían constituidos por un número de láminas que varía entre 1 y 7. Sin embargo, es probable que esta estructura esté más alejada de la grafitica tridimensional y por tanto que los apilamientos contengan menos láminas.

Como se ha mencionado anteriormente, Gupta y col. [10] encuentran que durante la carbonización de las resinas fenólicas, a temperaturas entre los 723 K y los 1023 K se produce la destrucción de entrecruzamientos lo que conduce a que las unidades aromáticas se asocien formando agregados. Estos agregados podrían ser las estructuras globulares detectadas mediante SEM y STM. Estos autores también encuentran que el carbonizado que estudian tiene naturaleza conductora, lo que resulta indicativo de una estructura grafitica (es decir, la existencia de grandes láminas de estructura grafitica) [10]. Así pues, las conclusiones de estos autores sobre la estructura del carbonizado de una resina fenólica parecen coincidir con las imágenes del carbón A obtenidas mediante SEM y STM.

### 3.2.2 Difracción de neutrones

Los experimentos de difracción de neutrones que se presentan en este trabajo forman parte de un estudio más amplio sobre la caracterización estructural de distintos carbones. Algunos resultados con carbones microporosos, preparados con distinto grado de activación, ya han sido publicados [12].

La Figura 11a muestra la función de interferencia  $I(Q) \propto Q$  (siendo Q el vector de dispersión) que produce el carbón A. En la Figura 11b se presenta la función de distribución radial obtenida aplicando la Transformada de Fourier a la función de interferencia.

Como referencia, en la Figura 12 se presenta la función de interferencia obtenida para el grafito. La Figura 12 muestra las características correspondientes a un material con una cristalinidad bien desarrollada. Se observa que la función de interferencia para el grafito presenta, con respecto a la misma para el carbón A (Figura 11a), un número elevado de picos de difracción. En el caso del grafito se trata de picos agudos correspondientes a reflexiones de Bragg. Cuando la estructura es menos ordenada, se produce el ensanchamiento y solapamiento de distintos picos, resultando una función como la que se presenta en la Figura 11a.

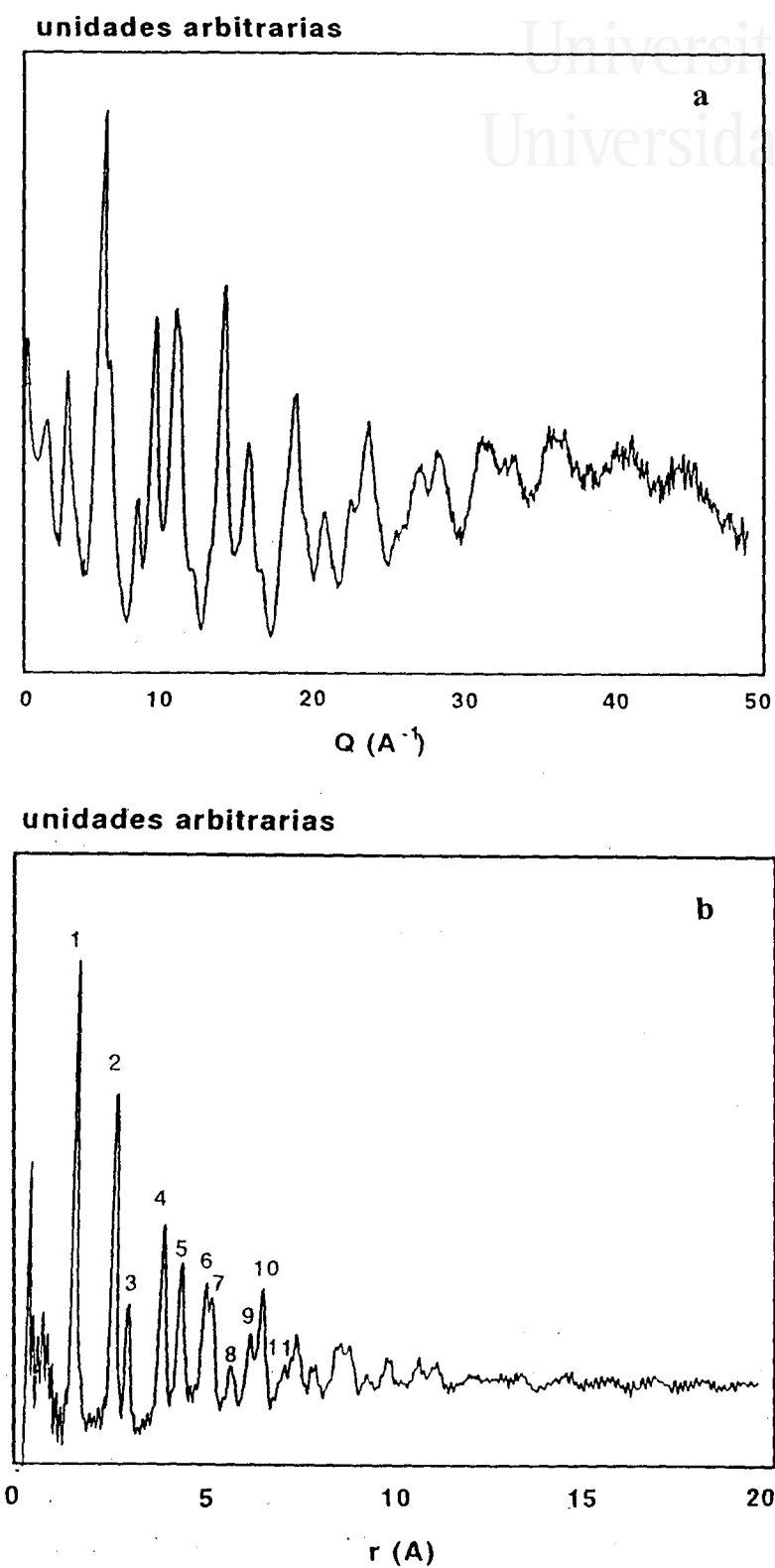
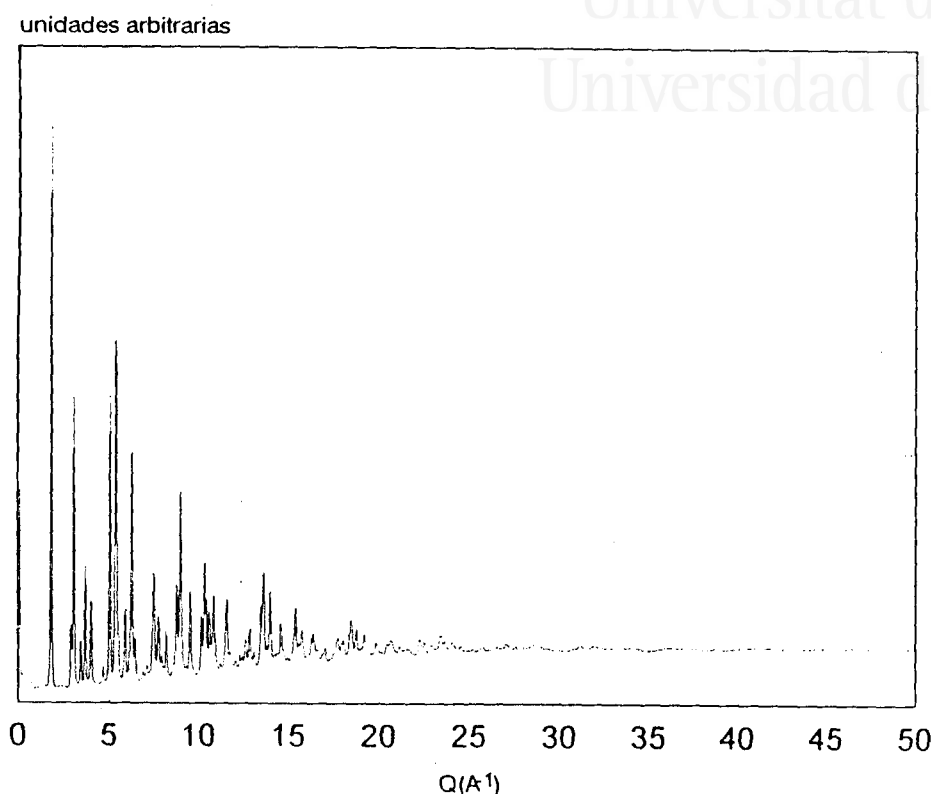


Figura 11. Difracción de neutrones en el carbón A: a) función de interferencia  $I(Q)$  y b) función de distribución radial.



**Figura 12.** Difracción de neutrones en grafito: función de interferencia  $I(Q)$ .

La asignación de picos, en la Figura 11b, se puede realizar tomando como base la disposición de átomos en una lámina grafitica. Esta disposición se representa esquemáticamente en la Figura 13. La numeración incluida en la Figura 11b se corresponde con los átomos numerados en la Figura 13.

A partir de la Figura 11b y teniendo en cuenta el esquema de la Figura 13, es posible identificar en el carbón A, la estructura hexagonal de las láminas grafiticas. Se observa que el orden correspondiente a la estructura grafitica se extiende de forma clara hasta los 7 Å, lo que indica que existen láminas con un diámetro mínimo de 14 Å (esto concuerda con el tamaño de las láminas grafiticas observadas mediante STM). Es interesante destacar también que la intensidad de los picos (Figura 11b) está relacionada con el número de átomos que se encuentran a una distancia determinada (Figura 13). Estas observaciones, que muestran la presencia de estructuras laminares grafiticas, están de acuerdo con los resultados obtenidos para otros carbones activos estudiados [12].

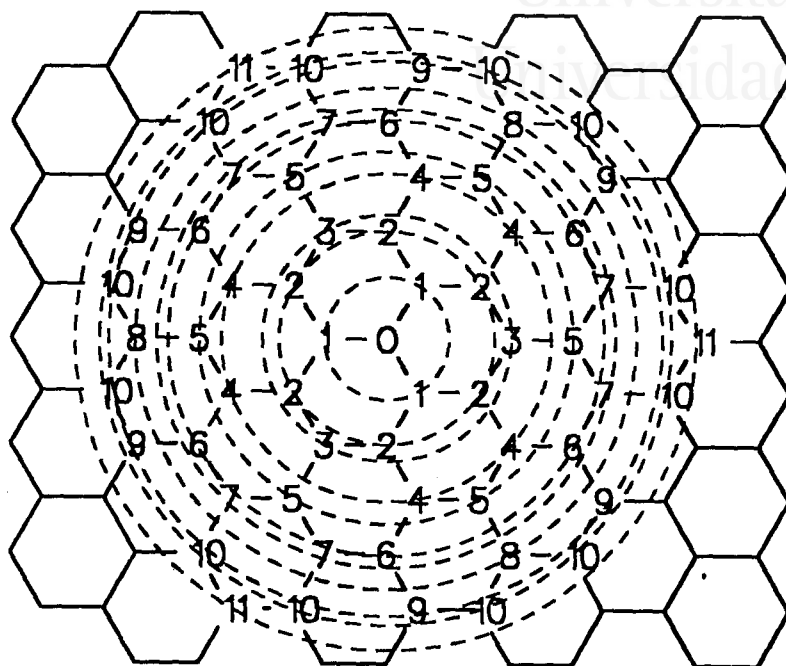


Figura 13: disposición de los átomos de carbono en una lámina grafitica.

En lo que se refiere a la distancia entre átomos de láminas contiguas, conviene recordar que el 50% de los átomos de carbono tienen en láminas contiguas dos vecinos a 3.35 Å y seis vecinos a 3.63 Å, mientras que el otro 50% tiene doce vecinos a 3.63 Å. En la Figura 11b, sin embargo, no se detecta, el pico a 3.6 Å, correspondiente a la distancia C-C entre átomos de carbono en láminas de grafito contiguas. En el caso del carbón A, puede ocurrir que el apilamiento sea irregular debido a defectos en las láminas y/o desplazamientos de unas respecto de otras por lo cual la contribución de átomos de carbono al pico de la distancia interlaminar sería menor que en el caso del grafito. Por otro lado, es posible que en este carbón, la distancia interlaminar sea mayor que en el grafito y que el pico correspondiente se encuentre solapado con el que se observa a 3.8 Å (Figura 11b), que se debe a átomos de carbono situados en la posición 4 (ver Figura 13). Esta posibilidad está apoyada por los resultados de Wilk y Jasieńko en una simulación de funciones de distribución radial (de experimentos de difracción) [29]. Estos autores muestran que si se compara la función obtenida para un modelo consistente en una lámina aislada con la de otro consistente en un apilamiento de dos láminas, con separación interlaminar  $d=3.55$  Å (frente a  $d=3.35$  Å, en el grafito), se encuentra que aumenta la intensidad del pico correspondiente a átomos situados en la posición 4 (ver Figura 13), a unos 3.8 Å.

Para conseguir una mejor determinación de la estructura de los materiales carbonosos mediante difracción de neutrones es necesario extender el estudio a materiales de diversa naturaleza, así como realizar un análisis más profundo de los experimentos que implique el planteamiento de distintos modelos estructurales y la simulación de la difracción de neutrones correspondiente. Estos estudios son los que se están realizando en este momento.

#### 4. CONCLUSIONES

Los distintos estudios en los que se ha utilizado el carbón procedente del polímero de fenolformaldehído ofrecen la posibilidad de realizar una descripción bastante completa de este material. Como resumen, puede decirse que se trata de un material de elevada pureza y porosidad desarrollada. Ambas propiedades lo hacen interesante como soporte de catalizadores. Se trata de un carbón que presenta una cantidad significativa de grupos superficiales, que le confieren un carácter neutro en suspensión acuosa y que en un tratamiento térmico (en He o en atmósfera del 5% de H<sub>2</sub> en He) son objeto de una serie de reacciones superficiales.

El estudio sobre la morfología y estructura de este carbón muestra que está compuesto por una serie de formaciones globulares (observadas mediante SEM y STM). Dichas formaciones están constituidas por el apilamiento de láminas con gran número de defectos. Estas láminas poseen un orden grafitico importante que se extiende hasta un tamaño mínimo de 14 Å. Los espacios que quedan entre las formaciones globulares, antes mencionadas, constituyen los poros del carbón.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Gradziella, J. Suren y M. Belsue, *Proc. 5th International Carbon Conference*, Essen, Alemania (1992) p. 69.
2. M. Almela Alarcón. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1988).
3. D. Cazorla Amorós. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1991).
4. J.M. Calo y P.J. Hall en "*Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification*", p.329. Editado por J.Lahaye y P. Eherburger (1991), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
5. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1994)
6. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, *Appl. Catal. A* **99**, 187 (1994).
7. Y. Otake. Tesis Doctoral. The Pennsylvania State University, University Park

- (1986).
8. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993).
  9. R.C. Bansal, J.B. Donnet y F. Stöckli, "*Active Carbon*", Marcel Dekker, New York 1989.
  10. A. Gupta y I.R. Harrison, *Carbon* **32**, 953 (1994).
  11. M.A. Gardner, A.N. North, J.C. Dore, C. Salinas Martínez de Lecea y D. Cazorla Amorós. *Ext. Abstr. Carbon' 94*, Granada, España (1994) p. 166.
  12. M.A. Gardner, J.C. Dore, A.N. North, D. Cazorla Amorós, C. Salinas Martínez de Lecea y M.C. Bellissent Funel, aceptado en la revista *Carbon*.
  13. F. Atamny, R. Schlögl y A. Reller, *Carbon* **30**, 1123 (1992).
  14. H.N. Lei, A. Métrot y M. Troyon, *Carbon* **32**, 79 (1994)
  15. W.P. Hoffman, V.B. Elings y J.A. Gurley, *Carbon* **26**, 754 (1988).
  16. J.B. Donnet, E. Papirer, W. Wang y H.F. Stöckli, *Carbon* **32**, 183 (1994).
  17. A.W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*" (Ed. John Wiley & Sons, Inc.) 1990 p. 338.
  18. P.A. Christensen, *Chemical Society Reviews* 1992 p.197.
  19. A.K. Cheetham en "*Solid State Chemistry Techniques*" editado por A.K. Cheetham y P. Day, Oxford Science Publications (1987) p. 39.
  20. Y. Yamashita y K. Ōuchi, *Carbon* **19**, 89 (1981).
  21. C. Morterra y M.J.D. Low, *Carbon* **23**, 525 (1985).
  22. K. Miura, J. Hayashi y K. Hashimoto, *Carbon* **30**, 946 (1992).
  23. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
  24. S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 809 (1938).
  25. M.M. Dubinin y L.V. Radushkevich, *Zhur. Fis. Khim.* **23**, 69 (1949).
  26. F. Rodríguez Reinoso y A. Linares Solano en "Chemistry and Physics of Carbon" Vol. 21 (P.L. Walker Jr. Ed.) Marcel Dekker, New York p.1 (1988).
  27. H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck y R. Sappok, *Angew. Chem.* **3**, 669 (1964).
  28. J.B. Donnet y R.Y. Qin, *Carbon* **31**, 7 (1992).
  29. P. Wilk y S. Jasieńko, *Ext. Abs. Carbon' 94*, Granada, España (1994) p. 168.



## IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DTP Y RTP DE SOPORTES CARBONOSOS Y DE CATALIZADORES Pt/C

### 1. INTRODUCCIÓN

Una revisión de la bibliografía muestra el interés que tiene el carbón, y especialmente el carbón activo, como soporte de catalizadores [1-3]. Debido a su bajo coste, su elevada área superficial, la presencia de varios grupos funcionales en su superficie y la estabilidad en, virtualmente, todos los medios líquidos, el carbón resulta ser un soporte adecuado para reacciones heterogéneas catalizadas tanto en fase líquida como en fase gas.

Una etapa importante para lograr metales altamente dispersos en la superficie del carbón es el proceso de introducción del precursor metálico. De hecho, las condiciones de preparación (como son el tipo de precursor y el pH empleados), la química superficial y la porosidad accesible determinan la dispersión del metal [4-8].

Una vez que el precursor es depositado en el soporte, el sistema se somete a un proceso de reducción, bien en disolución o bien en fase gas. La química superficial del soporte determina la interacción que se establece con el precursor y, por tanto, tiene una clara influencia en la reducción de las especies formadas. Además, durante la etapa de reducción pueden ocurrir otros fenómenos, determinados por las características del soporte, que introducen una complejidad adicional al proceso. En este sentido, la reducción del soporte como consecuencia del *spillover* de hidrógeno es un buen ejemplo [9].

A partir de los comentarios anteriores, está claro que la etapa de reducción es un proceso complejo, que merece un estudio cuidadoso para comprender las características resultantes en los catalizadores reducidos. Normalmente, la interpretación de la etapa de reducción se ha realizado utilizando técnicas de temperatura programada [10-13].

La más simple de estas técnicas es la Desorción a Temperatura Programada (DTP), en la cual la muestra se trata térmicamente en una atmósfera inerte. Con este tipo de experimentos puede obtenerse información sobre la naturaleza de las especies adsorbidas y la descomposición de complejos superficiales. En la bibliografía [13] puede encontrarse una extensa revisión sobre el fundamento de esta técnica y sus posibilidades.

La Reducción a Temperatura Programada (RTP) es una técnica utilizada habitualmente para caracterizar catalizadores metálicos del grupo del platino [11]. Sin embargo, existen pocos ejemplos sobre el uso de esta técnica en catalizadores de platino soportado en carbón [10]. Además, en los ejemplos encontrados, el soporte utilizado es un tipo de fibra de carbón, con una baja área superficial ( $\approx 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), en la que se carga Ru

[14] o Pt [15]. Como apunta Subramanian [11], la combinación de las técnicas de DTP y RTP permite conseguir una valiosa información sobre: a) el efecto del soporte, del pretratamiento y de los promotores en la facilidad de reducción del catalizador; b) la interacción metal-soporte; c) la estequiometría del precursor; d) la formación de fases bimetalicas y e) la reducción del soporte.

El presente trabajo consiste en la aplicación de las técnicas de DTP y de RTP al estudio del proceso de reducción de catalizadores de platino soportado en carbón; prestando especial atención al efecto de la química superficial del soporte. Los catalizadores se han preparado utilizando cinco soportes diferentes, obtenidos por oxidación y eliminación selectiva de complejos oxigenados. En el más oxidado, además, se ha introducido calcio con el fin de modificar su química superficial. Como precursores de platino se han empleado dos compuestos distintos para analizar la diferente interacción con el soporte.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Soportes

Se han preparado cinco soportes distintos de acuerdo con el siguiente procedimiento:

El soporte **A** se preparó por carbonización de una resina del polímero de fenolformaldehído. El proceso se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, calentando a 5 K/min hasta 1273 K y mantenimiento a esta temperatura durante 12 h. El carbón obtenido es muy puro y posee una elevada área superficial y una porosidad bien desarrollada [16, 17].

El soporte **A2** se obtuvo a partir del soporte **A** por oxidación con HNO<sub>3</sub> a 353 K (hasta sequedad). La eliminación selectiva de grupos superficiales oxigenados en el carbón **A2** resulta en los siguientes soportes: **A4** obtenido por calentamiento hasta 800 K en nitrógeno, para eliminar los complejos oxigenados menos estables, principalmente de tipo carboxílico, que descomponen como CO<sub>2</sub>; y **A5** obtenido por tratamiento térmico a 1523 K en argón, para eliminar así la máxima cantidad posible de grupos oxigenados superficiales.

Finalmente, la muestra **Ca/A2** se preparó mediante la introducción de iones Ca<sup>2+</sup> en el soporte **A2** por intercambio iónico a partir de una disolución concentrada de acetato de calcio (1.5 M). El procedimiento utilizado ha sido descrito anteriormente [16,18]. El contenido en calcio de esta muestra es del 2.6%.

La porosidad de los soportes se estudió mediante la adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K y mediante porosimetría de mercurio, de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía [19]. Los resultados obtenidos para los diferentes soportes, se recogen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Características de soportes y catalizadores.

Muestra	Porosidad		%Pt		pH
	V <sub>micro</sub>	V <sub>meso</sub>	precursor a	precursor c	
A	0.266	0.387	0.98	0.62	7.2
A2	0.272	0.355	0.96	0.96	3.3
A4	0.285	0.510	0.92	1.05	7.2
A5	0.187	0.349	0.92	0.79	6.9
Ca/A2	0.260	0.300	0.78	0.91	5.3

Puede observarse que, en general, los tratamientos térmicos no modifican significativamente las características de porosidad, con respecto a las del soporte A. Sólo en el caso del soporte A5, se ha producido una clara reducción del volumen de microporos, que es consecuencia del tratamiento térmico a temperatura elevada.

## 2.2 Catalizadores

Los catalizadores Pt/carbón se prepararon con dos precursores de platino diferentes: i) ácido hexacloroplatínico, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (precursor a) y ii) cloruro de tetraamín platino (II), [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (precursor c).

Los soportes se impregnaron con las disoluciones acuosas de los precursores en la concentración apropiada para obtener un contenido en platino del 1% en peso. La impregnación se llevó a cabo en exceso de disolución (10 ml de disolución por gramo de carbón). Los catalizadores se secaron a 383 K durante una noche y se guardaron en un desecador hasta su uso [18]. El contenido en platino de los catalizadores preparados con los precursores a y c se incluye en la Tabla 1.

## 2.3 Experimentos de DTP y RTP

El sistema usado para llevar a cabo los experimentos de temperatura programada consiste, básicamente, en un reactor de flujo diferencial acoplado a un espectrómetro de

masas. El equipo contiene un sistema de válvulas que permite cambiar rápidamente el gas que entra al reactor sin que haya ninguna perturbación en el flujo total. A la salida del reactor, una parte del gas es enviada al espectrómetro de masas a través de un sistema clásico de introducción, consistente en un tubo capilar, una bomba rotatoria y una placa porosa. (Un esquema de este sistema experimental se presenta en el capítulo I de esta memoria).

En ambos tipos de experimentos, las muestras, aproximadamente 200 mg, se trataron a 50 K/min hasta 1250 K en flujo de gas de 60 ml/min (298 K, 0.1 MPa). Los experimentos de DTP se realizaron en helio, mientras que en los experimentos de RTP, el helio se sustituye por una mezcla gaseosa conteniendo 5% de H<sub>2</sub> en He. En ambos casos, el calentamiento se inicia tras unos minutos de purga. La evolución de cada gas se expresa como fracción molar por unidad de masa de muestra.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Soportes

##### 3.1.1 Resultados de DTP

Los experimentos de DTP se han llevado a cabo para analizar la química superficial de los distintos soportes preparados; es decir, el grado de oxidación (medida como cantidad total de CO y CO<sub>2</sub> desorbida) y la naturaleza y estabilidad térmica de los complejos oxigenados formados. La cuantificación de los espectros que se comentan a continuación se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Cuantificación de los espectros de DTP y de RTP.

Muestra	TPD		TPR	
	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	CO ( $\mu\text{mol/g}$ )
A	160	280	170	70
A2	1800	2800	2500	2300
A4	600	2000	500	900
A5	80	100	70	70
Ca/A2	2600	2900	2870	1830

Las Figuras 1-3 muestran las curvas de DTP obtenidas para distintos soportes. El espectro de DTP de la muestra A2 (Figura 1), constituye un buen ejemplo del tipo de espectros de DTP que se obtienen para los materiales carbonosos. En general, en un experimento de DTP, se detecta evolución de CO y de CO<sub>2</sub>. Esta evolución resulta de la descomposición de los diferentes grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón. El CO<sub>2</sub> aparece a temperaturas más bajas y procede de la descomposición de grupos carboxílicos y anhídridos (grupos ácidos); mientras que la desorción de CO ocurre a temperatura más alta y procede de la descomposición de diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales (fenólicos, carbonilos y grupos pireno, que son débilmente ácidos, neutros y básicos respectivamente) [3, 16, 20-22].

La comparación de los espectros de DTP para los soportes A y A2 (Figura 1) muestra el efecto de la modificación de la química superficial del carbón por tratamiento con ácido nítrico. Aunque en ambos espectros se detecta desorción de CO<sub>2</sub> por debajo de los 950 K y de CO por encima de los 900 K, se observa que el tratamiento con HNO<sub>3</sub> genera una gran cantidad de complejos oxigenados (ver Tabla 2). Es conveniente recordar que a pesar de que el carbón A fue preparado por carbonización a 1273 K, posee cierta cantidad de complejos oxigenados, probablemente debido a oxidación a temperatura ambiente durante su almacenamiento [20].

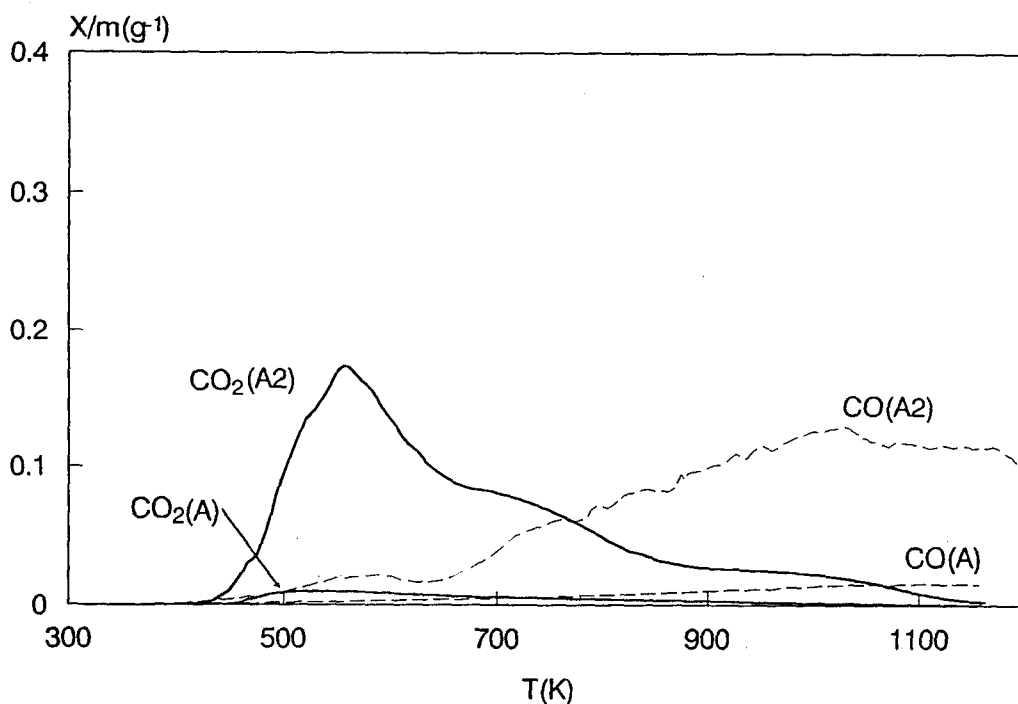


Figura 1. Espectro DTP y RTP de los soportes A y A2.

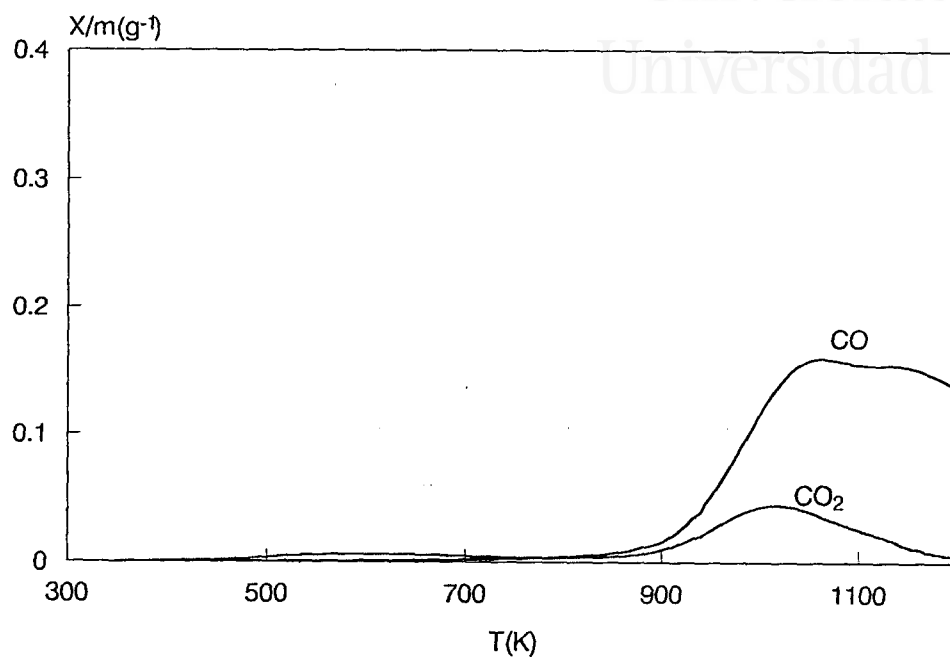


Figura 2. Espectro DTP del soporte A4.

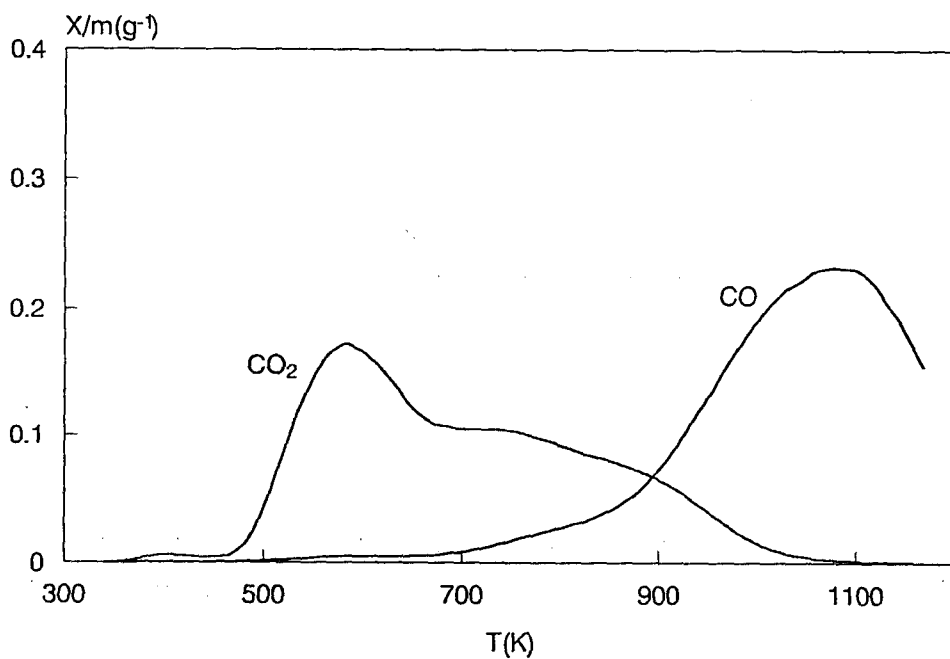


Figura 3. Espectro DTP de la muestra Ca/A2.

La Figura 2 presenta el espectro de DTP obtenido para el soporte **A4**. Este soporte se ha preparado a partir de la muestra **A2** mediante un tratamiento térmico a 800 K. Dicho tratamiento produce la eliminación selectiva de la mayoría de los complejos ácidos de la superficie del carbón. Aunque también son eliminados los grupos tipo CO que descomponen a  $T < 800$  K, la mayoría de los complejos de este tipo permanecen en el carbón (ver Tabla 2). La eliminación de los grupos ácidos produce, de acuerdo con lo esperado, un importante aumento en el pH de esta muestra comparado con el del soporte **A2** (ver Tabla 1).

La comparación de los espectros de DTP obtenidos para las muestra **A2** y **A4** (Figuras 1 y 2), sugiere que además de la eliminación de grupos oxigenados de la superficie, se produce la transformación parcial de algunos de ellos. Esto se refleja en que el espectro DTP de la muestra **A4** presenta un nuevo pico de CO<sub>2</sub> a temperaturas bastante elevadas (sobre los 1025 K). Durante el tratamiento térmico a 800 K, determinados grupos carboxílicos pueden transformarse en grupos anhídrido (reacción de deshidratación), que son más estables [16]. Así, la descomposición de grupos anhídrido (más estables) podría explicar el nuevo pico de CO<sub>2</sub>. La posibilidad de una reacción secundaria del CO para formar CO<sub>2</sub> ( $\text{CO} + \text{C}(\text{O}) \rightarrow \text{C}_f + \text{CO}_2$ ) se descarta porque no se observa en la DTP del soporte **A2** que contiene una mayor cantidad de complejos de tipo CO.

El pH medido para el soporte **A4** (7.2, ver Tabla 1) podría llevarnos a la conclusión de que la mayoría de los grupos de tipo CO son neutros. Sin embargo, considerando la gran complejidad que tiene la química superficial del carbón, el pH determinado es una medida global de la contribución de distintos grupos, ácidos, neutros y básicos, presentes en la superficie del carbón. De hecho, la forma del perfil de desorción de CO en la DTP de la muestra **A4** (Figura 2) sugiere que la evolución de CO procede de la descomposición de distintos tipos de complejos. Además, debe destacarse que en algunos carbonizados, tras quimisorción de oxígeno, se ha detectado evolución de CO a temperaturas elevadas (sobre los 1473 K) [23]. Esta evolución de CO (que no se observa en nuestros experimentos de DTP porque en ellos la temperatura máxima alcanzada es de unos 1250 K) ha sido relacionada con la descomposición de grupos básicos [22, 24].

El espectro de DTP obtenido para el soporte **A5** (preparado a partir del **A2** por tratamiento hasta 1523 K) indica que se trata de un carbón con una superficie bastante limpia. No obstante, como ocurre con el soporte **A**, se detecta una cierta desorción de CO y de CO<sub>2</sub>, debido a oxidación por el aire durante el almacenamiento.

La Figura 3 presenta el espectro de DTP obtenido para la muestra **Ca/A2**. Comparando con la Figura 1 se encuentran importantes diferencias respecto del espectro correspondiente al carbón **A2**. Las diferencias más destacables son la mayor desorción de

CO<sub>2</sub> y la desorción más localizada de CO en el caso de la muestra Ca/A2.

En la bibliografía [16] se encuentra un estudio más detallado de los espectros de DTP obtenidos con muestras de carbón con distintos contenidos en calcio. El mencionado estudio se llevó a cabo para analizar la naturaleza y la estructura de las especies de calcio disperso en la matriz de carbón. De él pueden extraerse las siguientes conclusiones: a) los grupos carboxílicos son intercambiados iónicamente con iones Ca<sup>2+</sup> según una estequiometría 2/1; b) para un contenido en calcio inferior o igual al correspondiente a la saturación de los grupos carboxílicos (como ocurre con nuestras muestras), los iones Ca<sup>2+</sup> completan su esfera de coordinación con moléculas de H<sub>2</sub>O y de CO<sub>2</sub>. El número de coordinación es 6, lo que significa que los iones Ca<sup>2+</sup> presentan una distribución atómica en la matriz del carbón. La presencia de CO<sub>2</sub> así coordinado, explica porqué la desorción de CO<sub>2</sub> es mayor en la muestra que contiene calcio que en el soporte A2.

Los resultados y comentarios anteriores ponen de manifiesto la elevada complejidad de la química superficial del carbón. Además demuestran la utilidad de las técnicas de DTP para el análisis de la química superficial de los materiales carbonosos, puesto que el espectro de DTP refleja: a) el grado de oxidación superficial y b) la naturaleza de los complejos superficiales oxigenados. En el caso del presente estudio muestra las importantes diferencias en la química superficial de los carbones utilizados.

### 3.1.2 Resultados de RTP

La Figura 4 muestra los perfiles de consumo de hidrógeno que se encuentran en los experimentos de RTP realizados en los cinco soportes estudiados. Es importante destacar que en ninguno de los experimentos llevados a cabo se detecta evolución de CH<sub>4</sub>. Este resultado nos permite descartar la posible gasificación del carbón en las condiciones experimentales utilizadas, especialmente debido a la baja presión parcial de H<sub>2</sub> que se usa [21, 25].

La Figura 4 muestra claramente que el grado de oxidación superficial del carbón tiene un importante efecto en la extensión en la que ocurre la reacción del hidrógeno con el carbón. El hidrógeno prácticamente no reacciona con los soportes A y A5, los cuales tienen una pequeña cantidad de grupos superficiales. Sin embargo, la reacción tiene una extensión considerable con los soportes más oxidados (A2, A4 y Ca/A2).

Aunque parece existir una relación entre la oxidación superficial de las muestras y la reacción con el hidrógeno, la manera en que el hidrógeno interacciona con la superficie del carbón no es evidente.



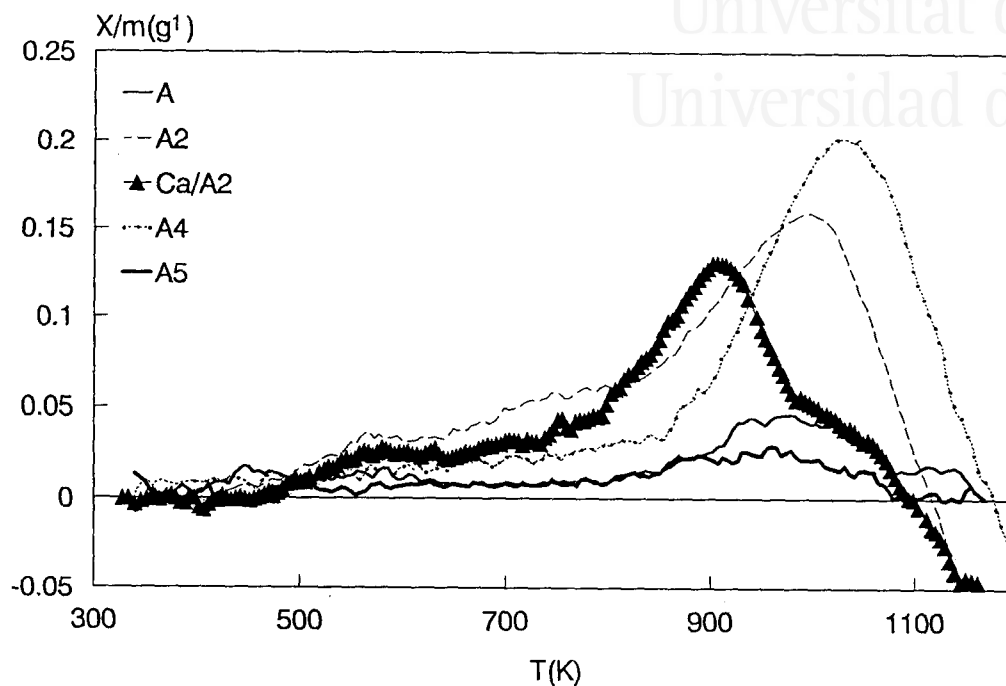
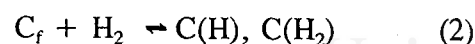
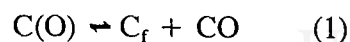


Figura 4. Consumo de hidrógeno en los experimentos de RTP realizados con los soportes.

Las Figuras 5-7 muestran los espectros de RTP para las muestras **A2**, **A4** y **Ca/A2** respectivamente. Estas figuras muestran junto con el consumo de hidrógeno, la evolución de CO y de CO<sub>2</sub>. A continuación se realiza un análisis más detallado del espectro RTP correspondiente a cada uno de los soportes más oxidados.

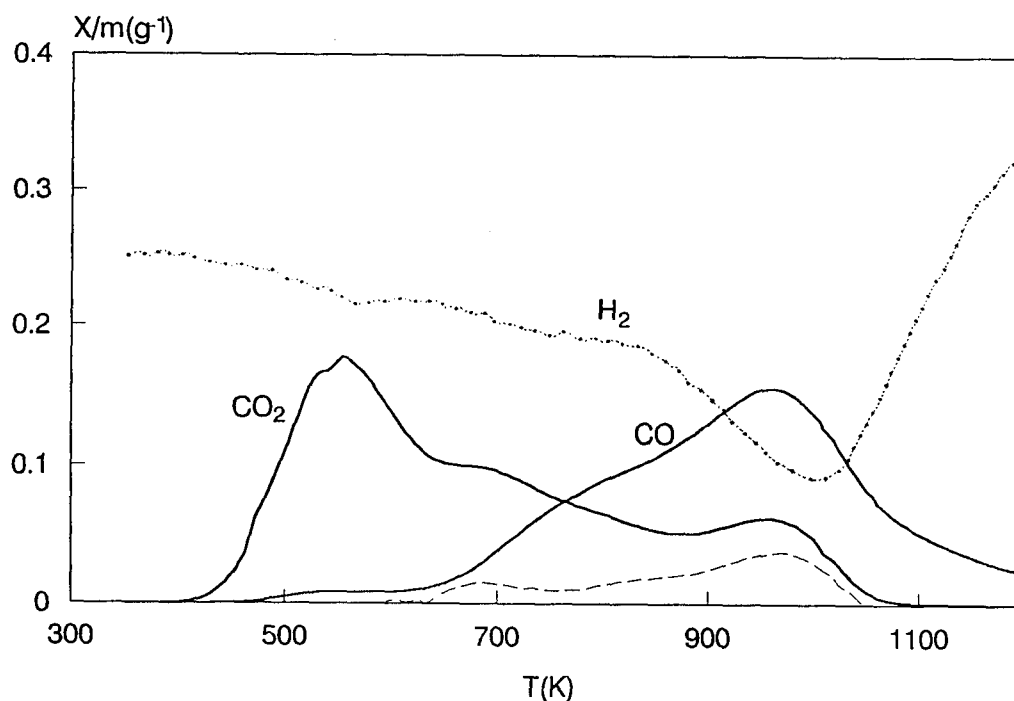
#### *RTP del soporte A2*

El perfil de consumo de hidrógeno obtenido para la muestra **A2** (Figura 5) muestra que la reacción se inicia a una temperatura próxima a los 500 K. Entre 500 y 800 K, la extensión de la reacción es baja. Por encima de los 800 K, la reacción empieza a ser importante, de manera que alrededor de los 1000 K se encuentra el mínimo de la depresión en el nivel de H<sub>2</sub> (máxima velocidad de reacción). Se observa que el consumo de hidrógeno se produce principalmente cuando ocurre la desorción de CO (es decir, a temperatura elevada). La desorción de grupos superficiales produce sitios reactivos en los que el hidrógeno podría interaccionar fácilmente a la temperatura adecuada. El hecho de que la temperatura de pico no sea la misma para H<sub>2</sub> (1000 K) y para CO (950 K) sugiere que el hidrógeno puede reaccionar tras la descomposición de los complejos C(O) (es decir, podría ocurrir una reacción consecutiva):



Debe destacarse que los sitios que se forman tras la evolución de CO<sub>2</sub> (si están disponibles a temperaturas superiores a los 800 K) también deben considerarse como C<sub>f</sub>.

En las condiciones experimentales utilizadas, la ausencia de CH<sub>4</sub> u otros hidrocarburos, indica que los productos de la reacción (2) permanecen en la superficie del carbón. De hecho, las reacciones (1) y (2) son etapas del mecanismo propuesto para la reacción carbón-vapor de agua. La etapa (1) constituye el paso determinante de la reacción y la etapa (2) supone la inhibición de la misma [25, 26].



**Figura 5.** Espectro de RTP del soporte A2 y exceso de CO<sub>2</sub> con respecto al experimento de DTP (línea discontinua). Ver Figura 1.

Los perfiles de evolución de CO y CO<sub>2</sub> en el espectro RTP (Figura 5) son distintos de los obtenidos en experimentos de DTP (Figura 1). Por un lado, la desorción de CO en la RTP ocurre a temperatura inferior y en un rango más estrecho. Esta desviación en la temperatura puede explicarse considerando que el hidrógeno puede aumentar la velocidad de desorción de C(O) a causa de la reversibilidad de la reacción (1) [27, 28]. Por otro lado,

comparando la cantidad total de CO y de CO<sub>2</sub> desorbidos en los experimentos de DTP y de RTP (ver tabla 2), se observa que en el experimento de RTP, la cantidad de CO desorbido disminuye y que la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido aumenta. El "exceso" de CO<sub>2</sub> en el experimento de RTP, unos 700 μmol/g (ver línea punteada en Figura 5) aparece paralela a la evolución de CO. Esta relación entre la disminución en la cantidad de CO producido y el aumento de CO<sub>2</sub> y el hecho de que los perfiles sean paralelos a temperatura elevada, sugiere que la presencia de hidrógeno favorece la reacción entre los complejos C(O) y el CO producido:



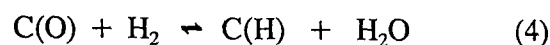
El hidrógeno puede favorecer esta reacción porque, como se ha comentado anteriormente, aumenta la velocidad de desorción de CO (y, por tanto, su concentración en un determinado tiempo) debido a la reversibilidad de la reacción (1). Debe destacarse, como se ha comentado en la discusión de los espectros DTP de los soportes, que la reacción (3) no ocurre en ausencia de hidrógeno.

En resumen, los experimentos de RTP concuerdan con la posibilidad de reacciones consecutivas (1) y (2). Además, la cuantificación de la evolución de CO y CO<sub>2</sub> en los experimentos de DTP y de RTP, así como la comparación de los perfiles de desorción, sugiere que la reducción de complejos C(O) con hidrógeno no es importante, siendo la quimisorción de hidrógeno en sitios C<sub>f</sub>, formados tras la decomposición de grupos C(O), la reacción principal. De hecho, la cantidad total de grupos C(O) que descomponen, calculada como la suma de CO desorbido y dos veces el "exceso" de CO<sub>2</sub> (considerando que dos complejos de tipo CO son necesarios para producir una molécula de CO<sub>2</sub>, reacción (3)), es de unos 3700 μmol/g. Esta cantidad es mayor que la cantidad total de CO desorbido en el experimento de DTP (2800 μmol/g), indicando que la presencia de hidrógeno facilita la decomposición de C(O). Recientemente se han encontrado resultados similares en la reacción C-NO [29], en la cual aparece, durante un experimento de RTP con NO, un exceso de CO (además del procedente de la oxidación del carbón por NO) con respecto al CO desorbido durante un experimento de DTP.

#### *RTP del soporte A4*

El espectro RTP del soporte **A4** (Figura 6) es bastante diferente del obtenido para la muestra **A2**. En este caso, la reacción con hidrógeno no es importante hasta unos 800 K, esto es, a temperaturas próximas a la máxima alcanzada durante la preparación del soporte **A4**. Por encima de esta temperatura, la cantidad de hidrógeno consumida por la muestra **A4** es mayor que la consumida por la **A2** (ver Figura 4 para una mejor comparación). Se observa además que la cantidad total de CO<sub>2</sub> desorbido en los experimentos de DTP y de

RTP es casi la misma (600 y 500  $\mu\text{mol/g}$ , respectivamente) (Tabla 2). No hay un exceso de CO<sub>2</sub> como ocurre con el soporte A2. Además, la cantidad total de CO desorbido es más baja en el experimento de RTP (2000  $\mu\text{mol/g}$  en la DTP y 900  $\mu\text{mol/g}$  en la RTP). Estos resultados sugieren que en el soporte A4, el hidrógeno no sólo reacciona con los sitios activos del carbón, formados tras la descomposición de complejos C(O), sino que también produce la reducción de grupos oxigenados superficiales.



El hecho de que la temperatura de pico en el perfil de consumo de hidrógeno coincida con la temperatura de máxima evolución de CO ( $\sim 1073 \text{ K}$ ) sugiere que la reacción (4) ocurre durante la desorción de complejos C(O).

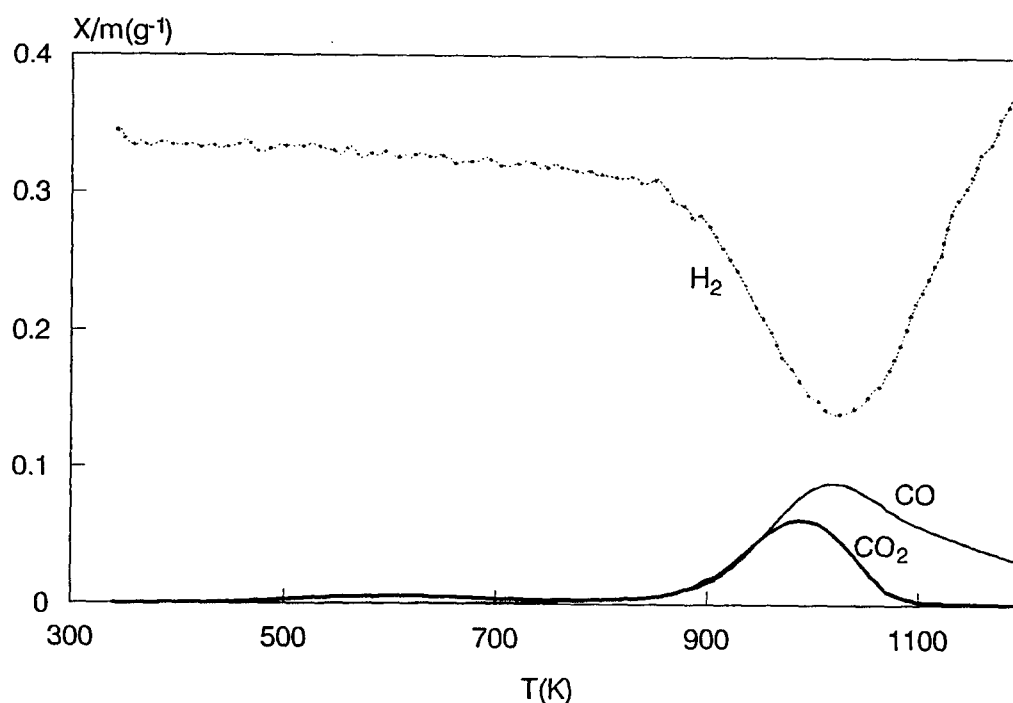


Figura 6. Espectro de RTP del soporte A4.

Debe destacarse que, durante los experimentos de RTP, se detecta formación de H<sub>2</sub>O. Sin embargo, la evolución de esta especie no se incluye en los espectros debido a que se presentaron dificultades para cuantificarla y para determinar la temperatura exacta a la que ocurre.

El hecho de que en la muestra **A4** se produzca, con respecto a la muestra **A2**, un mayor consumo de H<sub>2</sub> por encima de los 800 K (comparar Figuras 5 y 6), puede deberse a la presencia en la muestra **A4** de complejos C(O) "fácilmente" reducibles, procedentes de la descomposición de grupos anhídrido. De hecho, la descomposición de grupos anhídrido produce CO<sub>2</sub> y sitios C(O) altamente reactivos (grupos carbonilo [27, 28]), que pueden ser reducidos por hidrógeno. Por tanto, por cada molécula de CO<sub>2</sub> desorbido habría un grupo C(O) "fácilmente" reducible. Esta posibilidad concuerda con la similitud entre la disminución de CO desorbido en la RTP con respecto a la DTP (700 μmol/g) y la cantidad total de CO<sub>2</sub> desorbido (600 μmol/g).

La constancia en la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido en los experimentos de DTP y RTP (ver Tabla 2) sugiere que la reacción (3) no ocurre en este caso. Esto parece razonable si consideramos que en el espectro de RTP de la muestra **A4**, la presión parcial de CO durante el experimento es mucho más baja que en la RTP del soporte **A2**, debido a que parte de los complejos C(O) son reducidos (ver Figuras 5 y 6).

#### RTP de la muestra Ca/A2

La presencia de calcio añade complejidad al experimento de RTP. Aunque el calcio no es buen catalizador para la hidrogasificación del carbón [30], su presencia produce importantes modificaciones en los perfiles de RTP, como se observa en la Figura 7.

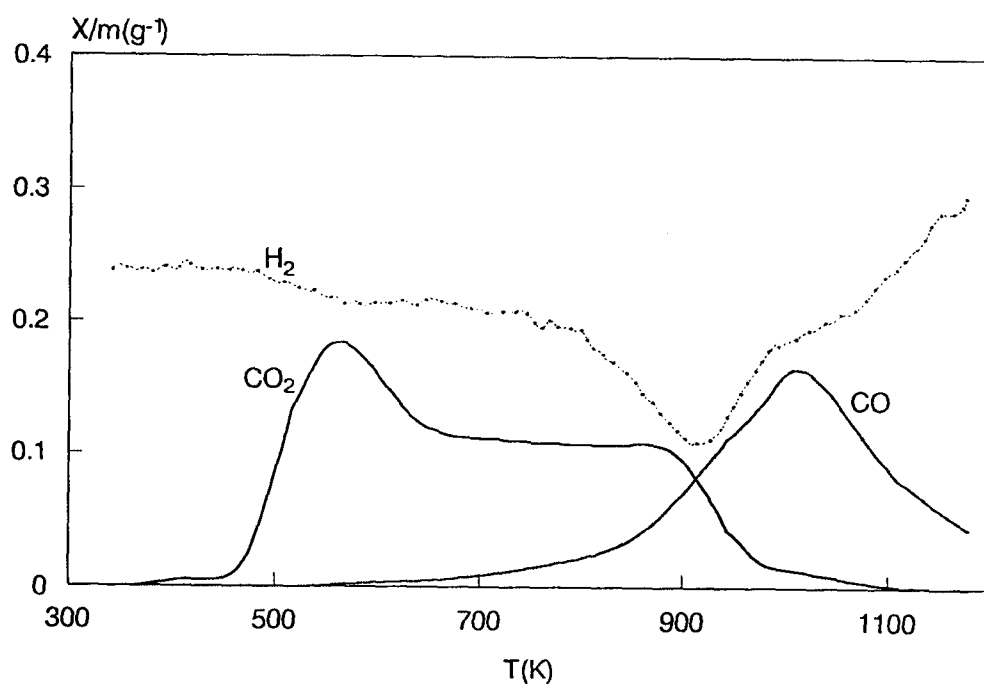
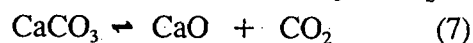
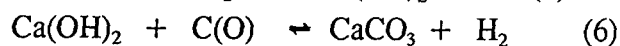
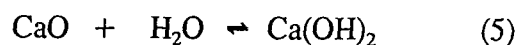


Figura 7. Espectro de RTP de la muestra Ca/A2.

Cabe destacar las siguientes características del espectro de RTP obtenido (Figura 7): a) el consumo de hidrógeno ocurre a temperaturas más bajas que en ausencia de calcio (comparar con muestra A2, Figura 5); b) los complejos C(O) parecen ser reducidos por hidrógeno, como se deduce al comparar las curvas de CO en los experimentos de DTP y de RTP (Figuras 3 y 7 y Tabla 2) y c) aparece un pico nuevo de CO<sub>2</sub> a T ~ 870 K, el cual parece estar relacionado con el consumo de hidrógeno (puesto que la depresión del perfil de hidrógeno y el pico de CO<sub>2</sub> ocurren a temperaturas similares).

Los comentarios anteriores podrían explicarse considerando que el calcio puede catalizar la reducción de los complejos C(O) (reacción (4)) y que ocurren las siguientes reacciones:



Las moléculas de H<sub>2</sub>O formadas durante la reducción de los complejos C(O) con H<sub>2</sub>, pueden reaccionar con las especies de calcio para formar Ca(OH)<sub>2</sub> (reacción (5)). La interacción de las especies Ca(OH)<sub>2</sub> con los complejos C(O) produciría CaCO<sub>3</sub> (reacción (6)). La descomposición de CaCO<sub>3</sub> resultaría en un pico de CO<sub>2</sub> sobre unos 1000 K (reacción (7)) [16].

Las reacciones (5), (6) y (7) constituyen la bien conocida reacción del gas de agua (water gas shift reaction). Las etapas anteriores están de acuerdo con la selectividad hacia la formación de CO<sub>2</sub> observada para sistemas K, Ca y K-Ca en la reacción de gasificación con vapor de agua catalizada [31-33].

Como resumen, sobre los experimentos de RTP en los soportes carbonosos, debe destacarse que el hidrógeno reacciona con el carbón por medio de una interacción con los sitios reactivos formados tras la descomposición de los grupos oxigenados superficiales. La reacción no es importante hasta temperaturas de unos 800 K, probablemente debido a la baja velocidad de disociación de hidrógeno a bajas temperaturas. Por este motivo, la mayoría del consumo de hidrógeno se produce cuando ocurre la desorción de complejos de tipo CO. Finalmente, la presencia de calcio produce importantes modificaciones en el perfil de RTP, principalmente porque el calcio parece catalizar la reducción de complejos C(O).

## 3.2 Catalizadores

### 3.2.1 Espectros de DTP

Debido al bajo contenido en platino de los catalizadores, prácticamente no hay diferencias entre los espectros de DTP de los catalizadores y de los soportes. Por esta razón, la interpretación de los espectros de DTP es similar a la previamente expuesta para los soportes.

### 3.2.2 Espectros de RTP

Las Figuras 8 y 9 muestran los perfiles de consumo de hidrógeno obtenidos en los experimentos de RTP para los catalizadores de las series **a** y **c**. Dichos perfiles son muy similares en ambos casos. Sin embargo, pueden distinguirse dos tipos de espectro dependiendo del grado de oxidación superficial del soporte. En el caso de los catalizadores preparados con los soportes que contienen una importante cantidad de grupos carboxílicos (**A2** y **Ca/A2**), el perfil de consumo de hidrógeno presenta, junto al pico observado en el caso de los soportes (a 1000 K en **A2** y a 900 K en **Ca/A2**), un nuevo pico a temperatura inferior (~700 K) (comparar con Figura 4). Por otro lado, en los catalizadores preparados con los soportes menos oxidados (**A**, **A5** y **A4**) se observa, con respecto a lo que ocurre con los soportes, un nuevo consumo de hidrógeno localizado a unos 550 K (Figuras 8 y 9).

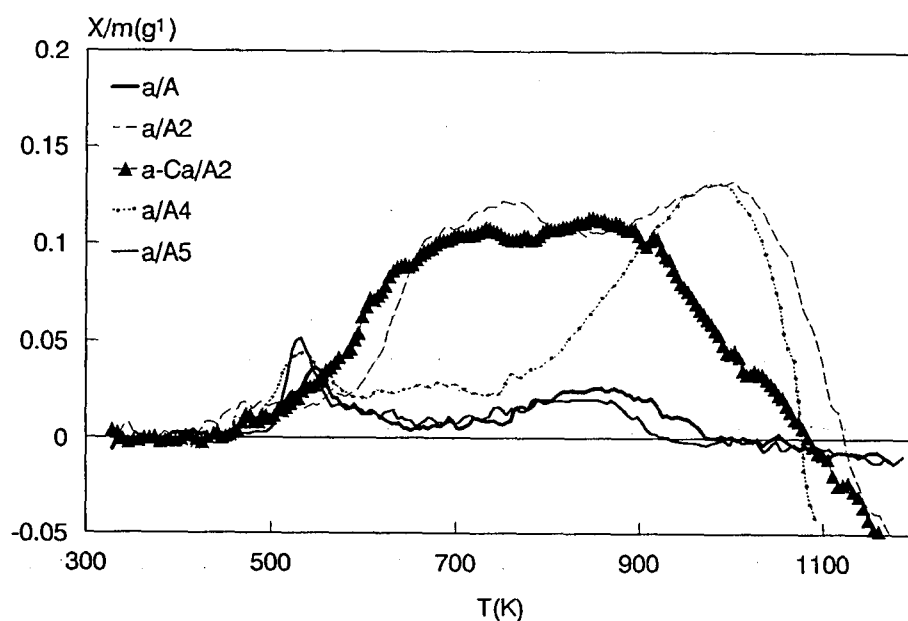


Figura 8. Consumo de hidrógeno en experimentos de RTP con los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (precursor a).

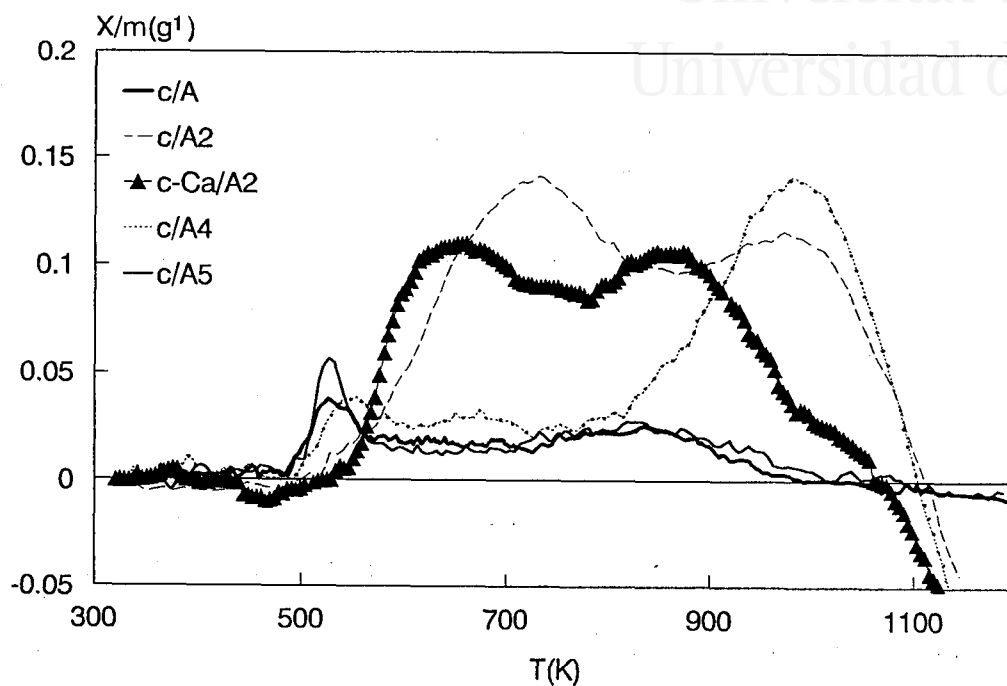


Figura 9. Consumo de hidrógeno en experimentos de RTP con los catalizadores preparados con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (precursor c).

La Tabla 3 presenta la relación  $\text{H}_2/\text{Pt}$  correspondiente al consumo de hidrógeno de baja temperatura por átomo de platino, observado en el espectro RTP de los catalizadores. Si relacionamos la cantidad de hidrógeno consumido con la reducción del precursor de platino, la relación  $\text{H}_2/\text{Pt}$  debería ser próxima a dos para los catalizadores preparados con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y próxima a uno en el caso del precursor  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Sin embargo, los resultados obtenidos son diferentes de los esperados.

Tabla 3. Relación  $\text{H}_2/\text{Pt}$  calculada para los catalizadores c y a a partir de los espectros de RTP.

catalizadores a		catalizadores c	
Muestra	$\text{H}_2/\text{Pt}$	Muestra	$\text{H}_2/\text{Pt}$
a/A	1.0	c/A	0.8
a/A2	> 30	c/A2	> 30
a/A4	1.9	c/A4	1.3
a/A5	1.6	c/A5	1.1
a-Ca/A2	> 30	c-Ca/A2	> 30



En primer lugar, en los soportes altamente oxidados, la relación H<sub>2</sub>/Pt es mayor de 30. Este resultado indica que el hidrógeno consumido no se invierte sólo en la reducción del precursor de platino. De hecho, este gran consumo de hidrógeno parece estar relacionado con los grupos superficiales que descomponen como CO<sub>2</sub> (principalmente de tipo carboxílico) a temperaturas relativamente bajas. Esta es una diferencia importante con respecto a lo observado en el caso de los soportes. Debido a que la desorción de CO<sub>2</sub> se produce a temperatura baja, en principio, no sería posible la interacción del hidrógeno con los sitios reactivos formados. Se observa, por tanto, que es necesaria la presencia de un catalizador que facilite la disociación de hidrógeno (Pt en nuestro caso) para que se produzca un importante consumo de hidrógeno a temperatura baja (comparar la Figura 4 con las Figuras 8 y 9). En este sentido, durante la reducción del precursor, el hidrógeno puede ser quimisorbido disociativamente en la superficie de la fase metálica. Así, puede producirse *spillover* de hidrógeno hacia la superficie del soporte y la interacción del mismo con los sitios reactivos originados en la superficie del carbón tras la descomposición de los grupos carboxílicos. Estas etapas, de acuerdo con el mecanismo propuesto para la hidrogasificación catalizada del carbón [30], parecen ocurrir en nuestro sistema a temperatura relativamente baja.

En segundo lugar, la relación H<sub>2</sub>/Pt encontrada para los catalizadores preparados con los soportes A, A5 y A4 está relacionada con la reducción del precursor de platino. Cuando el precursor es [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> la relación H<sub>2</sub>/Pt es, de acuerdo con lo esperado, próxima a uno (Tabla 3). Sin embargo, en el caso de los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, la mencionada relación es en todos los casos inferior a dos. Este resultado sugiere que el precursor a es parcialmente reducido por el soporte durante la etapa de impregnación. Esto está de acuerdo con el estudio de Van Dam y col. [34]. Estos autores observaron que durante la impregnación, el carbón es capaz de reducir una cierta proporción de Pt(IV) a Pt(II).

Los catalizadores preparados con los carbones A2 y Ca/A2, muestran alrededor de los 550 K un consumo de hidrógeno menor que los preparados con A, A5 y A4. Esto indica que la reducción del precursor se desplaza a temperaturas más altas, de manera que el consumo de hidrógeno correspondiente a la reducción se incluye dentro del pico ancho debido a *spillover*. Este desplazamiento a temperaturas más elevadas debe estar causado por una interacción metal-soporte más intensa. Este tipo de interacción se encuentra generalmente para catalizadores preparados con precursores catiónicos, puesto que en este caso ocurre un proceso de intercambio iónico que conduce a una interacción metal-soporte más fuerte [10].

Sin embargo, se encuentra que los perfiles de RTP son similares con ambos tipos de precursores. Esto significa que no sólo existe una fuerte interacción metal-soporte en los catalizadores preparados con el precursor catiónico, sino también con el aniónico. Aunque en el primer caso está claro que la interacción ocurre entre el precursor catiónico y los grupos oxigenados superficiales, aniónicos (intercambio iónico), el segundo caso no es tan claro. Tanto la formación de complejos  $\pi$  debido a la interacción del precursor de platino con los planos basales del carbón, como la formación de complejos oxigenados con el precursor de platino podría explicar la interacción metal-soporte [34]. De acuerdo con nuestros resultados de RTP, la primera posibilidad es menos probable que sea la responsable de la fuerte interacción entre el precursor de platino y el soporte. Puesto que el desplazamiento de la reducción hacia temperatura más alta ocurre sólo en el caso de catalizadores preparados con los soportes más oxidados, parece que existe una relación entre el contenido en oxígeno del soporte y la reducibilidad del precursor soportado. Por otro lado, el hecho de que el desplazamiento de la reducción a temperaturas más altas no se aprecie en los catalizadores preparados con A4 (soporte con una mayor cantidad de complejos CO) sugiere que sólo los grupos carboxílicos participan en la fuerte interacción que se establece entre el precursor y el soporte (por intercambio iónico en el caso del precursor catiónico y, probablemente, por formación de complejos oxigenados con el precursor aniónico parcialmente reducido [34]).

Finalmente, debe destacarse que los perfiles de RTP de los catalizadores muestran, con respecto a los correspondientes espectros de DTP, que la evolución de CO disminuye notablemente durante el tratamiento con hidrógeno. Este resultado se atribuye a un efecto catalítico del platino en la hidrogenación de complejos C(O).

#### 4. CONCLUSIONES

Los espectros de DTP de los soportes reflejan el grado de oxidación superficial, la naturaleza de los grupos oxigenados superficiales y cómo un pretratamiento térmico en presencia de calcio puede modificar específicamente la evolución de un tipo determinado de complejos oxigenados. Los espectros de DTP de los catalizadores muestran que la pequeña cantidad de platino presente no afecta a la descomposición de los complejos oxigenados.

Los perfiles RTP de los soportes muestran la reacción del hidrógeno con los sitios que se forman por descomposición de los complejos oxigenados superficiales. Se deduce que en algunos casos, ocurre la reducción de complejos C(O) debido a la presencia de calcio o a la existencia de complejos C(O) especialmente reactivos. Además, se ha observado que el hidrógeno favorece reacciones secundarias entre los grupos C(O) y el CO

que desorbe.

Los experimentos de RTP en los catalizadores revelan que la química superficial del soporte influye en la etapa de reducción del precursor metálico. Si el soporte tiene una baja cantidad de complejos tipo CO<sub>2</sub>, el consumo de hidrógeno a temperatura baja se invierte sólo en la reducción del precursor. Para los catalizadores de la serie c se encuentra un buen acuerdo con la estequiometría del proceso de reducción. Sin embargo, en los catalizadores de la serie a, se deduce una parcial reducción del precursor durante la impregnación. Con los soportes más oxidados, que tienen una gran cantidad de complejos de tipo CO<sub>2</sub>, la reducción de la fase activa ocurre a temperaturas más altas, indicando que existe una interacción más fuerte entre el precursor metálico y el soporte. Además, se observa un importante *spillover* de hidrógeno hacia el soporte a temperatura relativamente baja, que se superpone con el proceso de reducción.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. R. Burch (Ed.), *Catalysis Today* **7** (1990).
2. L.R. Radovic y Ch. Sudhakar, enviado para publicación.
3. Capítulo II de esta memoria.
4. F. Rodríguez Reinoso, I. Rodríguez Ramos, C. Moreno Castilla, A. Guerrero Ruiz y J.D. López González, *J. Catal.* **99**, 171 (1986).
5. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **115**, 98 (1989).
6. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **128**, 397 (1991).
7. J.M. Solar, F.J. Derbyshire, V.H.J. de Beer y L.R. Radovic, *J. Catal.* **129**, 330 (1991).
8. K.T. Kim, J.S. Chung, K.H. Lee, Y.G. Kim y J.Y. Sung, *Carbon* **30**, 467 (1992).
9. P.J. Levy y M. Primet, *Appl. Catal.* **70**, 263 (1991).
10. A. Jones y B. McNicol, *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*. Marcel Dekker, New York (1986).
11. S. Subramanian, *Platinum Metals Review* **36**, 98 (1992).
12. Y.J. Huang, J. Xue y J.A. Schwarz, *J. Catal.* **111**, 59 (1988).
13. J.L. Falconer y J.A. Schwarz, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **25** 141 (1983).
14. T. Mahmood, J.O. Williams, R. Miles y B.D. McNicol, *J. Catal.* **72**, 218 (1981).
15. P.A. Attwood, B.D. McNicol y R.T Short, *J. Catal.* **67**, 287 (1981).
16. A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, D. Cazorla Amorós, J.P. Joly y H. Charcosset, *Energy & Fuels* **4**, 467 (1990).
17. Capítulo III de esta memoria.
18. Capítulo I de esta memoria.

19. A. Linares Solano, M. Almela Alarcón, C. Salinas Martínez de Lecea, M.J. Muñoz Guillena y M.J. Illán Gómez en "*Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solids II*", vol. 62, p.367. Editado por F. Rodríguez Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing y K.K. Unger, Elsevier 1991.
20. Y. Otake y R.G. Jenkins, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 32, 310 (1987).
21. H.P. Boehm, *High Temperatures-High Pressures* 22, 275 (1990).
22. M.H. Treptau y D.J. Miller, *Carbon* 29, 531 (1991).
23. B. McEnaney en *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* (Editado por J. Lahaye y P. Ehrburger) p. 175. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht:NATO/ASI Series E192 (1991).
24. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemna y L.R. Radovic, *Carbon* 30, 797 (1992).
25. P.L. Walker Jr., F. Rusinko Jr. y L.G. Austin, *Adv. Catal.* 11, 133 (1959).
26. K.J. Hüttinger y W.F. Merdes, *Carbon* 30, 883 (1992).
27. F. Kapteijn, R. Meijer y A. Moulijn en *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity* (Editado por J. Lahaye y P. Ehrburger) p. 175. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht:NATO/ASI Series E192 (1991).
28. D. Cazorla Amorós y F. Kapteijn, *Proc. Int. Carbon Conf. Carbon'92*, Essen, Alemania, p. 418 (1992).
29. M.J. Illán Gómez, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea y J.M. Calo, *Energy & Fuels* 7, 146 (1993).
30. J.R. Pullen, *Catalytic Coal Gasification*, IEA Report ICTIOS/TR26, Coal Research, London, 1984.
31. K. Miura, M. Aimi, T. Naito y K. Hashimoto, *Fuel* 65, 407 (1986).
32. P. Pereira, R. Csencsits, G.A. Somorjai y H. Heinemann, *J. Catal.* 23, 463 (1990).
33. P. Pereira, G.A. Somorjai y H. Heinemann, *Energy & Fuels* 6, 407 (1992).
34. H.E. Van Dam y H. Van Bekkum, *J. Catal.* 131, 335 (1991).

## V. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN CATALIZADORES Pt/C. INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SOPORTE Y DEL PRECURSOR METÁLICO

### 1. INTRODUCCIÓN

El diseño de catalizadores soportados se basa principalmente en conocer la localización de la fase activa en la superficie del soporte y el tipo de interacción que se establece entre ambos [1-3]. La interacción metal-soporte está determinada por la naturaleza del sistema, pero puede modificarse variando el método de preparación o mediante la adición de promotores [4]. La presencia de grupos oxigenados superficiales en el soporte tiene un papel muy importante en este fenómeno debido a que desempeñan una doble función: a) actúan como puntos de anclaje para el compuesto precursor del catalizador durante la etapa de preparación y b) pueden actuar como centros activos en catalizadores multifuncionales debido a sus propiedades ácido-base y/o red-ox [2].

Si el soporte es un material hidrófobo, como es el caso del carbón, entonces los grupos superficiales también contribuyen a mejorar su mojabilidad, con lo que se facilita su impregnación con disolventes polares [5]. Existe un gran número de publicaciones dedicadas al estudio del efecto que tiene la química superficial del carbón en su interacción con distintos impregnantes y con su capacidad de adsorción [5-18].

De acuerdo con lo anterior, parece que la funcionalización de los soportes es un método interesante para conseguir mejores catalizadores. Sin embargo la presencia de grupos superficiales o de impurezas en la superficie del carbón puede limitar la capacidad de adsorción del mismo porque pueden establecerse fuerzas de repulsión entre las moléculas de precursor y la superficie del soporte [7]; por otro lado, si la adsorción es muy fuerte se ve limitada la posibilidad de difusión en la partícula. Así pues, es muy importante considerar la influencia de los grupos superficiales en las propiedades ácido-base de los carbones que se usan como soporte de catalizadores, principalmente porque si los catalizadores se preparan por impregnación (que es lo más frecuente) pueden crearse fuerzas de atracción o de repulsión entre las moléculas de precursor y el soporte [11-13]. Este hecho tiene una importante influencia en la dispersión del catalizador resultante.

Algunos autores [14, 15] han encontrado que la interacción de las moléculas del compuesto precursor del catalizador con los soportes carbonosos (negro de carbón y carbón activo), por medio de los grupos oxigenados superficiales, conduce a una dispersión elevada. Sin embargo, en otros estudios [16, 17] se muestra que la oxidación de un carbón activo usado como soporte, tiene una influencia negativa en la dispersión del metal. Lo mismo se encontró en el caso de un negro de carbón [18].

Con respecto a estas aparentes discrepancias, debe tenerse en cuenta que las propiedades del catalizador resultante están influenciadas por varios factores, como son: el método de preparación, las propiedades texturales y químicas del soporte, la naturaleza del precursor utilizado, etc...

En este capítulo se intenta profundizar en el estudio del efecto que tiene la química superficial del soporte en las propiedades de los catalizadores preparados por impregnación. Para ello, se estudian catalizadores preparados con soportes que tienen distinto tipo y distinto contenido de grupos superficiales oxigenados. Además, en uno de los soportes, con una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales, se ha introducido calcio, por intercambio iónico [19], para modificar de este modo su química superficial. Por otro lado, como precursores de platino se han usado dos compuestos de distinto carácter iónico: cloruro de tetraamín platino(II) y ácido hexacloroplatínico. Debido al distinto carácter iónico, se espera una diferencia importante en lo que se refiere a su interacción con el soporte. La caracterización de las muestras preparadas se ha realizado desde distintos puntos de vista y ha consistido básicamente en:

- a) un estudio preliminar de los soportes (propiedades texturales y química superficial),
- b) el análisis EXAFS de los catalizadores frescos, tras la impregnación, para intentar determinar la naturaleza de la interacción entre el precursor de platino y el soporte; y
- c) la medida de la dispersión de platino en los catalizadores reducidos, mediante quimisorción de hidrógeno y DRX.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de las muestras

Los soportes utilizados para preparar los catalizadores objeto de este estudio, son los carbones denominados **A**, **A2**, **A4** y la muestra **Ca/A2**. Brevemente pueden describirse del modo siguiente: **A** es el carbonizado de una resina del polímero de fenolformaldehído; **A2** se obtiene a partir de **A** por oxidación con ácido nítrico (15M); **A4** se obtiene a partir de **A2** por tratamiento térmico en atmósfera inerte a 800K; y **Ca/A2** se prepara mediante la introducción de calcio, por intercambio iónico, en el soporte **A2**. Los catalizadores se preparan por impregnación (en exceso de disolución) con las disoluciones acuosas de dos precursores de platino distintos:  $H_2PtCl_6$  y  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . La preparación de las muestras empleadas, soportes y catalizadores, está descrita con detalle en el capítulo I de esta memoria.

## 2.2 Caracterización de los soportes

El análisis de la textura porosa se ha realizado mediante adsorción física de gases (N<sub>2</sub> a 77K y CO<sub>2</sub> a 298 K) y porosimetría de mercurio. El estudio de la química superficial se ha llevado a cabo, principalmente, mediante el análisis de los productos de desorción en experimentos de temperatura programada: DTP. El sistema experimental utilizado consta básicamente de un microreactor de flujo acoplado a un espectrómetro de masas (VG cuadrupoles). En todos los casos los experimentos se realizaron calentando la muestra en flujo de Helio (60 ml/min) a una velocidad de 50 K/min hasta una temperatura máxima de 1173 K. Una descripción más detallada de las técnicas que aquí se mencionan se encuentra en el capítulo I de esta memoria.

Otra aproximación al análisis de la química superficial de los soportes se ha realizado mediante la medida del pH que tiene la suspensión de los mismos en agua. Para hacer estas medidas se prepararon las suspensiones en la proporción 1 gramo de carbón por 10 ml de agua destilada. Tras agitar la mezcla mecánicamente, se midió el pH varias veces hasta tener un valor constante. El pH-metro utilizado es del tipo STANDARD pH-meter PHM82 Radiometer Copenhagen. Aunque este no es el método standard para la determinación del pH de las suspensiones de carbones [20], se han elegido estas condiciones porque son similares a las utilizadas en la impregnación de los catalizadores. Normalmente, para estimar la carga superficial de los sólidos en suspensión, suele determinarse el pH del punto isoeléctrico (pH<sub>PIE</sub>) mediante medida de movilidades electroforéticas. Muchas veces se encuentran algunas diferencias entre el valor del pH de la suspensión y el pH<sub>PIE</sub>. Esto se explica porque al medir el pH de la suspensión se valoran los grupos superficiales tanto de la superficie externa como de la interna, mientras que la electroforesis valora principalmente las cargas de la superficie externa de la partícula (las diferencias son mayores en el caso de carbones microporosos). Por tanto, en el caso de la impregnación de carbones para preparar catalizadores resulta más adecuado medir el pH de la suspensión porque la situación es más aproximada a la que se encuentra cuando se usa este método de preparación [21].

## 2.3 Estudio de los catalizadores

El análisis del estado del precursor metálico tras la impregnación se ha realizado mediante un estudio EXAFS (*Extended X ray Absorption Fine Structure*). Una descripción de la base teórica de esta técnica, así como las condiciones experimentales empleadas se encuentran en el capítulo I de esta memoria.

Para determinar la dispersión de platino que tienen los catalizadores tras la etapa de reducción (H<sub>2</sub> (60 ml/min), 623 K, 12 h), se realizaron medidas de quimisorción de hidrógeno, de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión. La descripción de estas técnicas y de las condiciones experimentales utilizadas están recogidas en el capítulo I de esta memoria. En lo que se refiere al proceso de reducción de los catalizadores es necesario añadir una aclaración. En el caso de los catalizadores preparados con [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (precursor c) el tratamiento térmico (a 623 K) en flujo de hidrógeno, produce la formación de un hidruro intermedio que es móvil y conduce a una rápida aglomeración de las partículas de platino [22]. Para evitar este problema, la descomposición del complejo precursor se realizó en atmósfera de helio (60 ml/min) a 673 K, manteniendo dos horas esta temperatura; luego se bajó la temperatura a 623 K y se cambió el flujo de helio por el de hidrógeno para realizar la reducción en las condiciones habituales.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Estudio de los soportes

##### 3.1.1 Porosidad

El análisis de la porosidad de los soportes se ha realizado mediante adsorción física de gases (N<sub>2</sub> a 77 K y CO<sub>2</sub> a 273 K) y porosimetría de mercurio. En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos para el área superficial y los volúmenes de meso y microporos de los distintos soportes preparados. El procedimiento seguido para estimar la distribución de volúmenes de poros se describe en el capítulo I de esta memoria.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes.

SOPORTE	S <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
A	580	0.266	0.39
A2	730	0.272	0.36
A4	830	0.285	0.51
Ca/A2	530	0.260	0.31

Como puede observarse, el carbón original, soporte A, posee una elevada área superficial y una porosidad bien desarrollada. Para los otros soportes se encuentran volúmenes de microporos muy similares pero hay algunas diferencias en el rango de mesoporos y, por tanto, también en el área superficial. La eliminación de grupos



oxigenados superficiales mediante tratamiento térmico (preparación del soporte **A4**) produce un desarrollo adicional del volumen de mesoporos.

### 3.1.2 Oxidación superficial

Los tratamientos de oxidación crean en los materiales carbonosos una gran variedad de complejos oxigenados superficiales. Existen muchas publicaciones dedicadas al estudio y la caracterización de dichos complejos superficiales [6, 23-26]. Dependiendo del pH que tiene la suspensión acuosa del carbón que los contiene, los grupos oxigenados superficiales se clasifican como ácidos, básicos o neutros. Los grupos carboxílicos, los anhídridos y los lactónicos son grupos ácidos mientras que los fenólicos, carbonílicos, quinónicos y tipo éter son neutros o débilmente ácidos. Los grupos básicos son principalmente los de tipo pirona. Durante un tratamiento térmico los complejos oxigenados superficiales descomponen en forma de CO<sub>2</sub> y CO: el CO<sub>2</sub> procede de los grupos carboxílicos y de sus derivados como las lactonas y los anhídridos, mientras que el CO es básicamente el producto de descomposición de quinonas, hidroquinonas y fenoles [23].

En los experimentos de DTP (desorción a temperatura programada) se sigue la evolución de CO y CO<sub>2</sub>, en función de la temperatura. De estos experimentos se obtiene una interesante información sobre la cantidad, estabilidad térmica y naturaleza de los grupos oxigenados de la superficie del carbón. La aplicación de la técnica DTP a la caracterización de los soportes objeto de este estudio (**A**, **A2**, **A4** y **Ca/A2**), muestra las grandes diferencias en cuanto a química superficial que existen entre ellos [27].

En la Figura 1 se presentan los perfiles de desorción de CO y CO<sub>2</sub> obtenidos para los soportes **A2**, **A4** y **Ca/A2**. Los perfiles correspondientes al soporte **A** no se incluyen porque, debido a la baja cantidad de complejos superficiales que tiene esta muestra, no se aprecian bien en la escala usada.

En la Tabla 2 se presenta la cuantificación de los espectros de DTP, en  $\mu\text{mol/g}$  de CO y CO<sub>2</sub> desorbido. El pH de la suspensión acuosa de estos soportes también se incluye en la misma tabla.

En la Figura 1 se observa que, el tratamiento con HNO<sub>3</sub> produce una intensa oxidación en el carbón (soporte **A2**), que se manifiesta en una gran evolución de CO y CO<sub>2</sub> durante los experimentos de DTP. Como se ha señalado anteriormente, los complejos que descomponen como CO<sub>2</sub> tienen carácter ácido lo cual está de acuerdo con el bajo pH medido para el soporte **A2** (ver Tabla 2). El soporte **A**, el carbonizado original, también contiene una pequeña cantidad de complejos oxigenados que puede haberse formado por contacto con el aire durante su almacenamiento [24, 25].

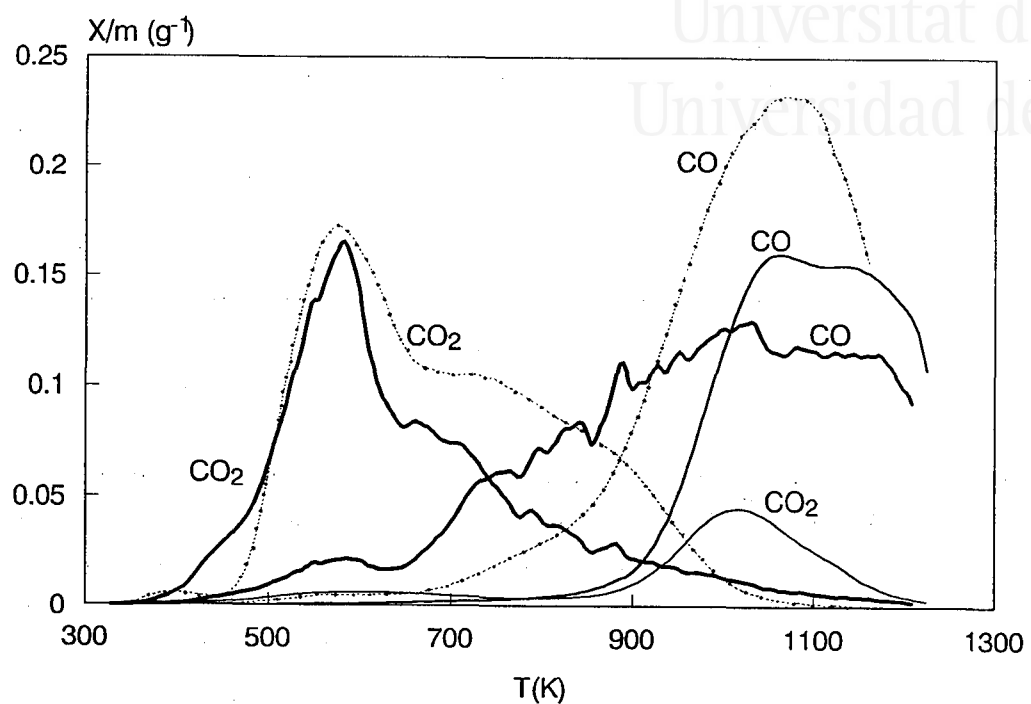


Figura 1. Espectro DTP de los soportes A2 (línea gruesa), A4 (línea fina) y Ca/A2 (línea punteada)

Tabla 2. Evolución de CO y CO<sub>2</sub> en los experimentos DTP de los soportes y pH de las suspensiones acuosas.

SOPORTE	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	pH
A	160	280	7.2
A2	1800	2800	3.3
A4	600	1600	7.2
Ca/A2	2600	2900	5.4

El perfil DTP del soporte **A4** revela la eliminación selectiva de complejos oxigenados superficiales. Como se ha comentado anteriormente para obtener el soporte **A4** a partir del **A2**, éste último se trata a 800 K en atmósfera inerte, con lo que se eliminan la mayoría de los grupos ácidos (que evolucionan como CO<sub>2</sub>) y una parte de los grupos que descomponen como CO. La eliminación de los grupos ácidos se manifiesta, como es de esperar, en un aumento del pH de la suspensión acuosa de este soporte (ver Tabla 2). La evolución de CO<sub>2</sub> a alta temperatura que se observa en el espectro DTP del soporte **A4**, sugiere que, durante el tratamiento térmico, además de la eliminación de los grupos oxigenados superficiales, se produce una transformación parcial de los mismos. Se plantea la posibilidad de que algunos grupos carboxílicos se transformen en anhídridos, que son más estables [19, 27]. La muestra **Ca/A2** es muy similar al soporte **A2** en el tipo y el grado de oxidación; sin embargo, en el espectro DTP correspondiente se observa una evolución de CO<sub>2</sub> mayor y ligeras diferencias en el perfil de evolución de este gas por encima de los 700 K (ver Figura 1). En la muestra **Ca/A2**, los iones Ca<sup>2+</sup> han sido intercambiados con iones H<sup>+</sup> de los grupos carboxílicos [19]. La ausencia de estos protones hace que el pH de la suspensión acuosa de **Ca/A2** sea más alto que el que da **A2** (ver Tabla 2). La cantidad de CO<sub>2</sub> desorbida en exceso está relacionada con el hecho de que cada átomo de calcio intercambiado completa su esfera de coordinación con moléculas de CO<sub>2</sub> [19].

Los resultados obtenidos del estudio de los soportes ponen de manifiesto las grandes diferencias en química superficial que hay entre los distintos carbones usados en este trabajo. En lo que se refiere a la textura porosa, puede considerarse que a pesar de que hay algunas diferencias entre ellos, en general poseen una textura porosa similar.

### 3.2 Estudio de los catalizadores

Los experimentos DTP de los catalizadores impregnados muestran que tanto la cantidad de complejos superficiales desorbidos como el perfil de las curvas de desorción son prácticamente idénticos a los hallados en el caso de los soportes. Esta observación supone considerar que la etapa de preparación y la propia presencia de platino, no producen una variación apreciable en la funcionalidad de los carbones. Sin embargo, se espera que debido a la gran diferencia en química superficial que hay entre los soportes, los catalizadores resultantes tengan propiedades muy distintas.

La dispersión de un catalizador soportado depende en gran medida de la distribución que alcance el precursor metálico en el soporte y del tipo y grado de interacción conseguido. Durante la impregnación, el carácter ácido o básico de los soportes y de las disoluciones de precursor, tienen una gran influencia en el modo en que las moléculas de precursor difunden por el soporte e interaccionan con él. Por analogía con lo establecido

respecto al pH del punto isoeléctrico ( $\text{pH}_{\text{PIE}}$ ) [11], tenemos que: si el pH de la disolución impregnante es mayor que el pH de la suspensión del soporte, está favorecida la adsorción de cationes; por el contrario, los aniones se adsorben más fácilmente cuando la disolución impregnante es más ácida que la suspensión del soporte. Junto con estas interacciones electrostáticas deben tenerse en cuenta la naturaleza y la cantidad de complejos oxigenados superficiales y, lo que es importante, su localización en la estructura porosa del soporte.

Este apartado está dividido en dos partes, cada una de ellas dedicada al estudio de los catalizadores preparados con uno de los dos precursores de platino que se han utilizado. El contenido de cada una de las partes es el siguiente: 1) se plantean las posibles interacciones que podrían establecerse entre las moléculas de precursor y el soporte; en relación con lo que permiten preveer los pH de la suspensión del soporte y de la disolución impregnante; 2) se presentan los resultados del análisis EXAFS realizado en los catalizadores frescos y 3) se presentan los valores medidos para la dispersión de platino en los distintos catalizadores tras la etapa de reducción. Además en cada una de las partes se añade una discusión global con el fin de interpretar y relacionar los resultados comentados en las otras tres partes.

### 3.2.1 Catalizadores preparados con $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

#### 3.2.1.1 Impregnación

El pH de la disolución acuosa de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (precursor c), con la misma concentración que la usada para impregnar los catalizadores, es 6.4. Teniendo en cuenta los valores de pH presentados en la Tabla 2, se espera que la interacción más fuerte ocurra con el soporte **A2**. En estas condiciones se favorece el intercambio iónico del catión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  con los cationes  $\text{H}^+$  de los grupos carboxílicos. Es posible pensar que esta situación puede dar lugar a una distribución atómica del precursor de platino en el soporte y por tanto, esperar una elevada dispersión de platino.

En el caso de los soportes **A** y **A4**, cuya suspensión acuosa tiene un pH más alto que el de la disolución del precursor c (ver Tabla 2), las interacciones de tipo electrostático no están favorecidas. Sin embargo, el soporte **A4** posee una cantidad considerable de grupos superficiales que descomponen como CO (los denominamos 'tipo CO'), que puede ser responsable de que la superficie del carbón adquiera carácter eléctrico negativo, lo cual causaría una interacción electrostática débil entre el catión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  y la superficie del soporte. Una situación similar se encuentra en el caso de la impregnación de la muestra **Ca/A2**. Aunque posee muchos grupos superficiales, los iones  $\text{Ca}^{2+}$  intercambiados neutralizan los complejos ácidos; por tanto, los posibles centros de anclaje para el catión  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (los grupos carboxílicos) están ocupados con calcio. En cualquier caso los

complejos de tipo CO pueden actuar del modo comentado en el caso del soporte **A4**, quizás con una mayor contribución al carácter negativo de la superficie porque el pH de la suspensión acuosa es más bajo. Además, en este caso puede considerarse también la posibilidad de que se produzca algún tipo de interacción entre el calcio intercambiado y los cationes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### 3.2.1.2 Análisis EXAFS

Los resultados del análisis EXAFS aportan una interesante información para conocer el tipo de interacción que se establece entre el precursor de platino y la superficie de los soportes.

La Figura 2 muestra la Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS (FT-EXAFS) obtenidas para el compuesto precursor,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , y para los cuatro catalizadores preparados con el mismo (muestras frescas). Los espectros se presentan sin corrección de fase, que en este caso es de unos 0.38 Å (este valor debe añadirse al que muestra el espectro FT-EXAFS para obtener la distancia correcta).

El espectro FT-EXAFS del compuesto  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (Figura 2a) contiene un pico principal a 1.7 Å que corresponde a la primera esfera de coordinación del platino, formada por átomos de nitrógeno. En el mismo rango de distancias, los espectros obtenidos para los catalizadores muestran un pico compuesto que cambia dependiendo del soporte.

Las dos contribuciones al pico compuesto tienen una intensidad similar en el caso del catalizador **c/A** (Figura 2b). En el catalizador **c/A2** (Figura 2c), predomina claramente el pico a mayor distancia, mientras que en los catalizadores **c/A4** y **c-Ca/A2** (Figuras 2d y 2e respectivamente) el pico a menor distancia es más intenso. Comparando con el compuesto de referencia (Figura 2a), la contribución al pico compuesto que aparece a menor distancia (alrededor de 1.7 Å) puede ser asignado a enlaces Pt-N. Considerando la química superficial de los soportes y la posibilidad de que se haya producido intercambio iónico, la otra contribución al pico compuesto (alrededor de los 2 Å) puede estar relacionada con la interacción Pt-O. Esta asignación parece razonable ya que dicha distancia es similar a la que se encuentra en el compuesto tetramérico  $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$  (en el que hay dos enlaces de 2 Å y otros dos de 2.16 Å) [28].

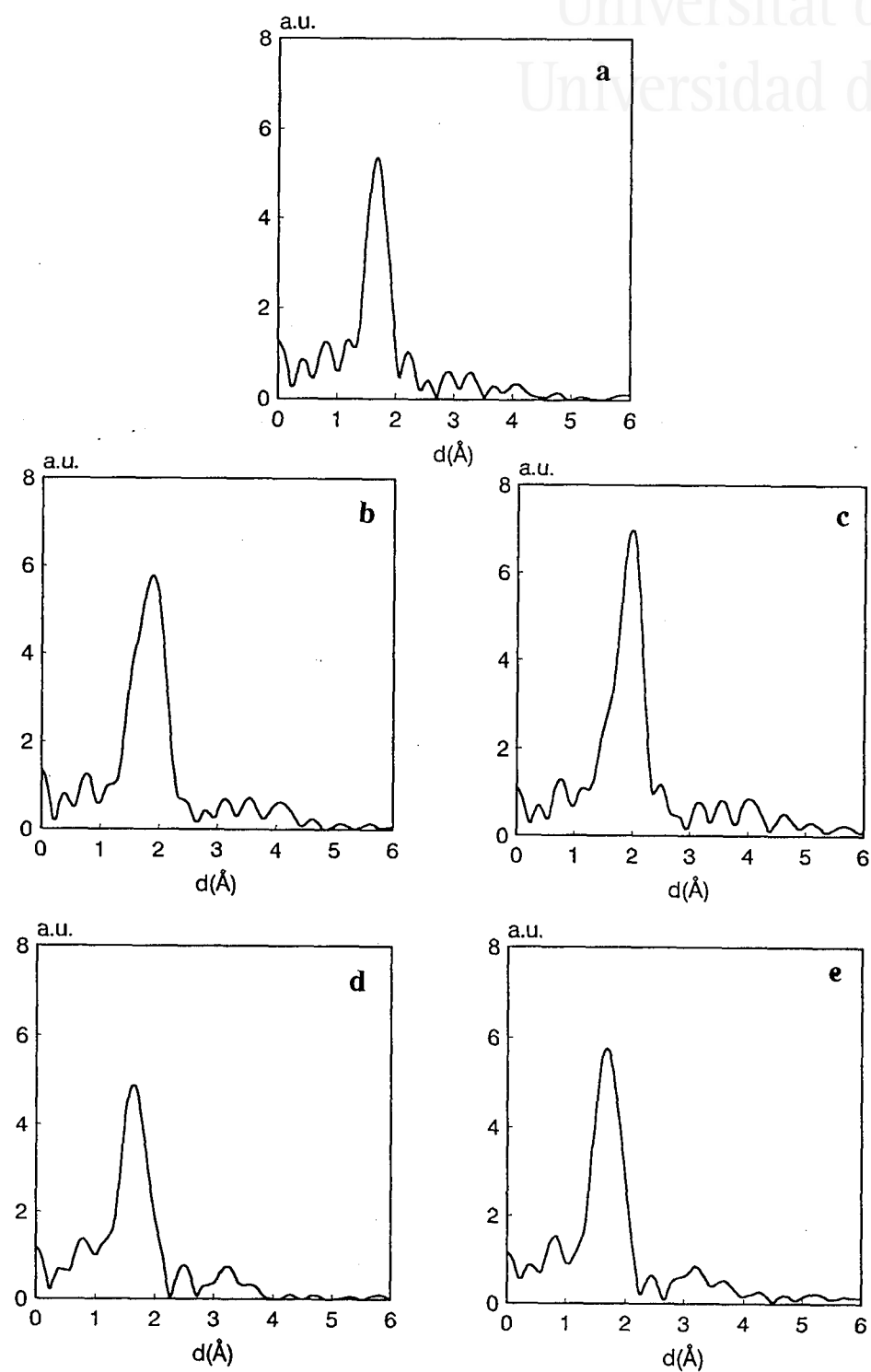


Figura 2 Espectros FT-EXAFS: a) compuesto  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ , b) c/A, c) c/A2 d) c/A4 y e) c-Ca/A2.

Puesto que no se observan más picos a distancias superiores, puede concluirse que tras la impregnación, las especies de platino presentan una distribución atómica en la superficie del carbón. La distinta intensidad de ambas contribuciones al pico compuesto dependiendo del soporte, es una evidencia del distinto grado de interacción que existe entre el precursor de platino y el soporte. Significa que el platino cambia de coordinación como consecuencia del proceso de intercambio iónico. Comparando entre sí los cuatro espectros, se encuentra que la interacción Pt-O se produce en mayor medida en el caso del soporte **A2** (catalizador **c/A2**) y que resulta en una importante disminución de la coordinación con nitrógeno que tenía el platino. En el caso del catalizador **c/A** también se observa una cierta interacción con los complejos de oxígeno, aunque en mucha menor extensión que en el caso anterior. En los catalizadores **c/A4** y **c-Ca/A2**, la baja intensidad del pico asignado a la interacción Pt-O indica que la interacción entre el precursor de platino y el soporte es débil y que la coordinación de átomos de nitrógeno del platino se mantiene.

Los resultados EXAFS muestran, de acuerdo con lo esperado, que la interacción más importante entre el precursor catiónico y la superficie del carbón ocurre con los grupos ácidos y que cuanto mayor es el carácter ácido de estos grupos, más fuerte es la interacción establecida. Por tanto, la interpretación de los resultados EXAFS, nos permite obtener información acerca de la interacción que existe entre el precursor de platino y el soporte y relacionarla con las condiciones de impregnación. Sin embargo, todavía no podemos relacionarla con la distribución que alcanza el precursor de platino y por tanto, con la dispersión de platino que se consigue tras la etapa de reducción.

### 3.2.1.3 Medidas de dispersión

#### i) Quimisorción de hidrógeno

Los valores de dispersión de platino, determinados por quimisorción de hidrógeno, se recogen en la Tabla 3. Es necesario recordar que en el caso de las muestras preparadas con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , la descomposición de este precursor de platino debe realizarse en atmósfera de He (ver capítulo I, preparación de muestras). La Tabla 3 contiene los resultados obtenidos con y sin el mencionado tratamiento en He, previo a la etapa de reducción con H<sub>2</sub> (columnas D y D\* respectivamente).

Tabla 3: Contenido en platino y dispersión de los catalizadores preparados con [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>

MUESTRA	%Pt	D	D*
c/A	0.62	0.70	0.05
c/A2	0.96	0.28	0.07
c/A4	1.05	0.40	0.03
c-Ca/A2	0.91	0.20	0.20

Como puede observarse, la reducción directa con H<sub>2</sub> resulta en una dispersión muy baja (columna D\*) en todos los casos excepto en la muestra **c-Ca/A2**. Este caso será discutido más adelante.

Los datos de la Tabla 3, columna D (reducción con tratamiento previo en helio), muestran que la dispersión de estos catalizadores varía en un rango amplio. Sin considerar la muestra **c-Ca/A2**, se encuentra una relación inversa y casi lineal entre la dispersión de platino y la cantidad de grupos oxigenados (ver también la Tabla 2). El catalizador menos disperso es el **c/A2**; en contraste, la muestra **c/A** presenta una dispersión muy elevada, teniendo la dispersión del catalizador **c/A4** un valor intermedio entre los de los otros dos casos.

Estos resultados indican que la química superficial de los soportes tiene una gran influencia en la dispersión del metal.

## ii) DRX

El análisis por difracción de rayos X de los catalizadores preparados con [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> no muestra los picos de reflexión en los planos del platino. Esto significa que el diámetro de las partículas de platino no es mayor que el límite de detección (aproximadamente 5 nm). Considerando partículas esféricas y una densidad de 65.94 átomos<sub>Pt</sub>/nm<sup>2</sup>, se obtiene la relación  $d=1.08/D$  ( $d$ =diámetro,  $D$ =dispersión) [29]. De acuerdo con esto, la dispersión calculada a partir de los datos de DRX para los catalizadores de la serie **c** es en todos los casos mayor o igual a 0.2; lo cual está de acuerdo con las medidas de quimisorción de hidrógeno.

Hay que destacar que el difractograma obtenido para la muestra **c-Ca/A2**, Figura 3, muestra unos picos que no están relacionados con el platino pero sí con el calcio.



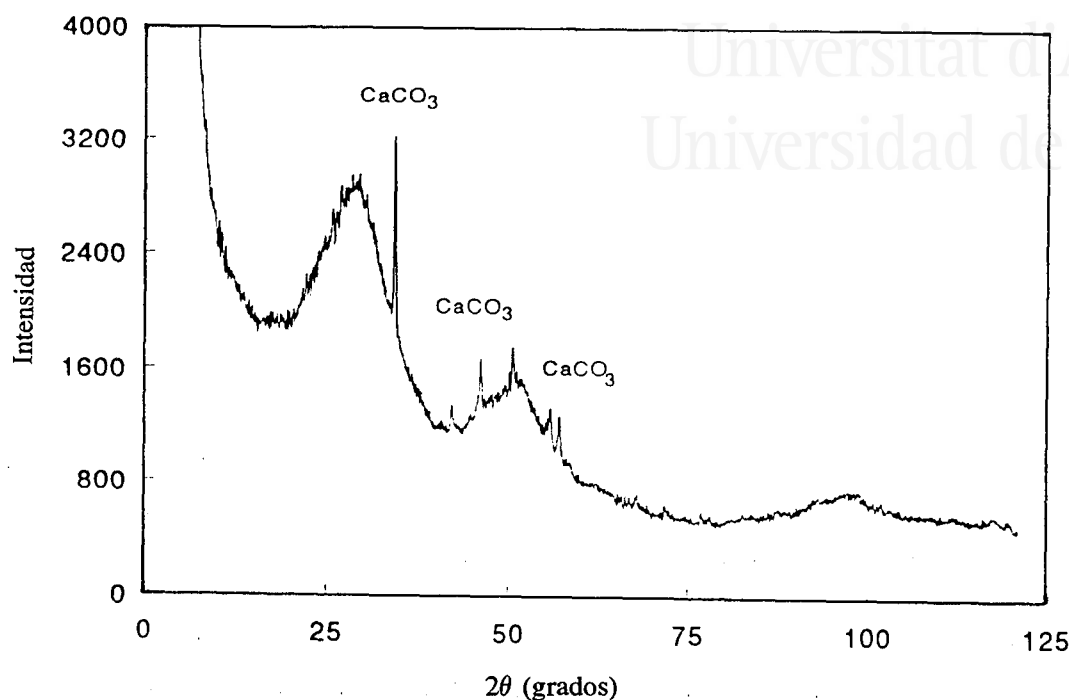


Figura 3. Difractograma correspondiente a la muestra c-Ca/A2.

Comparando con compuestos de referencia, los picos observados se atribuyen a una estructura de  $\text{CaCO}_3$ . Por otro lado, el análisis de DRX realizado en la muestra **Ca/A2** (tras un tratamiento de reducción similar) no revela la presencia de la mencionada estructura. La diferencia en el estado del calcio en estas dos muestras sugiere que la presencia de platino conduce a un cambio en la dispersión del calcio, probablemente debido a la existencia de cierta interacción entre Pt y Ca. Este resultado puede tener relación con el comportamiento especial de la muestra **c-Ca/A2** con respecto a la quimisorción de hidrógeno. Como se expuso anteriormente, el catalizador **c-Ca/A2** constituye una excepción en la serie **c** porque muestra la misma dispersión de platino con y sin el tratamiento en He que debe hacerse antes de llevar a cabo la reducción con hidrógeno.

#### 3.2.1.4 Discusión Global

Para explicar los resultados obtenidos con los catalizadores de la serie **c**, hay que considerar que la interacción con los complejos oxigenados del soporte podría impedir una adecuada difusión de las moléculas de precursor a través del grano de soporte. Esto es, si hay una gran cantidad de grupos oxigenados en la superficie externa (caso de los soportes **A2** y **A4**), estos pueden actuar como centros de anclaje, reteniendo a las moléculas de precursor con lo que se alcanza una distribución no uniforme del precursor de platino en el soporte. Sin embargo, una mala distribución no es la única razón para obtener una baja

dispersión del metal. Además, debe tenerse en cuenta que durante la etapa de reducción, el tratamiento térmico (hasta 623 K en este caso) produce la descomposición de los complejos oxigenados menos estables. Así, se favorece la movilidad del platino en la superficie del soporte y la aglomeración de las partículas. Este efecto también ha sido observado anteriormente en otros sistemas similares: catalizadores Pt/C [30] y Mo/C [12].

El soporte **A** contiene una pequeña cantidad de complejos oxigenados superficiales. Así, de acuerdo con los comentarios anteriores, la impregnación de este soporte debe ocurrir en condiciones de difusión adecuadas y por tanto el precursor de platino debería quedar bien distribuido, alcanzando la zona interna de la estructura porosa del carbón. El análisis EXAFS (parte 3.2.1.2) de la muestra c/A (Fig. 2b) revela la existencia de interacción Pt-O; es decir, parte del precursor de platino puede haberse intercambiado iónicamente con los protones de los grupos carboxílicos. Sin embargo, puesto que en la superficie externa hay una cantidad pequeña de grupos carboxílicos, en esta zona externa sólo se retiene una parte del precursor; el resto puede difundir fácilmente y alcanzar zonas más internas del soporte. De los resultados EXAFS se deduce que una gran parte del precursor metálico interacciona con los grupos carboxílicos. Esto concuerda con la idea de que estos grupos constituyen los puntos de anclaje preferente para los iones  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . El tratamiento térmico llevado a cabo para reducir el metal no afecta de manera significativa a la dispersión de platino. Este resultado apoya la propuesta localización de las moléculas de precursor dentro de la estructura porosa, puesto que en sistemas porosos la velocidad de sinterización es menor [31].

Las condiciones de la impregnación (parte 3.2.1.1) hacen esperar una fuerte adsorción de los iones  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  en el soporte **A2** gracias a un proceso de intercambio iónico en el que están involucrados los grupos superficiales de tipo carboxílico. Esta posibilidad se ve confirmada por el intenso pico correspondiente a la interacción Pt-O que se encuentra en el análisis FT-EXAFS (Figura 2c). Así, es posible pensar que aunque el precursor **c** se encuentre atómicamente distribuido (ver resultados EXAFS), no tiene una buena distribución porque en la superficie externa del soporte hay suficientes grupos carboxílicos para anclar todos los cationes  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Como consecuencia de esta mala distribución, el tratamiento de reducción conduce a una baja dispersión de platino.

Si la adsorción del precursor de platino en el soporte no está favorecida, se espera que la difusión de la especie impregnante en el soporte ocurra de manera más fácil y, sin tener en cuenta otros factores, que la distribución del precursor metálico sea mejor. Esto es lo que parece ocurrir con el soporte **A4**. Como ya se ha comentado en el apartado 3.2.1.1, durante la preparación del catalizador **c/A4** no se favorece la adsorción del precursor de platino en la superficie del soporte. Los resultados EXAFS confirman que no existe una interacción fuerte entre el precursor de platino y los grupos superficiales del

soporte (Figura 2d). Sin embargo, no puede descartarse el que exista una interacción débil puesto que el soporte contiene una gran cantidad de grupos tipo CO que confieren una polaridad negativa a la superficie. El hecho de que la dispersión del catalizador **c/A4** sea menor que la del **c/A** (ver Tabla 3) indica que, probablemente, la mencionada interacción débil dificulta el que se alcance una buena distribución del precursor de platino en el soporte. No obstante, el efecto del tratamiento térmico en la etapa de reducción también debe considerarse porque, a pesar de que la mayoría de los complejos superficiales que contiene el soporte **A4** son estables a 673 K, hay que tener en cuenta que se trata de un sistema dinámico y que puede producirse alguna transformación o reordenación de los grupos superficiales que favorecería la movilidad de las partículas de platino.

La dispersión más baja se ha encontrado para el catalizador **c-Ca/A2** y sólo en este caso la dispersión determinada con y sin el tratamiento previo en helio (Tabla 3, columnas D y D\*) tiene el mismo valor. Puesto que éste es el único catalizador de la serie **c** con una dispersión de platino relativamente elevada tras la reducción directa en H<sub>2</sub>, se deduce el calcio debe tener algún efecto en la estabilización del precursor de platino frente a la sinterización. Los resultados EXAFS muestran que en este caso no existe una interacción Pt-O importante. Este resultado, junto con el hecho de que la muestras **Ca/A2** y **c-Ca/A2** tienen una cantidad similar de calcio (2.6% y 2.4% respectivamente) nos permite descartar la posibilidad de que se hubiera producido intercambio entre los iones Ca<sup>2+</sup> y [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Puesto que el calcio intercambiado confiere un cierto carácter positivo a la superficie del soporte, la interacción con el catión de Pt(II) será de tipo repulsivo, lo que puede conducir a una mala distribución de platino. Esta puede ser la causa de la baja dispersión medida. El hecho de que el espectro EXAFS del catalizador **c-Ca/A2** sea muy similar al obtenido para el compuesto de referencia (comparar Figuras 2a y 2e), significa que la interacción del platino con los iones Ca<sup>2+</sup> no es importante. En este sentido, el que se encuentre la misma dispersión de platino con y sin el tratamiento previo en helio sugiere que el calcio actúa como una barrera que dificulta la movilidad del precursor de platino.

En resumen, cuando el precursor de platino es el compuesto [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, la distribución de platino en el soporte depende del carácter ácido y de la cantidad de grupos oxigenados superficiales en el soporte. La etapa de reducción juega un papel importante en la dispersión final de platino, debido a que durante el tratamiento térmico se produce la descomposición y transformación de los grupos superficiales, lo que facilita la movilidad del catalizador. En general, puede decirse que aunque la presencia de complejos superficiales ácidos podría conducir a una distribución atómica y a una interacción fuerte entre el precursor de platino y el soporte, a causa del tratamiento térmico necesario para la reducción, el resultado neto es una influencia negativa en la dispersión final de platino. La presencia de calcio, sin embargo parece tener un efecto estabilizador durante el tratamiento de reducción.

### 3.2.2. Catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

#### 3.2.2.1 Impregnación

La disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (precursor **a**) utilizada para impregnar los soportes tiene un pH ≈ 2.2; más bajo que el pH de las suspensiones acuosas de todos los soportes (ver Tabla 2). En estas condiciones, la adsorción de los iones PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> debería estar favorecida en todos los casos (hay que destacar que el caso del soporte **A2** es el menos favorable porque su suspensión acuosa tiene un pH muy próximo al de la disolución del precursor). Las diferencias entre los distintos catalizadores pueden surgir de la diferente cantidad y naturaleza de los grupos superficiales que poseen los soportes. Así, los soportes **A** y **A4** aunque dan el mismo pH en suspensión acuosa, tienen una química superficial muy distinta y por este motivo, las interacciones que se establecen durante la impregnación deben ser muy distintas.

Por otro lado, cuando se usa H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> como precursor de platino, el propio carbón que funciona como soporte puede actuar como sitio de anclaje para las moléculas de precursor. Es decir, durante la etapa de impregnación, el precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> es reducido en cierta extensión a Pt<sup>2+</sup> y también a Pt<sup>0</sup> por contacto con el soporte [16,17]. El número de cristalitos formados en este proceso tendrá una gran influencia en la dispersión metálica resultante. Acerca del efecto que tienen los grupos superficiales en la extensión y la eficiencia de la reducción por el soporte, los resultados encontrados en la bibliografía son contradictorios. Van Dam y col. [16] explican que la capacidad de reducción disminuye en los soportes oxidados; sin embargo Czárán y col. [17] proponen un mecanismo por el cual la presencia de grupos oxigenados superficiales favorece el proceso de reducción.

#### 3.2.2.2 Análisis EXAFS

Los espectros FT-EXAFS del compuesto H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y de los catalizadores de la serie **a** se presentan en la Figura 4.

La principal característica en el espectro FT-EXAFS del compuesto H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Figura 4a) es un pico, centrado a ≈ 2 Å (sin corrección de fase) atribuido a un enlace Pt-Cl. Este pico es más intenso que el correspondiente al enlace Pt-N en el espectro FT-EXAFS del compuesto [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (comparar las Figuras 4a y 2a). Esto se debe principalmente a que el factor de dispersión atómica es mayor en el caso de los átomos Cl. La Figura 4a muestra además un pequeño pico centrado a ≈ 4 Å que debe corresponder a la segunda esfera de coordinación del platino en este compuesto.

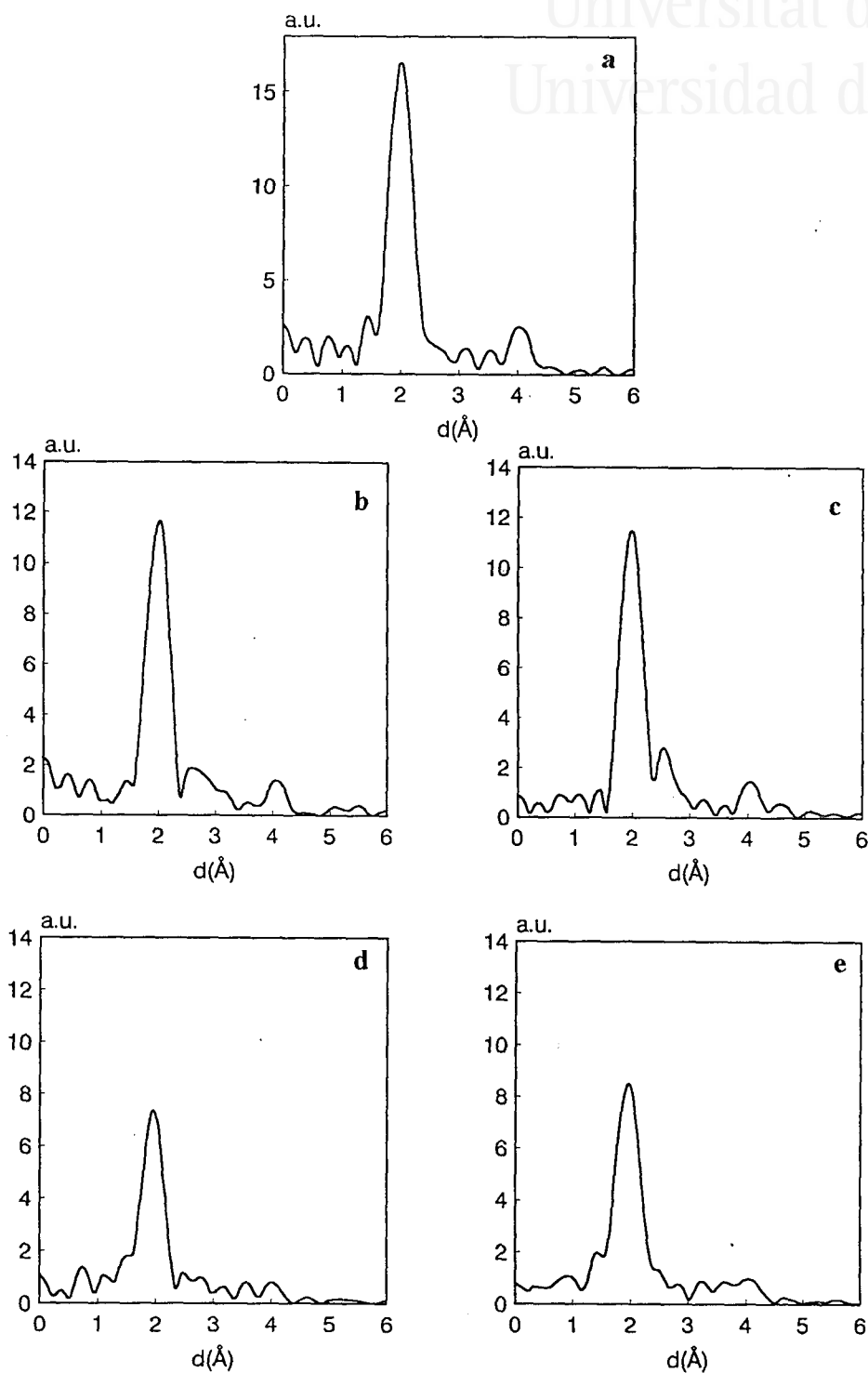


Figura 4: Espectros FT-EXAFS: a) compuesto  $H_2PtCl_6$ , b) a/A, c) a/A2, d) a/A4 y e) a-Ca/A2.

Los catalizadores de la serie **a** muestran dos tipos diferentes de espectros FT-EXAFS, que pueden relacionarse con dos tipos distintos de interacción entre el precursor de platino y el soporte. Así, con los catalizadores **a/A** y **a/A2** se encuentran algunas similitudes. En ambos casos se observan las siguientes características: i) el pico principal, centrado en  $\approx 2 \text{ \AA}$  tiene la mayor intensidad, más parecido a lo encontrado en el caso del compuesto de referencia que en los demás catalizadores; esto significa que la esfera de coordinación formada por cloro todavía existe, es decir, especies  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y/o  $\text{PtCl}_4^{2-}$  permanecen en la superficie del soporte [16], ii) se observa claramente el pico a  $\approx 4 \text{ \AA}$ , característico del compuesto de referencia, y iii) un pequeño pico (no observado en el compuesto de referencia) aparece a unos  $2.5 \text{ \AA}$ . Este pico puede ser asignado a Pt metal (la distancia medida tras la corrección de fase es un valor próximo al de la distancia Pt-Pt [32]). A partir de estos resultados se deduce que en las muestras **a/A** y **a/A2** existe una interacción débil entre el precursor de platino y los complejos oxigenados superficiales (puesto que se mantiene la estructura local del compuesto precursor) y que la reducción del precursor de platino ocurre en determinada extensión, mayor en el caso de la muestra **a/A2**. Como consecuencia de esta reducción del precursor, el número de coordinación de cloro disminuye.

En comparación, los otros dos catalizadores, **a/A4** y **a-Ca/A2**, muestran importantes diferencias. En estos casos, el pico a  $\approx 2 \text{ \AA}$  tiene una intensidad más baja que en las muestras **a/A** y **a/A2**. Esto significa que se produce un importante cambio en la esfera de coordinación del platino, probablemente de modo que una parte de los átomos de cloro son sustituidos por átomos de oxígeno de la superficie del carbón. Debe tenerse en cuenta que un enlace Pt-O también produce un pico a unos  $2 \text{ \AA}$  (sin corrección de fase) en FT-EXAFS pero con una intensidad menor que en el caso del enlace Pt-Cl debido al menor peso atómico del oxígeno. El cambio observado en la coordinación del platino, de átomos de Cl a átomos de O puede tener relación con una interacción más fuerte entre el precursor de platino y el soporte. Sin embargo, debido a la diferente química superficial de las muestras **A4** y **Ca/A2**, la naturaleza de su interacción con el precursor de platino debe ser distinta.

### 3.2.2.3 Medidas de dispersión

#### i) Quimisorción de hidrógeno

Los valores de dispersión, medida por quimisorción de hidrógeno, se presentan en la Tabla 4.

Al igual que ocurre con los catalizadores de la serie c, una gran cantidad de complejos oxigenados en la superficie del carbón tiene un efecto negativo en la dispersión de platino. Los catalizadores a/A2 y a/A4, preparados con soportes oxidados, son los menos dispersos, siendo la dispersión muy similar en ambos casos. En cambio, para el catalizador preparado con el carbonizado original, a/A, se obtiene una dispersión elevada. Es llamativo el caso del catalizador a-Ca/A2, que aún habiendo sido preparado con un soporte oxidado, presenta una dispersión elevada.

**Tabla 4.** Contenido en platino y dispersión de los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

MUESTRA	%Pt	D
a/A	0.98	0.80
a/A2	0.96	0.15
a/A4	0.92	0.20
a-Ca/A2	0.78	0.70

#### ii) DRX

Para los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, los perfiles de DRX muestran picos de difracción claros, correspondientes a los planos cristalográficos del platino. Como ejemplo, en la Figura 5 se presenta el difractograma obtenido para la muestra a-Ca/A2.

El tipo de difractograma que se muestra en la Figura 5, con algunas variaciones en la anchura e intensidad de los picos, se ha encontrado en todas las muestras de la serie a, tanto para los catalizadores con baja como con alta dispersión. Esto parece indicar que la impregnación con el precursor a produce una distribución amplia de tamaño de partículas, probablemente relacionado con la capacidad de este compuesto para ser reducido por contacto con el carbón. Este proceso produce algunos núcleos de platino metal que podrían crecer rápidamente. De este modo, una distribución amplia de tamaño de partículas podría ser una evidencia de distintas velocidades de crecimiento [16].

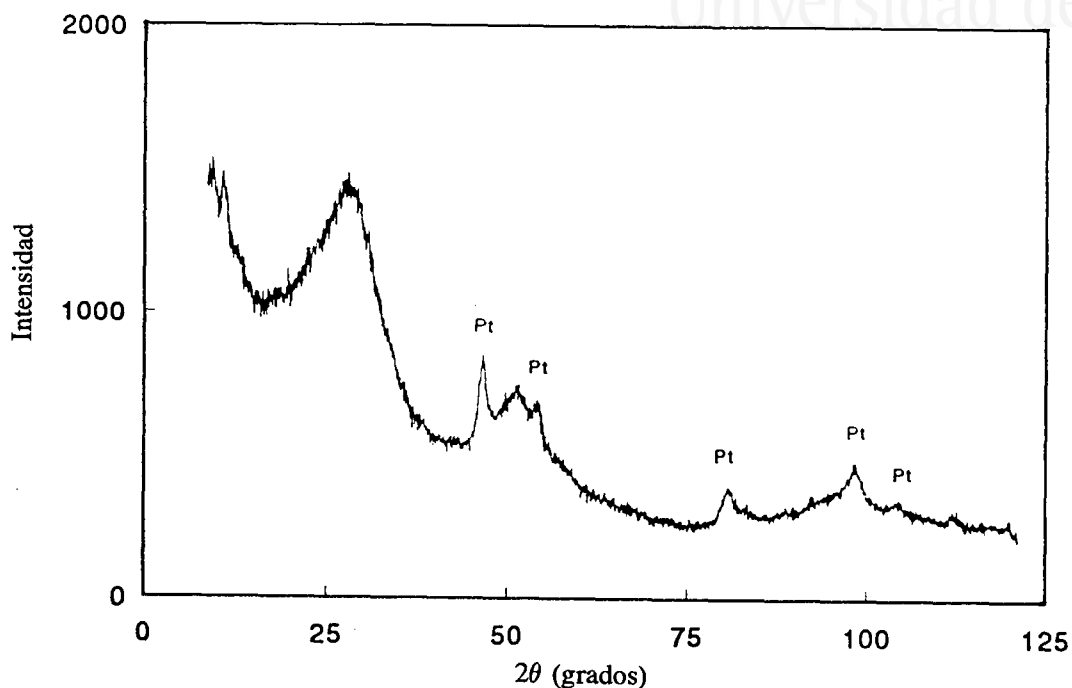


Figura 5. Difractograma de la muestra a-Ca/A2.

Para comprobar esta posible heterogeneidad en la distribución del tamaño de partícula, algunas muestras fueron analizadas por microscopía electrónica. Los resultados concuerdan con los obtenidos de la DRX. Se encontró una amplia distribución de tamaño de partícula (en contraste con la homogeneidad encontrada en el caso de los catalizadores preparados con c).

Hay que mencionar también, que en el caso del catalizador a-Ca/A2 no se encontraron picos de difracción correspondientes a especies de calcio (comparar las Figuras 5 y 3); lo que indica que el estado final del calcio en los catalizadores a-Ca/A2 y c-Ca/A2 es muy distinto. De acuerdo con los resultados EXAFS, esto constituye una evidencia de la diferente interacción establecida, tras la preparación, entre las especies de platino y el soporte carbonoso en ambos catalizadores. Estas diferencias también se reflejan en la dispersión (medida por quimisorción de hidrógeno) tan distinta que presentan estos dos catalizadores.



#### 3.2.2.4 Discusión Global

De acuerdo con los argumentos expuestos para interpretar los resultados obtenidos con los catalizadores preparados con el precursor **c**, la baja cantidad de grupos oxigenados superficiales en el soporte **A**, permite una buena difusión del precursor de platino a través del grano de soporte; así, los iones  $\text{PtCl}_6^{2-}$  pueden penetrar en la estructura porosa e interactuar, principalmente con los planos basales del carbón (interacción metal-ligando). El precursor alcanza así, una buena distribución y una localización que evita su movilidad durante el tratamiento térmico de reducción. En estas condiciones se obtiene un catalizador con la máxima dispersión.

En el caso del catalizador **a/A2**, debido a la similitud entre el pH de la suspensión acuosa del soporte y el de la disolución impregnante (3.3 y 2.2 respectivamente), es probable que, durante la impregnación, se cree una carga negativa superficial en el soporte. Las interacciones de tipo repulsivo entre la superficie del soporte y el precursor de platino impiden la penetración de éste en los poros. Esto provoca una mala distribución del precursor de platino en el soporte y, como muestran los resultados de EXAFS (Figura 4c), una falta de interacción con los complejos oxigenados. La mala distribución, junto con la movilidad de las partículas de platino, que ocurre como consecuencia de la descomposición de los grupos superficiales dan lugar a una baja dispersión.

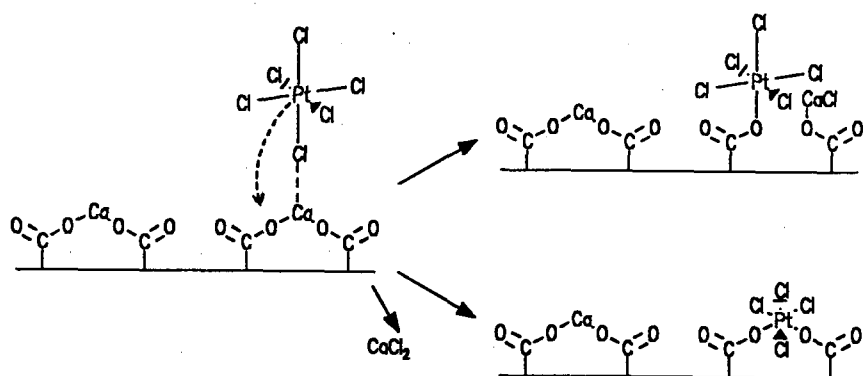
A pesar de las diferencias en la dispersión de platino, la observación en los espectros EXAFS de estados reducidos de platino en las muestras **a/A** y **a/A2** indica que en ambos casos ocurre reducción de las especies de Pt(IV) durante la etapa de impregnación. Sin embargo, puesto que hay grandes diferencias entre la química superficial de los soportes **A** y **A2**, es de suponer que la reducción ocurre de modo distinto en cada caso. Con respecto a la influencia en este proceso de la presencia de grupos superficiales, en la bibliografía se han encontrado resultados contradictorios. Hay autores que proponen que la reducción está favorecida si el carbón está oxidado [17], mientras que otros defienden que la reducción ocurre preferentemente si el carbón está libre de grupos [16]. En cualquier caso, queda claro que la reducción ocurre por interacción con los planos basales del carbón. En este proceso se forman algunos núcleos reducidos y cuando estos alcanzan un tamaño crítico, se produce un rápido crecimiento de los cristalitas (reducción autocatalítica) [16]. De acuerdo con nuestros resultados (reducción tanto en **a/A** como en **a/A2**) los grupos oxigenados superficiales no tienen un efecto significativo en el proceso. Durante la impregnación del soporte **A**, las moléculas del precursor de platino pueden contactar fácilmente con los planos basales del carbón y ser, al menos, parcialmente reducidas. Sin embargo, en el caso del soporte **A2**, la gran cantidad de complejos oxigenados superficiales constituye un impedimento para que las moléculas del precursor de platino alcancen los planos basales y probablemente, por este motivo, se formarán menos

núcleos reducidos. No obstante, debido al efecto repulsivo entre las moléculas de precursor de platino y la superficie del carbón (a causa de los grupos oxigenados superficiales) los escasos núcleos formados serán sitios preferidos de anclaje y es posible que se formen partículas más grandes en un proceso de reducción autocatalítico. Esta posibilidad concuerda con la baja dispersión encontrada para el catalizador **a/A2**.

En el caso del catalizador **a/A4** se encuentra que el pH de la disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> es mucho más bajo que el pH de la suspensión acuosa del soporte A4 (ver Tabla 2). Esta situación favorece una interacción electrostática entre las moléculas de precursor y los grupos superficiales del carbón. El soporte **A4** contiene una gran cantidad de grupos oxigenados superficiales: la mayoría de ellos son de tipo CO pero también hay una cantidad importante de los que descomponen como CO<sub>2</sub> a altas temperaturas (ver Tabla 2 y Figura 1) [26]. Para tratar de determinar en qué grupos se produce el anclaje, comparamos con el catalizador **a/A**. Al igual que ocurre con el soporte **A4**, en este caso las condiciones de impregnación favorecen la atracción electrostática entre las moléculas de precursor y el soporte. Los resultados EXAFS indican que no ha habido un cambio significativo en la coordinación de platino, lo que significa que no se ha producido el anclaje en los grupos de tipo CO. Puesto que en **a/A4**, los resultados EXAFS sí muestran la existencia de interacción Pt-O y los grupos de tipo CO han sido excluidos como sitios de anclaje, se propone que en esta muestra, la interacción del precursor de platino con el soporte se produce con los complejos tipo CO<sub>2</sub> de alta temperatura. Comparando con el soporte **A**, que contiene algunos grupos tipo CO y tipo CO<sub>2</sub> de baja temperatura, pero presenta la mejor distribución del precursor de platino y el menor cambio en la esfera de coordinación del platino tras la impregnación (ver Figura 4b), es posible suponer que estos grupos no funcionan como sitios de anclaje. A partir de estos resultados se sugiere que los grupos de CO<sub>2</sub> de alta temperatura encontrados en el soporte **A4** [27] son los responsables de la fuerte interacción, mostrada en los espectros EXAFS, que se establece entre el precursor y el soporte. Esta fuerte interacción con los grupos oxigenados superficiales significa que las moléculas del precursor de platino son retenidas en la superficie externa del soporte, lo cual conduce a una mala distribución del precursor de platino y a una baja dispersión de platino tras la etapa de reducción.

La dispersión del catalizador **a-Ca/A2** constituye una excepción a las explicaciones anteriores. La muestra **Ca/A2** está preparada con un soporte altamente oxidado, además, el pH de su suspensión acuosa, con respecto al de la disolución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, favorece la adsorción de aniones. Por tanto, se espera que el precursor de platino quede anclado en la zona más externa del soporte, lo que significa una mala distribución de la fase activa, que conducirá, tras el tratamiento de reducción, a una baja dispersión. Sin embargo, se obtiene una dispersión elevada. Parece que en este caso la presencia de calcio es responsable de este comportamiento. El perfil FT-EXAFS encontrado para el catalizador **a-Ca/A2** muestra que

el pico a 2 Å tiene una baja intensidad; es decir, se produce una fuerte interacción entre el soporte y el precursor de platino, que da lugar a una importante disminución de la cantidad de cloro en la esfera de coordinación del platino. Para interpretar estos resultados se plantea la posibilidad de que se produzca una interacción entre los átomos de cloro del ión  $\text{PtCl}_6^{2-}$  y los iones  $\text{Ca}^{2+}$ , que podría favorecer un intercambio del Pt(IV) (en el ión  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) con los iones de calcio que están unidos a los grupos carboxilato. El siguiente esquema representa este posible intercambio:



En relación con esto, es interesante observar el parecido que hay entre el espectro FT-EXAFS de la muestra **a-Ca/A2** (Figura 4d) y el de la muestra **c/A2** (Figura 2c) en la cual existen enlaces Pt-O debido a un proceso de intercambio iónico con los protones de los grupos carboxílicos. Por tanto, el estado final de la muestra **a-Ca/A2** tras la impregnación podría consistir en iones de platino interaccionando con grupos carboxilato y rodeado por una gran cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , también unidos a grupos carboxilato. Hay que tener presente que las cantidades de Pt y de Ca que contiene la muestra son  $\approx 40 \mu\text{mol/g}$  y  $\approx 500 \mu\text{mol/g}$  respectivamente. Si consideramos que ocurre un anclaje de los iones Pt(IV) del modo que se ha comentado anteriormente, es decir, en los complejos carboxilato por medio de un intercambio iónico con  $\text{Ca}^{2+}$ , entonces la localización del platino entre estructuras de calcio, podría evitar la sinterización durante la etapa de reducción. Esta es la misma idea anteriormente expuesta para la muestra **c-Ca/A2**. De entre las dos posibilidades mostradas en el esquema anterior la segunda parece más probable puesto que se ha observado pérdida de calcio en el catalizador **a-Ca/A2** con respecto a las muestras **Ca/A2** y **c-Ca/A2**. El contenido en calcio de las muestras **Ca/A2** and **c-Ca/A2** es muy próximo, 2.6% y 2.4%

respectivamente, mientras que el de la muestra **a-Ca/A2** es más bajo, 2.0% (la pérdida de un 0.5% de calcio es suficiente para justificar el intercambio de todo el platino que contiene esta muestra). Puesto que no se ha observado intercambio de platino en la muestra **c-Ca/A2** (ver Figura 2d) se supone que la interacción entre el calcio y el cloro determina esta posibilidad.

Finalmente, debe destacarse el efecto tan distinto que tiene la presencia de calcio en el soporte, dependiendo de la naturaleza del precursor usado. Como se ha expuesto anteriormente, para el catalizador **a-Ca/A2**, en los experimentos de DRX no se han encontrado picos de difracción correspondientes a especies de calcio lo que significa que el estado final del calcio en el catalizador **a-Ca/A2** es muy distinto del que se encuentra en el caso de **c-Ca/A2**. Por otro lado, los resultados EXAFS muestran que la interacción que se establece entre las especies de platino y el soporte, tras la etapa de preparación, es muy distinta en estos dos catalizadores. Además, con respecto a estas diferencias, los catalizadores **c-Ca/A2** y **a-Ca/A2** tienen una dispersión de platino (medida por quimisorción de hidrógeno) muy distinta.

#### 4. CONCLUSIONES

La distribución del precursor de platino en los soportes carbonosos que se estudian y la interacción precursor metálico-soporte que se establece, dependen en gran medida de la química superficial del soporte. Esto es, de la cantidad y naturaleza de los grupos oxigenados superficiales y de la presencia de calcio iónicamente intercambiado.

En general, una gran cantidad de complejos oxigenados superficiales da lugar a una mala distribución del precursor de platino. Este es el resultado de, bien el anclaje preferente del precursor de platino en estos complejos, o bien de una interacción electrostática repulsiva. Ambos casos dificultan la penetración del precursor de platino en la estructura porosa de los soportes. Sin embargo, esta situación no es contraria a la obtención de una dispersión elevada puesto que teniendo en cuenta la pequeña cantidad de platino depositado en el soporte, este podría encontrarse atómicamente distribuido. El tratamiento térmico de reducción tiene una influencia determinante en la dispersión de platino puesto que dicho tratamiento conduce a la descomposición y, en cierto modo, redistribución de los grupos oxigenados superficiales, lo que produce la movilidad y, en consecuencia, la aglomeración de las partículas de platino. Si el precursor de platino puede alcanzar el interior de la estructura porosa, el tratamiento térmico no produce aglomeración de las partículas. El calcio intercambiado también juega un papel en este sentido, es decir, al parecer tiene un efecto estabilizador del precursor de platino. Se ha sugerido que el calcio, o las especies formadas tras los distintos tratamientos, actúan como una barrera que impide la movilidad de las partículas durante el tratamiento de reducción.

En cualquier caso, el precursor de platino utilizado tiene un efecto decisivo en las propiedades del catalizador resultante debido a la diferente interacción que se establece con el soporte. El precursor catiónico, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, es anclado en el soporte principalmente mediante un mecanismo de intercambio iónico en el cual los grupos de tipo ácido juegan un papel importante. La interacción del precursor aniónico, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, con el soporte es más compleja, estando muy influida por la naturaleza de los grupos oxigenados superficiales y por la presencia de calcio. Todos estos factores también determinan la extensión de la reducción del compuesto H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> por los soportes.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs y G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalysts IV*, Elsevier, Amsterdam (1987).
2. K. Fogar en *Catalysis (Science and Technology)* Vol. 6, Springer Verlag Heidelberg, p. 280, New York, Tokio (1984).
3. M. Komiyama, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **27**, 341 (1985).
4. W. D. Mross, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **18**, 123 (1978).
5. D.L. Trimm en *Catalysis (A Specialist Periodical Report)*, Vol. 4, 210 (1981).
6. B.R. Puri en *Chemistry and Physics of Carbon* Vol. 6 p. 191(P.L. Walker Jr. Ed.) Marcel Dekker, INC (1970).
7. C. Ishizaki y I. Martí, *Carbon* **19**, 409 (1981).
8. G.C. Stevens y T. Edmonds en *Preparation of Catalysts II*, editado por G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange y B. Delmon, Elsevier, Amsterdam, p. 507 (1979).
9. P. Albers, K. Deller, B.M. Despeyroux, A. Schäfer y K. Seibold, *J. Catal.* **133**, 467 (1992).
10. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemna y L.R. Radovic, *Carbon* **30**, 797 (1992).
11. M.O. Corapcioglu y C.P. Huang, *Carbon* **25**, 596 (1987).
12. J.M. Solar, F.J. Derbyshire, V.H.J. de Beer y L.R. Radovic, *J. Catal.* **129**, 330 (1991).
13. K.T. Kim, J.S. Chung, K.H. Lee, Y.G. Kim y J.Y. Sung, *Carbon* **30**, 467 (1992).
14. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **115**, 98 (1989).
15. J.S. Noh y J.A. Schwarz, *Carbon* **28**, 675 (1990).
16. H.E. Van Dam y H. Van Bekkun, *J. Catal.* **131**, 335 (1991).
17. E. Czárán, J. Finster y H. Schnabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 175 (1978).
18. F. Coloma Pascual, A. Sepúlveda Escribano, J.L. G. Fierro y F. Rodríguez Reinoso, *Langmuir* **10**, 750 (1994).
19. A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós, J.P. Joly

- y H. Charcosset; *Energy & Fuels* **4**, 467 (1990).
20. Laboratory Tests Methods for Active Carbons. Sutcliffe Speakman Carbons Ltd.
  21. J.M. Solar, C.A. Leon y Leon, K. Osseo-Asare y L.R. Radovic, *Carbon* **28**, 369 (1990).
  22. R.A. Dalla Betta y M. Boudart, *Proc. 5th International Congress on Catalysis* (J. Hightower, Ed.) Vol. 1, p. 1329. North Holland, Amsterdam (1973).
  23. H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck y R. Sappok, *Angew. Chem.* **3**, 669 (1964).
  24. H.P. Boehm, *High Temperatures-High Pressures*, **22** (1990).
  25. Y. Otake, Ph D Thesis, The Pennsylvania State University (1986).
  26. E. Papirer, S. Li y J.B. Donnet, *Carbon* **25**, 243 (1987).
  27. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993).
  28. A. F. Wells, "*Structural Inorganic Chemistry*". Oxford University Press (1978).
  29. J.E. Benson y M. Boudart. *J. Catal.* **4**, 704 (1965).
  30. D.J. Suh, T.J. Park y S.K. Ihn, *Carbon* **31**, 227 (1993).
  31. E. Ruckenstein in "*Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion*" (S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker y E. Ruckenstein Eds.) Van Nostrand Reinhold Catalysis Series; Van Nostrand Reinhold: New York (1987).
  32. D. Bazin, H. Dexpert y P. Lagarde, *Topics in Current Chemistry* **145**, 70 (1988).

## VI. ESTUDIO XAFS DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE EN CATALIZADORES Pt/C REDUCIDOS

### 1. INTRODUCCIÓN

La interacción metal-soporte en catalizadores soportados depende en gran medida de la naturaleza del sistema y de las condiciones de preparación; siendo la etapa de reducción determinante de las características del catalizador resultante. El tratamiento térmico que, normalmente, constituye la etapa de reducción, produce una modificación superficial que puede dar lugar a sinterización de las partículas y alterar la interacción con el soporte.

En un estudio anterior [1] con catalizadores Pt/carbón y Pt-Ca/carbón se ha analizado el efecto del tipo de soporte y de precursor utilizado y de las condiciones de preparación en la interacción que se establece entre el precursor de platino y el soporte. El presente capítulo supone, en cierto modo, una continuación de dicho trabajo puesto que ahora se analiza la interacción metal-soporte tras la etapa de reducción. El estudio realizado se centra principalmente en la aplicación de la técnica XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) y la discusión de los resultados obtenidos en base a los valores de dispersión de platino estimados por quimisorción de hidrógeno.

La técnica XAFS es especialmente interesante en este tipo de estudios porque proporciona una valiosa información acerca de dos aspectos básicos: el entorno del átomo seleccionado (Pt en nuestro caso) y el estado electrónico del mismo. Una descripción detallada de esta técnica y de sus aplicaciones puede encontrarse en la bibliografía [2-5]. Brevemente cabe señalar que, en general, un espectro XAFS se divide en dos zonas: i) XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) que constituye la zona de energía próxima al salto de absorción. La intensidad del pico, correspondiente a dicho salto, está relacionada con el número de estados desocupados en los orbitales externos. Así, una mayor intensidad del pico implica una deficiencia electrónica en el átomo de platino, que puede relacionarse con el estado de oxidación o con la interacción con otros átomos. ii) EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), que se crea por interferencia entre la función de onda de los electrones procedentes del átomo seleccionado y la de los mismos electrones tras interactuar con los átomos del entorno. Mediante la transformación, por Transformada de Fourier, de la función de interferencia en una función de distribución radial, puede obtenerse información sobre el entorno del átomo seleccionado (tipo de vecino, distancia de enlace, número de coordinación...).

En general, se considera que la zona XANES se extiende hasta unos 30 eV por encima de la energía correspondiente al salto de absorción. Sin embargo, en esta zona ya comienzan a solaparse los efectos de la esfera de coordinación. Por tanto, hay que tener en cuenta que las oscilaciones que se observan tras el salto de absorción están relacionadas con la estructura que hay alrededor del átomo que absorbe. Cuanto más definidas son las ondulaciones, mayor es el grado de cristalinidad [6].

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de las muestras

Las muestras que se estudian en este capítulo se han utilizado en otros trabajos y por tanto su preparación ya ha sido descrita anteriormente [1, 7]; además, se explica con detalle en el capítulo I de esta memoria. De forma breve, tenemos que se han utilizado los siguientes soportes con distinta química superficial: **A**, que es el carbonizado (a 1273 K) de una resina del polímero de fenolformaldehído; **A2**, preparado a partir de **A** por oxidación con HNO<sub>3</sub> (15M); **A4** y **A5**, preparados a partir de **A2** por tratamiento térmico en atmósfera inerte a 800 K y 1523 K respectivamente. A partir del soporte **A2** se ha preparado además la muestra **Ca/A2** por intercambio iónico de Ca<sup>2+</sup> en una disolución saturada del acetato correspondiente. El grado de oxidación superficial de estos soportes se analizó mediante experimentos de DTP, para estudiar y cuantificar la evolución de CO y de CO<sub>2</sub> [7], y por determinación del pH que producen en suspensión acuosa [1]. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Tanto la muestra **Ca/A2** como los soportes **A**, **A2**, **A4** y **A5** se impregnaron (en exceso de disolución) [1, 7] con las disoluciones acuosas de dos precursores de platino distintos: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (precursor **a**) y [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (precursor **c**). El contenido en platino de los catalizadores se recoge en la Tabla 2. Como se puede observar, en todos los casos, es próximo al 1%.

Tabla 1. Evolución de CO y de CO<sub>2</sub> en experimentos de DTP y pH de la suspensión acuosa.

SOPORTE	CO <sub>2</sub> (μmol/g)	CO (μmol/g)	pH
A	160	280	7.2
A2	1800	2800	3.3
A4	600	2000	7.2
A5	80	100	6.9
Ca/A2	2600	2900	5.4



Tabla 2. Contenido en platino y dispersión de los catalizadores preparados.

Catalizadores a*	%Pt	D	Catalizadores c*	%Pt	D
a/A	0.98	0.80	c/A	0.62	0.70
a/A2	0.96	0.15	c/A2	0.96	0.28
a/A4	0.92	0.20	c/A4	1.05	0.40
a/A5	0.92	0.42	c/A5	0.79	0.75
a-Ca/A2	0.78	0.70	c-Ca/A2	0.91	0.20

\* a=ácido hexacloroplatínico c=cloruro de tetraamín platino (II).

La reducción de los catalizadores se llevó a cabo a 623 K en flujo de hidrógeno (60 ml/min) durante 12.h. En el caso de los catalizadores preparados con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  hay que evitar la descomposición del compuesto en atmósfera de hidrógeno porque en estas condiciones se produce la formación de un hidruro móvil [8] que provoca la aglomeración de las partículas. Por este motivo, antes del tratamiento en hidrógeno se realiza un tratamiento en He a 673 K durante 2 h.

Tras el tratamiento de reducción y, para evitar el contacto con el aire, los catalizadores se envasaron a vacío en una cámara de atmósfera inerte. De este modo se trasladaron al lugar donde se realizaron los experimentos de XAFS.

## 2.2 Medida de la dispersión de platino por quimisorción de hidrógeno

La dispersión de platino se estimó por quimisorción de hidrógeno de acuerdo con el siguiente procedimiento [1, 7]: i) reducción *in situ* de los catalizadores en las condiciones arriba descritas, ii) desgasificación en vacío a 573 K durante una hora y enfriamiento hasta la temperatura de quimisorción (298 K); iii) dosificación de hidrógeno. Las isothermas de adsorción son lineales en el rango de presiones empleado (50-250 Torr) y la monocapa de hidrógeno quimisorbido se calculó por extrapolación de la isoterma a presión cero. Las medidas se llevaron a cabo en un aparato volumétrico convencional. La Tabla 2 contiene los valores de dispersión de platino obtenidos.

### 2.3 Experimentos XAFS

Los experimentos de absorción de rayos X presentados en este trabajo fueron realizados en la estación BL-7C del Photon Factory en el National Laboratory for High Energy Physics (KEK-PF) de Tsukuba (Japón). Se utilizó un doble cristal de Si(111) para monocromatizar la radiación de rayos X (2.5 GeV). Los espectros de absorción fueron registrados en el modo de transmisión, a temperatura ambiente, con fotones de energía variando entre 11.300 y 12.700 eV, que es el rango de energía correspondiente a la absorción en Pt L<sub>III</sub>. Las muestras para estos experimentos se prepararon presionando una mezcla del catalizador (aproximadamente un gramo) con polietileno en una relación 2/1. Las pastillas obtenidas se sellaron con una película de polietileno para evitar el contacto con el aire durante el manejo.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interpretación de los resultados obtenidos requiere la comparación con espectros de referencia. La referencia correspondiente al platino metal suele realizarse con una lámina de platino o platino en polvo. Sin embargo, al parecer, este método introduce errores debido al espesor de la muestra [9]; por este motivo, Meitzner y col. [10] proponen el uso, como referencia, de una muestra consistente en un catalizador soportado, similar a los que se investigan, pero con un tamaño de partícula superior a los 5 nm. Se considera que las partículas de este tamaño tienen propiedades similares a las del metal pero se evita el problema del espesor.

En el sistema que se estudia en este trabajo, los catalizadores a/A2 y c/A2 (de acuerdo con los datos de dispersión (Tabla 2)) tienen partículas metálicas de tamaño próximo a los 5 nm; además se ha comprobado que éstas tienen las características del platino metal comparando el espectro FT-EXAFS que producen (Figura 1) con el correspondiente a una lámina de platino (Figura 2a) [11]. Así pues, estas dos muestras se emplearán como referencia. En la Figura 2b se presenta el espectro FT-EXAFS de otra referencia importante como es el compuesto PtO<sub>2</sub>.

El contenido de este apartado se divide en dos partes, cada una de ellas dedicada al análisis de las muestras preparadas con un precursor de platino distinto. En cada una de las partes se estudiará el efecto del soporte en la interacción que existe entre éste y las partículas de platino y en la estructura que adquieren dichas partículas.

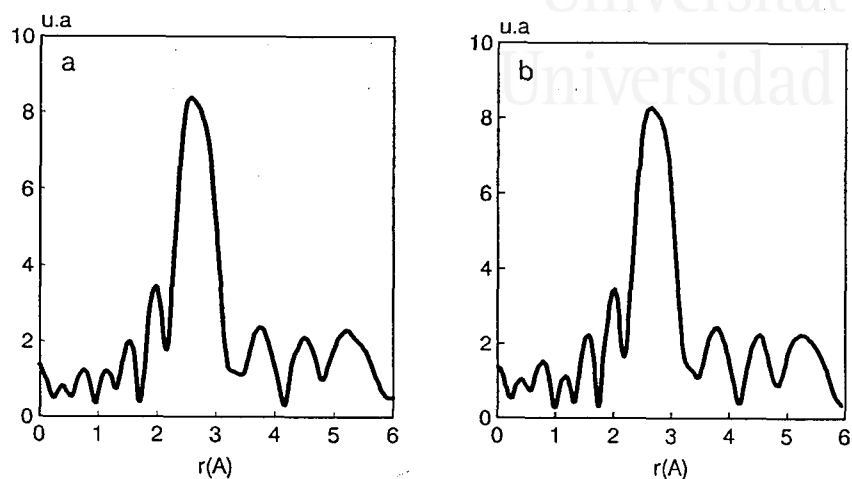


Figura 1. Espectros FT-EXAFS: a) de la muestra a/A2 y b) de la muestra c/A2.

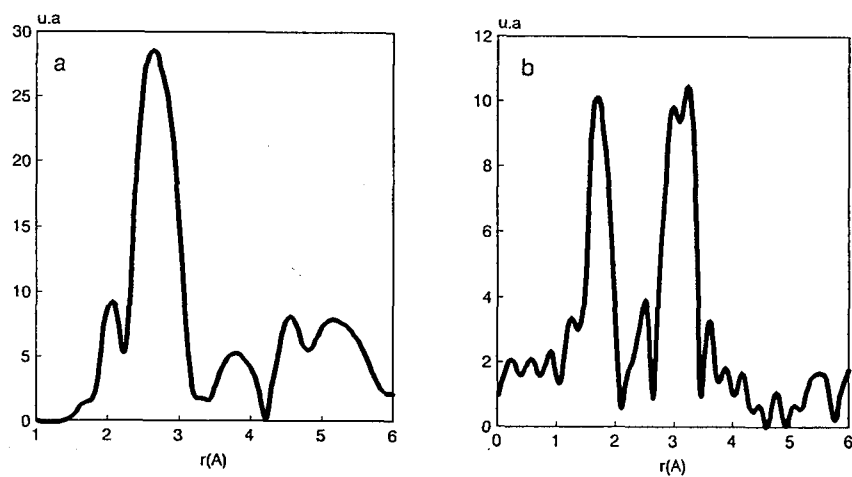


Figura 2. Espectros FT-EXAFS: a) de una lámina de platino y b) del óxido de platino (PtO<sub>2</sub>).

### 3.1 Catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

En la Figura 3 se representa la superposición de la zona XANES de los experimentos de absorción de rayos X realizados en los distintos catalizadores. Se observa que las intensidades del pico de absorción son, en todos los casos salvo en el catalizador a/A4, claramente mayores que en la referencia (muestra a/A2). Esta diferencia de intensidad significa, de acuerdo con los argumentos expuestos en la introducción, que en los catalizadores que se estudian, el platino tiene una cierta deficiencia electrónica.

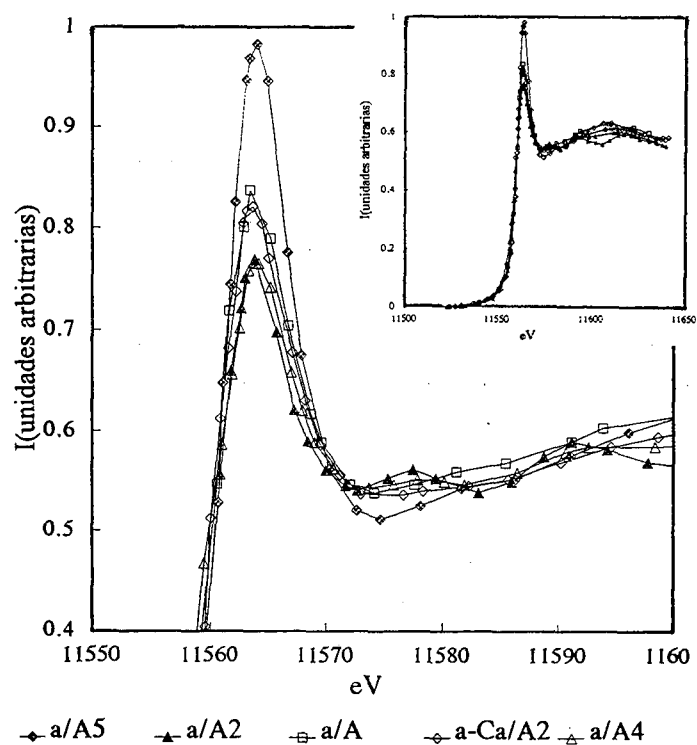


Figura 3. Superposición de XANES en catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

Se observa que la diferencia en la resonancia de la muestra a/A4 respecto de la referencia es muy pequeña (Figura 3). Esto indica que en esta muestra las partículas de platino tienen características muy similares a las del metal, lo cual se puede relacionar con un tamaño considerable de las partículas (alrededor de 5 nm) y una baja interacción con el soporte. En concordancia con estos resultados, la muestra a/A4 tiene una dispersión de platino (determinada por quimisorción de hidrógeno) baja: 0.20 (Tabla 2), que considerando partículas esféricas corresponde a un tamaño de unos 5.4 nm.

En el caso de la muestra **a/A** sí se detecta una diferencia importante en la intensidad del pico de absorción (Figura 3); es decir, las partículas de platino en esta muestra presentan una clara deficiencia electrónica. Este hecho puede interpretarse considerando que existe una mayor interacción con el soporte, probablemente debido a que, como indican las medidas de quimisorción de hidrógeno (Tabla 2) en esta muestra el platino está muy disperso (un mayor número de partículas, pequeñas, implica un mayor contacto con el soporte). Un efecto similar, pero en mayor extensión, se observa en la muestra **a/A5**, en la que sin embargo, la dispersión de platino es menor (Tabla 2). Esta aparente contradicción se comentará más adelante.

El platino en la muestra **a-Ca/A2** presenta una deficiencia electrónica similar a la observada en el caso de la muestra **a/A**; pero, en este caso además de ser debida a contacto con el soporte puede originarse por algún tipo de interacción Pt-Ca.

Por otro lado, en la Figura 3 se observa que, en todos los casos, la zona XANES posterior al salto de absorción prácticamente no presenta oscilaciones comparado con la referencia. Puesto que las oscilaciones se relacionan con la cristalinidad de la muestra [6], el resultado obtenido es esperable para las muestras más dispersas, puesto que en las partículas pequeñas el orden cristalino es menor. Sin embargo, en la muestra **a/A4**, según las medidas de quimisorción de hidrógeno, las partículas de platino tienen un tamaño superior a los 5 nm (similar a la muestra de referencia) y aun así no se detectan oscilaciones claras. Esto significa que aunque la muestra **a/A4** tiene partículas de platino relativamente grandes, su cristalinidad es menor que la de la muestra referencia.

Los espectros FT-EXAFS obtenidos para los diferentes catalizadores se presentan en la Figura 4.

En general, los espectros presentan básicamente las siguientes características: a) Oscilaciones en el rango comprendido entre 1 y 2 Å. De acuerdo con datos hallados en la bibliografía [12] y teniendo en cuenta que las muestras estudiadas son catalizadores soportados en carbones que contienen una cierta proporción de grupos superficiales oxigenados, los picos encontrados en esta zona pueden deberse a enlaces Pt-C y/o Pt-O. b) Un pico centrado a unos 2.6 Å que, comparado con la referencia (Figuras 1 y 2a), se atribuye a platino metal. Como se observa, la intensidad relativa de los distintos picos varía con el tipo de muestra. En el caso de la muestra **a-Ca/A2** aparece además un pico a unos 2.2 Å que debe tener relación con la presencia de calcio.

El hecho de que en los espectros EXAFS obtenidos para los catalizadores no aparezca la estructura correspondiente al PtO<sub>2</sub> (Figura 2b), nos permite descartar la existencia de platino oxidado.

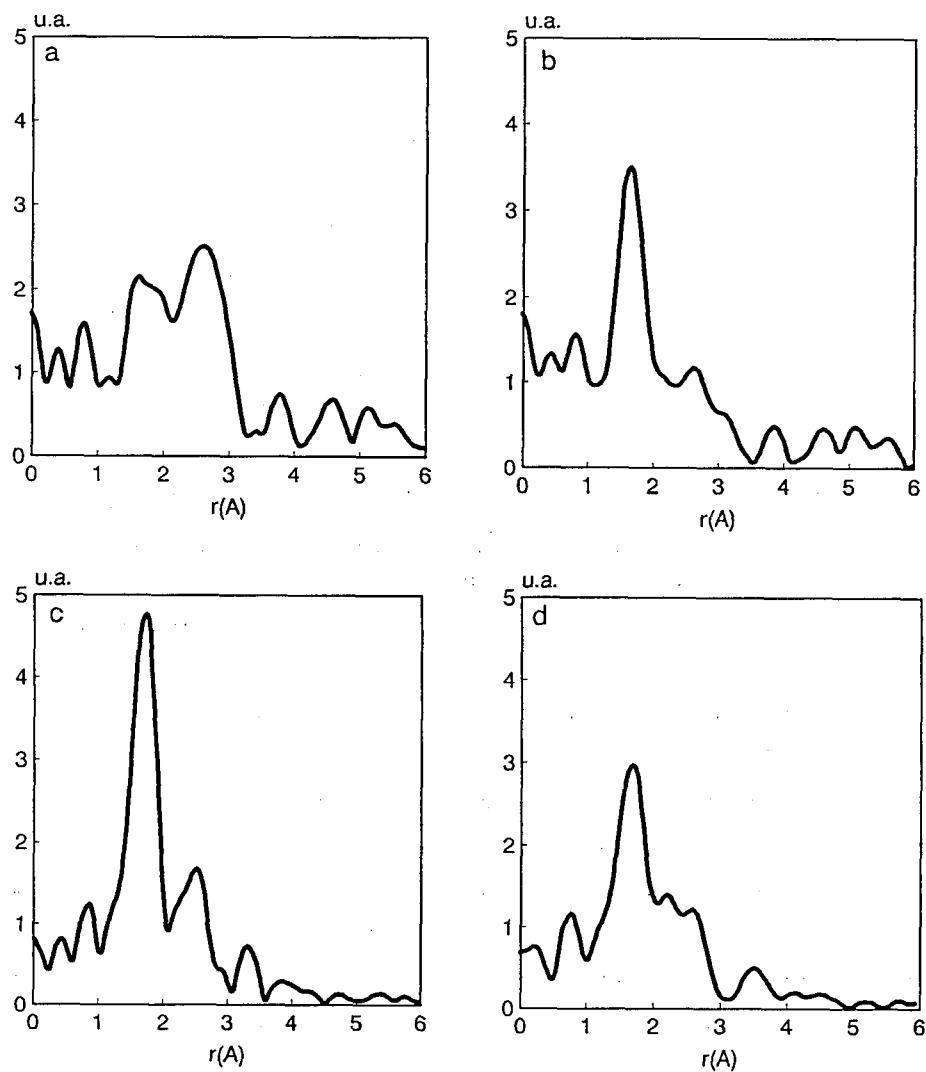


Figura 4. Espectro FT-EXAFS de los catalizadores: a) a/A4, b) a/A, c) a/A5 y d) a-Ca/A2.

A continuación se analiza, con detalle, el espectro correspondiente a cada una de las muestras.

En el espectro FT-EXAFS obtenido para la muestra **a/A4** (Figura 4a) se observa claramente la estructura correspondiente al platino metal: un pico intenso centrado en 2.6 Å y otras oscilaciones características de largo rango entre 3.5 y 6 Å (comparar con Figuras 1 y 2a). Los picos que se observan entre 1 y 2 Å deben corresponder a interacción con átomos del soporte. Puede tratarse de enlaces Pt-C y/o Pt-O (O de los grupos superficiales oxigenados). Es importante destacar que aunque la muestra **a/A4** presenta una dispersión de platino baja ( $D=0.2$ , que equivale a un tamaño de partícula de unos 5 nm) el espectro FT-EXAFS que produce es muy distinto del correspondiente a las muestras **a/A2** y **c/A2**. Es decir, y de acuerdo con el análisis de la zona XANES, las partículas que se forman en este catalizador pueden ser relativamente grandes pero con una cristalinidad menor que la de la muestra referencia. Esta alteración en la cristalinidad puede deberse a la interacción con el soporte (bien con los planos basales o bien por medio de los grupos superficiales oxigenados).

En los catalizadores **a/A** y **a/A5**, preparados con soportes que contienen muy pocos grupos superficiales (ver Tabla 1), los espectros FT-EXAFS correspondientes (Figuras 4b y 4c) muestran que la intensidad del pico centrado en 2.6 Å (enlace Pt-Pt) es menor que en la muestra **a/A4** (Figura 4a). Esto indica que el número de coordinación por átomos de platino es más bajo.

En el caso de la muestra **a/A** una baja coordinación puede atribuirse a la existencia de partículas de platino muy pequeñas, en concordancia con la elevada dispersión medida por quimisorción de hidrógeno. El pico que se observa, para esta misma muestra, a unos 1.7 Å podría ser debido a interacción Pt-O y/o Pt-C. Parece más probable que se trate de una interacción Pt-C porque que el contenido en grupos oxigenados es muy pequeño y porque, de acuerdo con resultados anteriores [1], durante la preparación de esta muestra, la interacción del precursor con el soporte se produce, principalmente, por medio de los planos basales del carbón. Teniendo ésto en cuenta, la importante interacción que existe entre el platino y el soporte sugiere que se trata de partículas con estructura plana. La relación entre el tamaño del átomo de platino y las dimensiones del hexágono grafitico indica que, cada átomo de platino puede estar en contacto con seis átomos de carbono del soporte.

En el catalizador **a/A5**, considerando también que el pico centrado en 1.7 Å es debido a enlace Pt-C, se observa un efecto similar. Sin embargo, en este caso, la interacción entre el platino y los planos basales del carbón es mucho mayor como lo refleja la mayor intensidad del pico centrado en 1.7 Å. Esta observación está en concordancia con

la importante diferencia en la intensidad del salto de absorción XANES que presenta esta muestra con respecto a la referencia (ver Figura 3). Además, la intensidad del pico correspondiente al enlace Pt-Pt (2.7 Å) también es algo superior. Estos datos indican que en la muestra **a/A5** también se han desarrollado partículas planas, pero de mayor tamaño; resultado que concuerda con la menor dispersión que presenta este catalizador ( $D=0.42$ , ver Tabla 2). El soporte **A5** ha sido preparado con un tratamiento térmico a 1523 K (temperatura que se encuentra dentro del intervalo en que se produce pregrafitización) por lo cual cabe suponer que su estructura será más ordenada que la del carbón **A**, probablemente con láminas gráficas de mayor tamaño y, por tanto, ofrece la posibilidad de que en su superficie se formen cristalitas de platino más grandes.

La existencia de formas planas en las partículas de los catalizadores **a/A** y **a/A5** se asocia con una interacción epitaxial similar a la observada en sistemas Pt/grafito [13].

Para la muestra **a-Ca/A2**, con una dispersión de Pt elevada (Tabla 2), se obtiene un espectro FT-EXAFS (Figura 4d) que, a grandes rasgos es similar a los correspondientes a las muestra **a/A** y **a/A5** es decir, baja intensidad en el pico debido a la interacción Pt-Pt e intensidad elevada en el debido a interacción con el soporte (Pt-C y/o Pt-O). En la Figura 4d se observa que aparece además un nuevo pico a 2.25 Å. En la bibliografía [14] se encuentra que en el sistema bimetálico PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe un tipo de interacción Pt-O-Sn<sup>2+</sup>, que se caracteriza por una distancia Pt-O de 2.24 Å. Tomando como referencia este trabajo, se sugiere la posibilidad de que en la muestra **a-Ca/A2** permanezca, tras la etapa de reducción, la estructura Pt-O-Ca que se había postulado para el catalizador fresco [1]. En este sentido, la interacción Pt-C y/o Pt-O-Ca causaría la deficiencia electrónica en el platino que se detecta en el análisis de la zona XANES (ver Figura 3).

### 3.2 Catalizadores preparados con [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>

En los catalizadores preparados con [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> se encuentra un comportamiento muy diferente del comentado anteriormente para los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. En este caso, se siguen otras tendencias, cuya interpretación resulta, en general, más compleja.

En la Figura 5 se presenta la zona XANES del espectro de absorción de rayos X para los distintos catalizadores analizados. Se observa que en todos los casos la intensidad del salto de absorción en los catalizadores es mayor que en la referencia (muestra **c/A2**). Aunque, en general, esta diferencia es menor que la observada con los catalizadores preparados con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.



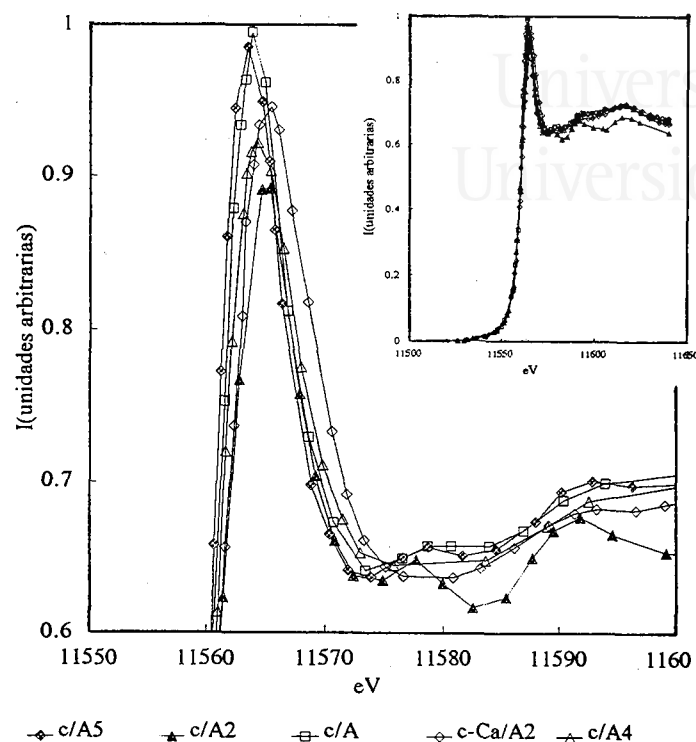


Figura 5. Superposición de XANES en catalizadores preparados con  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Como se observa en la Figura 5, la diferencia menor corresponde al catalizador **c/A4**, lo que indica que en esta muestra el platino interacciona en menor medida con otros átomos. La mayor diferencia en la intensidad del pico de absorción con respecto a la referencia la presenta la muestra **c/A**. Con una diferencia ligeramente inferior se encuentra la muestra **c/A5**. Este resultado indica, en principio, que es en las muestras **c/A** y **c/A5** donde existe una mayor interacción metal-soporte. En el caso de la muestra **c-Ca/A2**, también se observa la existencia de una clara deficiencia electrónica. Puesto que esta muestra tiene una baja dispersión de platino (Tabla 2) que implica, considerando partículas esféricas, un diámetro superior a los 5 nm, en principio cabe pensar que la interacción con el soporte sea baja y, por tanto, que la deficiencia electrónica pueda deberse a la presencia de calcio.

También se observa en la Figura 5, que para las muestras **c/A** y **c/A5** las ondulaciones en la zona posterior a pico de absorción son algo más acusadas que para los otros catalizadores. Esto se manifiesta principalmente en el máximo a unos 11578 eV, que no se detecta en las muestras **c/A4** y **c-Ca/A2** pero sí existe en la muestra de referencia **c/A2**. Este hecho indica [6] que las partículas que se encuentran en las muestras **c/A** y **c/A5**, a pesar de que su tamaño es menor (de acuerdo con la medidas de quimisorción de hidrógeno), tienen una cristalinidad mayor, es decir, presentan un orden atómico más próximo al del platino metal.

En la Figura 6 se presentan los espectros FT-EXAFS que se obtienen con estos catalizadores.

Igual que en el caso de los catalizadores preparados con el precursor **a**, la comparación con el espectro de referencia del PtO<sub>2</sub> (Figura 2b) permite descartar la existencia de especies oxidadas.

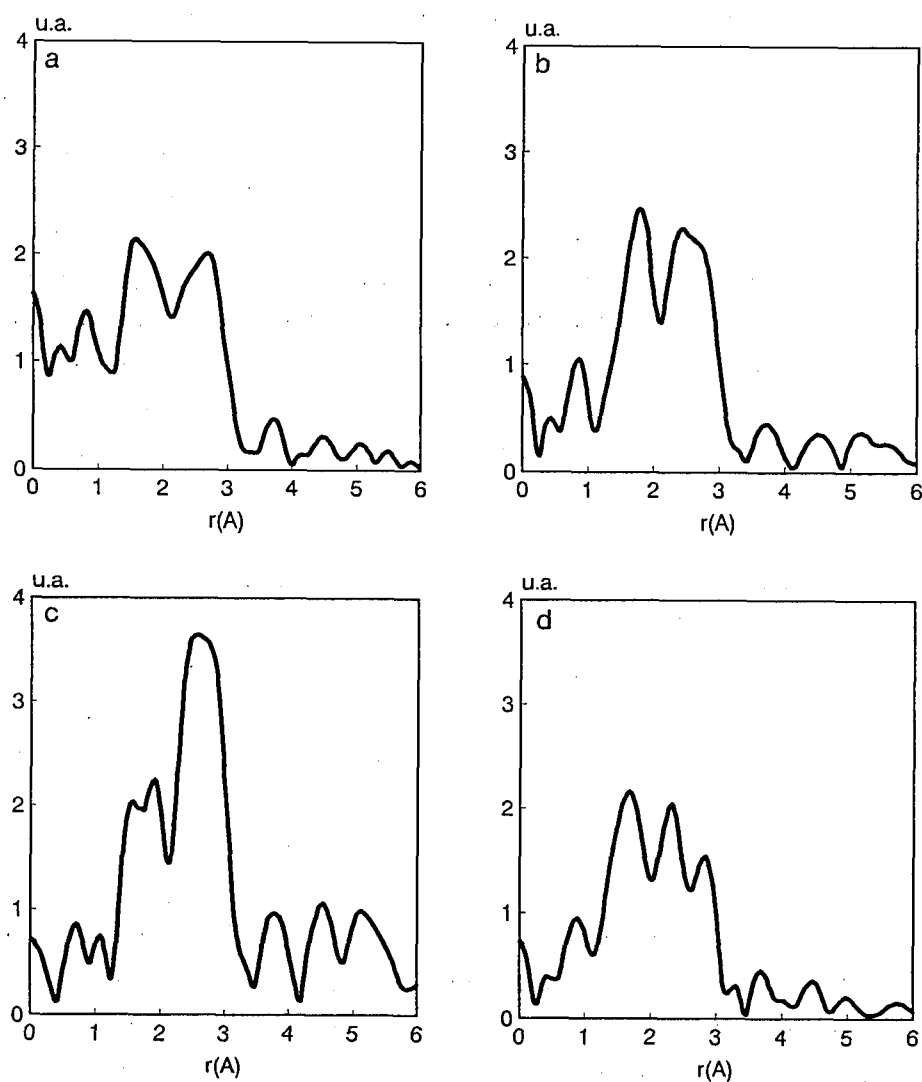


Figura 6. Espectros FT-EXAFS para los catalizadores a) c/A4, b) c/A, c) c/A5 y d) c-Ca/A2.

La comparación de estos espectros con los análogos obtenidos para los catalizadores de la serie **a** (Figura 4) pone de manifiesto las importantes diferencias que existen entre ambos tipos de muestras.

La similitud mayor se encuentra entre las muestras **c/A4** (Figura 6a) y **a/A4** (Figura 4a), que se diferencian, sin embargo, en que en la **c/A4** el pico a 2.6 Å (correspondiente a enlace Pt-Pt) tiene una intensidad más baja, de acuerdo con una dispersión mayor (0.42 frente a 0.20, ver Tabla 2), es decir, con un tamaño de partícula menor. También se observa que las oscilaciones de largo rango, características del platino metal son menos intensas en este caso. La interacción con el soporte, reflejada por el pico a 1.7 Å es muy similar en ambos casos (como también lo es el estado electrónico que revela el análisis de la zona XANES).

Para las muestras **c/A** y **c/A5** (Figuras 6b y 6c) se obtienen espectros FT-EXAFS sustancialmente distintos de los obtenidos para las muestras análogas **a/A** y **a/A5** (Figuras 4b y 4c). Considerando que tienen una dispersión de platino elevada ( $D \geq 0.7$ , ver Tabla 2), sería esperable que el espectro FT-EXAFS mostrara un pico debido a enlace Pt-Pt con una intensidad menor que en el caso de la muestra **c/A4** ( $D=0.42$ ), es decir, algo similar a lo observado con las muestras **a/A** y **a/A5**. Sin embargo, no ocurre así. En ambos casos, y sobre todo en la muestra **c/A5**, el pico a 2.6 Å tiene una intensidad mayor que en el catalizador **c/A4**. Las medidas de quimisorción de hidrógeno (verificadas con otras técnicas como TEM y DRX [1]) indican que los catalizadores **c/A** y **c/A5** poseen partículas muy pequeñas ( $d \approx 1.5$  nm). Por este motivo, para interpretar los espectros FT-EXAFS obtenidos con las muestras **c/A** y **c/A5** (teniendo en cuenta que ambas presentan una dispersión de platino similar) respecto del correspondiente a la muestra **c/A4** y, sobre todo, respecto de los resultados obtenidos con los catalizadores de la serie **a**, hay que considerar que, probablemente, en estas muestras se han desarrollado partículas con una estructura claramente diferente y/o con una mayor cristalinidad.

Puesto que en el espectro FT-EXAFS de la muestra **c/A5** (Figura 6c) se observan bien las características del platino metal, incluso las oscilaciones de largo rango, se supone que en ella el orden cristalino es mayor. Las diferencias en cristalinidad de las muestras **c/A** y **c/A5** pueden relacionarse con diferencias en la geometría de las partículas. En el caso de la muestra **c/A5** parece probable que se trate de formas esféricas (mayor importancia de la estructura cristalina a largo rango frente a la interacción con el soporte) mientras que en el caso de la muestra **c/A** las muestras podrían ser algo más aplanadas de manera que se incrementa el grado de interacción con el soporte. Puesto que el platino (debido a su elevado peso atómico) dispersa mucho la radiación, una variación pequeña de la cristalinidad puede ocasionar una variación importante de la intensidad del pico.

El hecho de que los catalizadores **c/A** y **c/A5** presenten partículas con estructuras cristalinas tan distintas en comparación con sus homólogos preparados con el precursor **a**, puede deberse a la diferente interacción con el soporte que se establece con cada una de los precursores durante la etapa de impregnación [1]. Como se ha discutido anteriormente [1, 15, 16] el ácido hexacloroplatínico puede ser reducido parcialmente durante la impregnación por contacto con los planos basales del carbón. Este fenómeno, que no se observa durante la impregnación con cloruro de tetraamínplatino (II), podría ser el responsable de la creación de una estructura muy distinta en ambos tipos de catalizadores.

El espectro FT-EXAFS de la muestra **c-Ca/A2** presenta tres picos bien definidos que, por analogía con la muestra **a-Ca/A2** (Figura 4d) pueden atribuirse a interacción con el soporte (a 1.7 Å), a la interacción Pt-O en una estructura Pt-O-Ca (a 2.25 Å) y a enlace Pt-Pt (a 2.7 Å). Comparando con la muestra **a-Ca/A2** la interacción con el soporte es menor, lo que en principio está de acuerdo con el mayor tamaño de partícula que presenta esta muestra (menor dispersión, Tabla 2). En cualquier caso, si la muestra posee partículas esféricas, estas deberían tener un tamaño de unos 5.4 nm, lo que significa que deberíamos observar en EXAFS la estructura del platino metal y en XANES un salto de resonancia similar al de la referencia (catalizador **c/A2**). Debe ser, por tanto, la presencia de calcio la que distorsiona la estructura del platino metal y/o afecta a las medidas de quimisorción.

En un estudio anterior [1] se encontró, mediante EXAFS, que tras la etapa de impregnación no existe interacción entre el precursor de platino y el calcio intercambiado. Pero sin embargo, si se realiza la reducción sin el tratamiento previo en helio (cuya misión es evitar que se forme un hidruro móvil [8]; ver apartado 2), se detecta que el calcio tiene un efecto estabilizador de manera que no se produce la importante sinterización del platino que se observa en los catalizadores que no contienen calcio. En el mencionado estudio [1] además se encuentra, mediante DRX, que tras la reducción la muestra **c-Ca/A2** contiene CaCO<sub>3</sub>. Se considera que en esta muestra el calcio actúa como barrera que impide una mayor sinterización en el caso de que la reducción se realice directamente en hidrógeno. Esta posibilidad supone la existencia de algún tipo de contacto entre las fases Pt y CaCO<sub>3</sub>. Esta información puede ser útil para explicar las discrepancias, antes comentadas, entre las características de las partículas, que se deducen de los experimentos XAFS y de las medidas de quimisorción de hidrógeno. Como posible explicación se sugiere que las partículas de platino se encuentren en contacto con agregados de CaCO<sub>3</sub>, de manera que el número de átomos de platino superficiales o expuestos disminuye, lo que explicaría una baja quimisorción de hidrógeno (puede ocurrir incluso que las partículas de platino queden ocluidas en agregados de CaCO<sub>3</sub>). El contacto del platino con la especie CaCO<sub>3</sub> se realizaría por medio de los átomos de O. Así, es posible que los átomos de platino estén constituidos en agregados de pequeño tamaño (y baja cristalinidad) por lo cual el pico de EXAFS correspondiente a enlace Pt-Pt es poco intenso.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados muestran que la naturaleza del precursor de platino empleado tiene una gran influencia en el tipo de partículas que se crean tras la reducción. Aún empleando un mismo tipo de soporte, la interacción que se establece con el metal es muy distinta dependiendo del precursor de platino empleado. Las propiedades físicas y químicas del soporte determinan a su vez el tipo y el grado de interacción metal-soporte y como consecuencia de ésta la estructura de las partículas de platino. En el sistema estudiado se detecta la presencia de estructuras que varían en un amplio rango de tridimensionalidad: desde partículas esféricas hasta formas planas (con bajo número de capas). La relación dispersión-tamaño de partícula no siempre es clara puesto que se ve muy afectada por el tipo y el grado de interacción metal-soporte y por la interacción con otros átomos (como el calcio, en este caso).

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1995). (Capítulo V de esta memoria).
2. F.W. Lytle, R.B. Gregor, E.C. Marques, V.A. Biebesheimer, D.R. Sandstrom, J. A. Horseley, G.H. Via y J.H Sinfelt. "*Catalyst Characterization Science. Surface and Solid State Chemistry*" (Eds. M.L. Devinez y J.L. Gland), ACS, Washington d.C. p. 280 (1985).
3. J.H Sinfelt, G.H. Via, G. Meitzner y F.W. Lytle. "*Catalyst Characterization Science. Surface and Solid State Chemistry*" (Eds. M.L. Devinez y J.L. Gland), ACS, Washington d.C. p. 253 (1985).
4. D. Bazin, H. Dexpert y P. Lagarde, "*Topics in Current Chemistry*", Springer Verlag, Berlín-Heidelberg vol. 45 p. 70 (1988).
5. J. C. Conesa, P. Esteban, H. Dexpert y D. Bazin en "*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis*" vol. 57A (editor J.L. García Fierro) Elsevier p. A225 (1990).
6. M.J.P. Botman, A.J. den Hartog y V. Ponc en "*Structure and Reactivity of Surfaces. Studies in Surface Science and Catalysis*" (editores C. Morterra, A. Zecchina y G. Costa) Elsevier p. 179 (1989).
7. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993). (Capítulo IV de esta memoria).
8. R.A Dalla Betta y M. Boudart en *Proceedings 5th International Congress on Catalysis* (Ed. J. Hightower). Vol 1 p. 1329, North Holland, Amsterdam (1973)
9. E.A. Stern y K. Kim, *Phys. Rev. B* **23**, 3781 (1981).
10. G. Meitzner, G.H. Via, F.W. Lytle y H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* **96**, 4960 (1992).

11. A. Borgna, F. Le Normand, T. Garetto, C.R. Apesteguía y B. Moraweck, *Catal. Lett.* **13**, 175 (1992).
12. A. Caballero, F. Villain, H. Dexpert, F. LePeltier y J. Lynch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 159 (1993).
13. D. Richard, G. Bergeret, C. Leclercq y P. Gallezot. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **14**, 377 (1989).
14. A. Caballero, H. Dexpert, B. Didillon, F. LePeltier, O. Clause y J. Lynch, *J. Phys. Chem.* **97**, 11283 (1993).
15. H.E. Van Dam y H. Van Bekkun, *J. Catal.* **131**, 335 (1991).
16. E. Czárán, J. Finster y H. Schnabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 175 (1978).

## VII. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA SOBRE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>

### 1. INTRODUCCIÓN

"Las emisiones globales de dióxido de carbono constituyen un problema medioambiental que va en aumento. Esta situación conflictiva podría atenuarse mediante el uso del CO<sub>2</sub> como materia prima en procesos químicos" [1]. Esta idea establece la base o la justificación de muchas investigaciones químicas sobre el aprovechamiento de CO<sub>2</sub>.

Puesto que los niveles en la atmósfera de CO<sub>2</sub>, metano y otros gases responsables del efecto invernadero están aumentando, crece la preocupación sobre su influencia en el cambio climático terrestre. Las concentraciones globales medias de CO<sub>2</sub> en la atmósfera han pasado de ser 270 ppmv en la época preindustrial hasta 355 ppmv en 1991. El aumento de los niveles de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se debe, principalmente, a un exceso en las emisiones antropogénicas, por el uso de combustibles fósiles y como consecuencia de la deforestación. A nivel global, las emisiones industriales de CO<sub>2</sub> se han triplicado desde 1950 y en la actualidad alcanzan las  $22 \times 10^{12}$  t/a.

El progreso tecnológico enfocado a disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> vertido a la atmósfera se centra básicamente en el desarrollo de métodos para la utilización del CO<sub>2</sub>. Desde este punto de vista, el CO<sub>2</sub> de la atmósfera constituye una fuente abundante y diluida de carbono que puede usarse para la producción de combustibles y productos químicos. Además, el uso de CO<sub>2</sub> supone la sustitución de otros productos tóxicos que se usan frecuentemente en la industria como fuente de carbono. Hay que tener presente, sin embargo, que los requerimientos de carbono (tanto para combustibles como para la industria química) son muy inferiores a las emisiones de CO<sub>2</sub> (se requiere sólo un 1% (en peso) de las emisiones), de manera que la utilización de CO<sub>2</sub> no puede considerarse como una vía primaria de eliminación de este contaminante, aunque sí puede constituir una vía de reciclaje, con lo que se reduce el vertido a la atmósfera. El interés por el proceso aumenta si el CO<sub>2</sub> se emplea en la industria química para la fabricación de productos químicos y bioquímicos con un alto valor añadido, así como por la posible competitividad del CO<sub>2</sub> frente a otras materias primas procedentes del petróleo, que serán escasas o poco aceptables desde el punto de vista medioambiental en el próximo siglo. Por otro lado, la investigación en este campo supone desarrollar una tecnología que puede llevar a la obtención de nuevos productos [1].

Actualmente, la industria química utiliza CO<sub>2</sub> como materia prima en la síntesis de varios productos comerciales:

- \* Metanol (10 Mt/a) (a partir de mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>).
- \* Urea (80 Mt/a)
- \* Acido salicílico (25000 t/a)
- \* Policarbonatos
- \* Pigmentos a base de CaCO<sub>3</sub> precipitado (680000 t/a)
- \* Otros

La metanación de CO<sub>2</sub> es un proceso que se usa frecuentemente en la purificación de diversos gases que contienen este compuesto, como es el caso de la mezcla gaseosa para la síntesis de amoníaco o del gas combustible sintético [2]. La conversión de CO<sub>2</sub> para producir metanol mediante hidrogenación catalítica (a partir de mezclas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) sería un proceso interesante desde el punto de vista económico, debido a la importante demanda de este compuesto como combustible y como reactivo químico básico [3].

Un paso importante en el desarrollo de nuevos métodos para la utilización de CO<sub>2</sub> lo constituye la búsqueda de catalizadores adecuados. En este sentido, cabe mencionar que la preparación y el estudio de catalizadores para la conversión de CO<sub>2</sub> no han recibido mucha atención, en comparación con la gran cantidad de trabajos realizados con catalizadores para la conversión de CO.

Como resumen, podemos decir que los procesos basados en la conversión de CO<sub>2</sub> presentan las siguientes ventajas e inconvenientes:

- \* Ventajas: i) abundancia y bajo coste del CO<sub>2</sub>, ii) ahorro potencial de energía mediante reciclado del CO<sub>2</sub>, iii) eliminación o reducción del uso de materias primas tóxicas, iv) uso de condiciones de reacción menos severas y v) posibilidad de desarrollar una nueva tecnología.
- \* Inconvenientes: i) velocidades de conversión, rendimiento y selectividad bajos, ii) elevados requerimientos de energía, iii) necesidad de mejores catalizadores y iv) necesidad de fuentes de hidrógeno más baratas.

Aunque, como se ha comentado anteriormente, la investigación en el proceso de conversión de CO<sub>2</sub> no es tan extensa como la realizada sobre la hidrogenación de CO, en los últimos años (sobre todo desde 1980) se han publicado una importante cantidad de trabajos de investigación sobre la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En muchos de estos trabajos se propone el uso de nuevos catalizadores pero, sobre todo, se estudian catalizadores que han



demostrado ser activos en la hidrogenación de CO. Un objetivo importante es comparar la conversión de CO<sub>2</sub> con la de CO y determinar el mecanismo y las condiciones óptimas de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. A continuación se comentan algunos de los trabajos realizados en este campo.

## 2. ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub>.

Los estudios realizados sobre hidrogenación de CO<sub>2</sub> pueden dividirse, en general, en dos grandes grupos: los enfocados hacia la síntesis de metanol y los dirigidos, principalmente, hacia la metanación y síntesis de hidrocarburos. La síntesis de metanol a nivel industrial se realiza a partir de mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> (con una composición aproximada 70/20/10). El proceso se lleva a cabo a presiones elevadas con catalizadores de cobre [4]. El importante efecto de la presencia de CO<sub>2</sub> en la mezcla, hace que se plantee la posibilidad de realizar la síntesis de metanol con los mismos catalizadores a partir de la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Los metales del grupo VIII también se usan como catalizadores para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, pero en este caso la reacción conduce, principalmente, a la formación de metano, otros hidrocarburos y/o CO. El tipo de catalizador y las condiciones experimentales tienen una gran influencia en la distribución de productos. En general, se observa que a presiones elevadas se favorece la formación de metanol y otros productos hidrogenados [5].

Para simplificar la exposición de resultados que se realiza a continuación, en ella se distingue entre los catalizadores de cobre (y metales de su grupo) y los que emplean metales del grupo VIII.

### 2.1 Catalizadores de cobre

La mayoría de los catalizadores estudiados en la síntesis de metanol (tanto a partir de CO como de CO<sub>2</sub>) son catalizadores binarios o ternarios compuestos por Cu (o CuO), otros óxidos de metales de transición y/o óxidos de aluminio o de silicio.

El catalizador que se usa industrialmente en la síntesis de metanol a partir de la mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> es del tipo Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (composición aproximada 60/30/10). Usando un catalizador similar a este, se han realizado varios estudios para determinar el papel que desempeña el CO<sub>2</sub> en el proceso de hidrogenación, tanto con la mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> como con la más sencilla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, y establecer el mecanismo de la reacción [6-16]. Los estudios llevados a cabo con catalizadores preparados con óxidos metálicos distintos del ZnO [9, 11] y con óxidos de las tierras raras [17] demuestran el importante efecto que tiene el soporte en el desarrollo del proceso.

A partir del estudio comparativo de la síntesis de metanol en distintos sistemas catalíticos, usando las mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CO y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, se deduce que la reacción es más rápida cuando se usa la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [6, 10, 12, 14-16, 18], sin embargo, la conversión total hacia productos orgánicos es más baja [16].

Sobre la función del CO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol a partir de mezclas H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> se encuentran resultados distintos. Algunos autores [4], partiendo de la consideración básica de que el CO es la fuente primaria de metanol, proponen que la función del CO<sub>2</sub> es, únicamente, la de mantener un determinado potencial redox en el catalizador de manera que se establezca la especie Cu<sup>1+</sup>, que es considerada la especie activa. Por el contrario, otros autores [6, 12], en el estudio con catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, llegan a la conclusión de que el CO<sub>2</sub> es la fuente primaria de metanol a partir de la mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>. Además encuentran que las condiciones experimentales (proporción CO/CO<sub>2</sub>, velocidad espacial, etc.) determinan el grado de interconversión CO ↔ CO<sub>2</sub> y la presencia de especies inhibitoras como pueden ser el agua y el oxígeno quimisorbido. Por otro lado señalan que usando la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> la superficie de cobre está en un estado más oxidado que cuando se usa H<sub>2</sub>/CO como alimentación. El estado oxidado parece ser más estable. Existe aún una tercera posibilidad que consiste en que hay dos rutas para la síntesis de metanol: una a partir de CO y otra a partir de CO<sub>2</sub> [9, 10, 16]. De acuerdo con Denise y col. [9] el predominio de una de las dos rutas depende del tipo de soporte empleado, de manera que si el soporte es básico (catalizadores Cu/MgO y Cu/CeO<sub>2</sub>) ocurre la hidrogenación de CO, mientras que si el soporte es ácido (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZrO<sub>2</sub> y Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) predomina la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En este último caso, junto al metanol se forma siempre CO. Estos autores [9] proponen que el CO formado puede ser el precursor del metanol (esto ocurriría incluso partiendo de la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>). Chanclani y col. [10], que centran su estudio en catalizadores Cu/ZnO y Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> señalan que si en la mezcla reactiva se encuentran CO y CO<sub>2</sub>, las velocidades de hidrogenación de ambas especies son aditivas y que además puede darse la interconversión entre CO y CO<sub>2</sub>, principalmente de CO a CO<sub>2</sub> mediante la reacción del gas de agua (WGS).

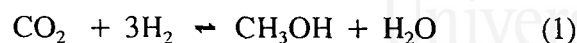
Las tres posibilidades mencionadas no son totalmente divergentes. Denise y col. [9] coinciden en sus resultados con los autores [6, 10, 12] que encuentran que en catalizadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la fuente primaria de metanol es CO<sub>2</sub>. Por otro lado, aunque Klier y col. [4] defienden que el metanol se forma a partir de CO, coinciden con otros autores [6, 10, 12] en la observación de que el CO<sub>2</sub> contribuye a mantener un potencial redox adecuado.

En relación con el estado de oxidación del cobre, cabe mencionar el trabajo de Arunarkavalli y col. [19] quienes mediante EXAFS tratan de determinar la naturaleza del cobre en catalizadores Cu/ZnO y Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tras haber sido sometidos a un proceso de reducción en hidrógeno. Estos autores concluyen que tanto en el catalizador binario como en el ternario, el cobre se encuentra presente en cuatro fases distintas: cobre metálico y agregados de cobre, como especies reducidas y Cu<sub>2</sub>O e iones Cu<sup>1+</sup> disueltos en la fase ZnO, como fracción parcialmente reducida. Añaden que la proporción de Cu<sup>1+</sup> se incrementa con velocidades de reducción lentas y con la presencia de alúmina en el catalizador.

Por otro lado, Rasmussen y col. [20] estudian la síntesis de metanol (a 2 bar y entre 483 y 563 K) a partir de la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> empleando como catalizador un monocristal de cobre Cu(111). Su objetivo es determinar el estado del Cu en los catalizadores Cu/ZnO tomando como base la propuesta de varios autores [4, 21] de que la especie Cu<sup>1+</sup>, estabilizada por el soporte es la responsable de la actividad catalítica. Rasmussen y col. [20] muestran que la síntesis de metanol transcurre en el monocristal de Cu y concluyen que el cobre metálico es la especie activa del catalizador. Así, la misión del soporte (ZnO) es sólo determinar el grado de dispersión de Cu y la distribución de planos de Cu expuestos. Coincidiendo, en cierto modo, con estos resultados, Millar y col. [22] en un estudio, mediante DTP y FTIR sobre la interacción de CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub> en catalizadores ZnO/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> y Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub>, no encuentran ninguna evidencia sobre la existencia en dichos catalizadores de iones Cu<sup>1+</sup>.

En cualquier caso, en sus trabajos Amenomiya y col. [11, 23] afirman que la presencia de cobre es esencial para tener un catalizador eficiente en la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas (50 atm, T < 573K). Amenomiya, además estudia la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) en varios catalizadores binarios y ternarios utilizando diferentes soportes. Con los catalizadores binarios (CuO/ZrO<sub>2</sub>, CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/TiO<sub>2</sub>, CuO/SiO<sub>2</sub>) encuentra que los principales productos de la reacción son metanol, monóxido de carbono y agua, junto con trazas de metano. En este estudio [11] se muestra que la proporción CH<sub>3</sub>OH/CO en los productos aumenta al disminuir el tiempo de contacto. Otros autores presentan resultados similares en este aspecto [9, 12]. Sin embargo, Inui y col. [24], en un catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=2, P=20 atm y T=643 K) encuentran la tendencia contraria, es decir, al aumentar el tiempo de contacto, aumenta la selectividad hacia la formación de metanol y disminuye la misma hacia la formación de CO. Este resultado lleva a los autores a proponer que el CO es la especie intermedia en la conversión de CO<sub>2</sub> hacia metanol. Inui y col. [24] atribuyen las diferencias en sus resultados respecto a los de otros autores, a que en su estudio se emplean grados de conversión más altos (> 20%).

Amenomiya [11] deduce, de acuerdo con otros autores, que el metanol se forma directamente a partir del CO<sub>2</sub> y que, paralelamente y de forma competitiva, ocurre la inversa de la reacción del gas de agua:



En todos los catalizadores estudiados por este autor [11], la selectividad hacia metanol disminuye al aumentar la conversión. Entre los catalizadores binarios estudiados, CuO/ZrO<sub>2</sub> es el que presenta una actividad y una selectividad mayores. Todos los catalizadores ternarios preparados tomando como base el CuO/ZrO<sub>2</sub> y usando otros soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO, grafito, ThO<sub>2</sub>, CeO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O) presentan una actividad inferior a la del catalizador CuO/ZrO<sub>2</sub>.

En las condiciones de reacción utilizadas por Amenomiya (50 bar, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4) [11] el equilibrio simultáneo de las reacciones 1 y 2 varía con la temperatura según se muestra en la Figura 1 [11]. Esto significa que utilizando un catalizador muy activo, al menos teóricamente, es posible obtener a bajas temperaturas una importante conversión selectiva hacia metanol.

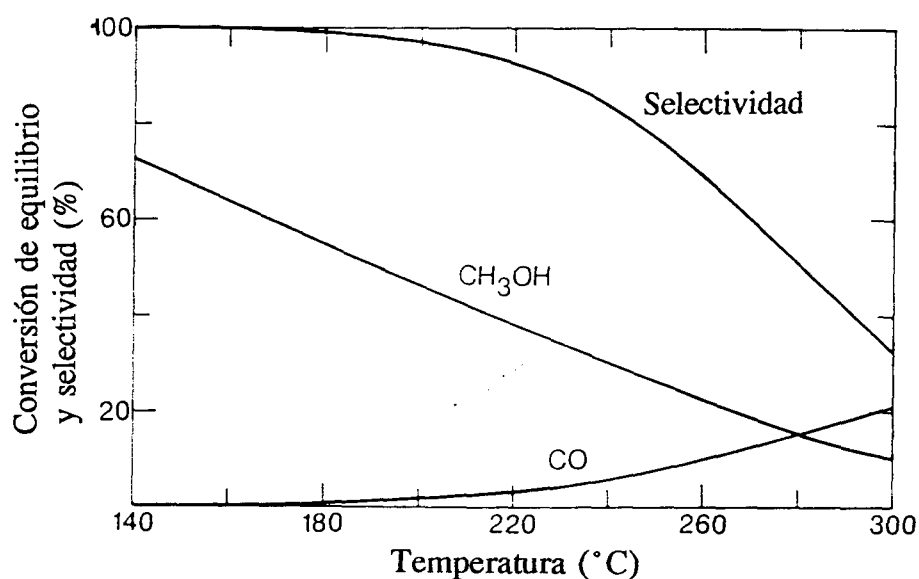


Figura 1. Conversiones en el equilibrio hacia metanol y CO a partir de una mezcla CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4, P = 50 atm).

En un estudio reciente Baiker y col. [25-27] han estudiado la reacción de síntesis de metanol, a partir de una mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, con metales del grupo 11 soportados en ZrO<sub>2</sub>. En dicho estudio se encontró que el cobre es el catalizador más adecuado para la síntesis de metanol, mientras que el catalizador Au/ZrO<sub>2</sub> es el más activo en la inversa de la reacción del gas de agua [25]. En condiciones adecuadas (para evitar la contaminación de la superficie metálica) el catalizador Ag/ZrO<sub>2</sub> es activo y más selectivo que el Cu/ZrO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol a partir de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> [26]. Por este motivo, en un trabajo posterior, Baiker y col. [27] señalan que la promoción de un catalizador Cu/ZrO<sub>2</sub> con Ag supone una mejora en la selectividad del mismo, manteniendo su elevada actividad.

### *Mecanismo de reacción*

La determinación de los intermedios de reacción en la síntesis de metanol con catalizadores de Cu a partir de la mezcla H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo mediante estudios de FTIR. Millar y col. [13] han seguido la evolución de la reacción a 10 MPa y 503 K en catalizadores modelo Cu/SiO<sub>2</sub>, ZnO/SiO<sub>2</sub> y Cu/ZnO/SiO. Estos autores han realizado además en otros trabajos [22, 28] un completo estudio, mediante DTP y FTIR de las posibles interacciones que se establecen entre las especies CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O en estos catalizadores. En el estudio de la reacción H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 9/1) [13] identifican que además de metanol se produce una pequeña cantidad de metano y que también se forma CO, lo que significa que se produce la inversa de la reacción del gas de agua.

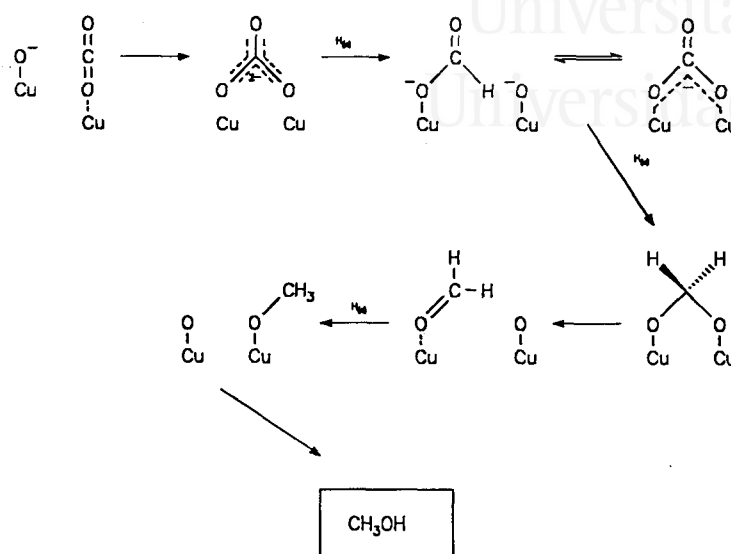
A partir del estudio FTIR [13] concluyen que:

1) Antes de la producción de metanol, se crea una especie formiato puente enlazada al cobre. Esto sugiere que el "formiato de cobre" es el precursor de metanol.

2) En las condiciones de operación se crea una concentración de formiato de cobre que se mantiene en estado estacionario.

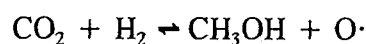
3) Durante la reacción, el cobre está parcialmente cubierto por átomos de oxígeno.

y proponen el siguiente mecanismo:



Las principales características de este mecanismo son:

- El oxígeno adsorbido actúa como promotor en la adsorción de CO<sub>2</sub> para formar iones carbonato simétricos. Un aspecto crítico de la adsorción de CO<sub>2</sub> es que requiere un sitio activo compuesto por especies Cu<sup>1+</sup> y Cu<sup>0</sup>.
- Los iones carbonato se hidrogenan para formar la especie formiato de cobre, que resulta ser el intermedio con vida media más larga.
- La hidrogenación del formiato de cobre para dar metanol resulta en la producción de especies oxigenadas superficiales adicionales:



Con respecto a esto, cabe añadir que de acuerdo con Hadden y col. [29], cuando la adsorción de CO<sub>2</sub> se realiza a una temperatura adecuada, el catalizador es parcialmente oxidado por el CO<sub>2</sub> según:



Tras la oxidación, el CO<sub>2</sub> se adsorbe fuertemente y se forman carbonatos de cobre que son los precursores del formiato. Estos carbonatos suelen descomponer a temperaturas de unos 413 K [29].

Lee y col. [12] también concluyen que en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores de cobre, por cada molécula de metanol formada queda un átomo de oxígeno en la superficie del catalizador. Este oxígeno puede ser eliminado bien por H<sub>2</sub> o bien por CO. En las condiciones industriales (mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>) es más probable que sea el CO el que reacciona con el oxígeno [30]. De acuerdo con esto, la misión del CO en una mezcla H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> es la de mantener la superficie del catalizador en el estado parcialmente reducido que se requiere para la formación del carbonato [12, 30].

La formación de CO en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> se atribuye principalmente a la inversa de la reacción del gas de agua, sin embargo, Denise y col. [9] también proponen que pueda ocurrir la descomposición del metanol.

## 2.2 Catalizadores de metales del grupo VIII

En los catalizadores preparados con metales del grupo VIII, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica conduce principalmente a la formación de metano, CO y otros hidrocarburos. Operando a mayor presión se observa, en general, un cambio en la selectividad de manera que también se forma metanol. La distribución de productos depende del tipo de catalizador empleado.

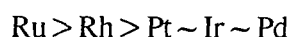
En la mayoría de los casos, la formación de metano ocurre con mayor velocidad y en un rango de temperaturas más bajo si se parte de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que si se parte de H<sub>2</sub>/CO. La energía de activación también es más pequeña en la hidrogenación de CO<sub>2</sub> [31-39]. Estas y otras observaciones están recogidas en la comparación que hacen Henderson y Worley [37] entre la hidrogenación de CO y de CO<sub>2</sub>:

- 1) La hidrogenación de CO<sub>2</sub> es mucho más selectiva hacia la formación de productos que la hidrogenación de CO, siendo metano prácticamente el único producto formado en la primera.
- 2) La energía activación para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es, generalmente más baja que la hidrogenación de CO en condiciones análogas.
- 3) La velocidad aparente de formación de metano a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> es, generalmente, mayor que la correspondiente a la hidrogenación de CO en condiciones similares. El metano se forma a temperatura más baja en la reacción con CO<sub>2</sub>.
- 4) La hidrogenación de CO<sub>2</sub> es inhibida por la presencia de pequeñas cantidades de CO en fase gas.
- 5) En general, se considera que la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> transcurre via disociación de esta especie para dar alguna forma de CO adsorbido y a continuación se sigue el mismo camino de reacción que la hidrogenación de CO.

Con el fin de que la revisión de trabajos que se presenta a continuación resulte más clara se hace una división general según los catalizadores empleados sean metales nobles o metales del grupo del hierro.

### 2.2.1 Catalizadores de los metales nobles

Solymosi y Erdöhelyi [32] han realizado un trabajo de investigación en el que comparan la actividad catalítica y la selectividad de distintos metales nobles soportados en alúmina (a P=1 atm, T=548 K y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 4). Encuentran que la velocidad específica de conversión de CO<sub>2</sub> disminuye en el orden:



Los productos principales de la reacción son CH<sub>4</sub> y CO pero la selectividad depende en gran medida del tipo de metal.

En las condiciones de reacción empleadas [32], los catalizadores de Ru y de Rh son muy selectivos hacia la formación de metano. Los catalizadores de Ir y Pd también presentan una selectividad elevada, superior al 80%. El catalizador de platino, sin embargo, muestra una selectividad hacia la formación de metano inferior al 15%. En los catalizadores de Pd e Ir junto con el metano se forma CO. En el catalizador de Pt, CO es el producto mayoritario de la reacción pero junto con el metano se detectan pequeñas cantidades de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>O y CH<sub>3</sub>OH.

Según se deduce de distintos trabajos, el tipo de soporte tiene un efecto claro en la actividad del catalizador. Por ejemplo, para el caso de los catalizadores de Rh y de Pd en la bibliografía se encuentran las siguientes variaciones de frecuencia de *turnover* dependiendo del soporte empleado:

Reacción a P=1 atm:	Rh/TiO <sub>2</sub> > Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > Rh/SiO <sub>2</sub>	[37, 39]
Reacción a P=1 y 10 atm:	Rh/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> > Rh/ZrO <sub>2</sub> > Rh/MgO > Rh/TiO <sub>2</sub>	[5, 31]
Reacción a P=1 y 10 atm:	Pd/TiO <sub>2</sub> > Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > Pd/SiO <sub>2</sub> > Pd/MgO	[36]

La selectividad del catalizador también puede cambiar con el tipo de soporte [36], aunque el factor que determina principalmente la selectividad es la presión total de reacción. Así, en varios trabajos se comprueba que al aumentar la presión, además de metano y CO, se forma una cantidad considerable de metanol. Este es, por ejemplo el caso de los catalizadores Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Rh/TiO<sub>2</sub> [5] y de catalizadores Pd [36] y de Pt [34] preparados con varios soportes.



En el caso de los catalizadores Rh/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Rh/TiO<sub>2</sub>, el desarrollo de la selectividad hacia metanol se relaciona con un posible efecto SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*) [5, 40]. En relación con esto, se encuentra un importante efecto de la temperatura de reducción del catalizador en su selectividad (la selectividad hacia CO puede pasar de ser <1% cuando el catalizador se reduce a 473 K a ser >98% si se reduce a 723 K) [5, 40].

Con los catalizadores de paladio se observa un efecto de la dispersión del metal en la selectividad del catalizador [36]: en los catalizadores más dispersos ( $D > 25\%$ ) el metanol se encuentra en forma de trazas, mientras que con catalizadores de dispersión muy baja ( $D \approx 4\%$ ) la selectividad hacia metanol es considerablemente mayor (varia entre 2% y 10% dependiendo del soporte).

La proporción H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> no parece tener un efecto importante en la velocidad de conversión de CO<sub>2</sub>, aunque sí parece influir en la selectividad. Así por ejemplo, Inoue y col. (en el estudio con catalizadores de Rh) [5] encuentran que aunque la conversión de CO<sub>2</sub> no varía, la selectividad hacia metanol es mayor cuando la proporción H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> es 1/1 que cuando es 3/1.

Un factor que afecta en gran medida a la distribución de productos es la temperatura de reacción. En la Figura 2 se muestra, como ejemplo, la distribución de productos que se obtiene con un catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36]. En general, se observa que la formación de metanol está favorecida a temperaturas bajas.

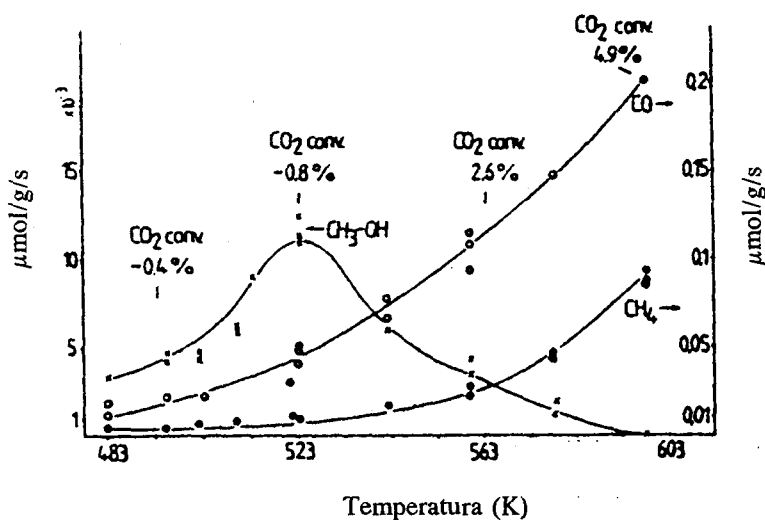


Figura 2. Efecto de la temperatura en la distribución de productos. Catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4, P=9.5 atm.

### 2.2.2 Catalizadores de los metales del grupo del hierro

El hierro es un catalizador usado industrialmente en la hidrogenación de CO (proceso de Fischer-Tropsch) [41]. Por este motivo y teniendo en cuenta que, de acuerdo con la mayoría de investigaciones, la hidrogenación de CO<sub>2</sub> transcurre vía CO, el hierro (y los metales de su grupo) se han considerado como catalizadores potenciales para la conversión de CO<sub>2</sub>.

Comparando entre sí los tres metales del grupo soportados en SiO<sub>2</sub> se encuentra que la actividad catalítica específica disminuye en el sentido [42]:



En lo que se refiere a la selectividad, se encuentran importantes diferencias entre estos metales. A P=1 atm, los catalizadores de hierro presentan una elevada selectividad hacia la formación de CO (que varía entre 80% y 99% dependiendo del soporte) [42-44], mientras que en los catalizadores de Co [35, 42] y Ni [35, 45] se forma preferentemente metano o se forman CO y metano con selectividades similares [35].

El soporte tiene un efecto importante en la selectividad de estos catalizadores. En el caso de los catalizadores de níquel también se han realizado estudios sobre el efecto del dopaje con K [45] y se encuentra que éste depende en gran medida del soporte. Como ejemplo de estos comentarios en la Tabla 1 se presentan algunos datos de actividad y selectividad para catalizadores de Ni y Co sin soportar y con distintos soportes.

Sólo se dispone de datos sobre el efecto de la presión en el caso del catalizador Fe/SiO<sub>2</sub> [42]. Al igual que sucede con los catalizadores de los metales nobles un aumento de presión implica un cambio en la selectividad. Sin embargo, en este caso no se forma metanol sino que disminuye la selectividad hacia CO y aumenta la selectividad hacia metano [42].

Tabla 1: Actividad y selectividad de catalizadores de Ni y Co.

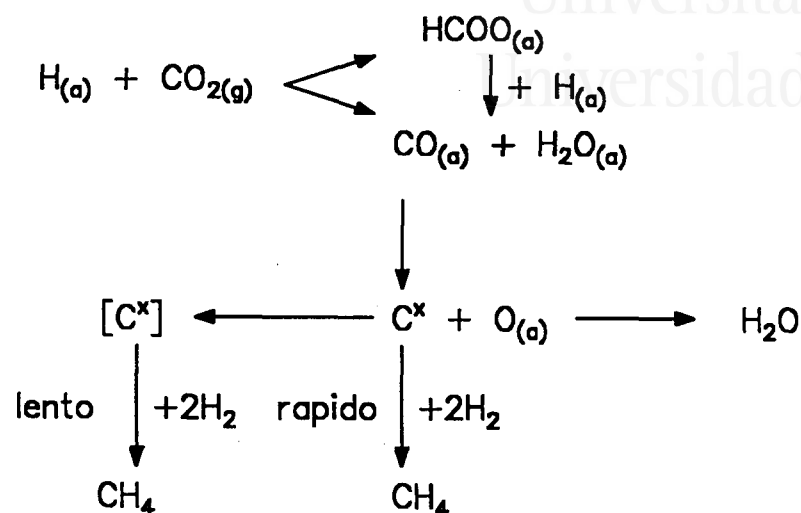
CATALIZADOR	T(K)	N(s <sup>-1</sup> )*10 <sup>3</sup>	Selectividad (%)		Referencia
			CH <sub>4</sub>	CO	
Co	493	110.3	98	2	[35]
Co/carbón	493	31.3	40	60	[35]
Co/SiO <sub>2</sub>	476	30	87	13	[42]
Ni	543	23.9	61	39	[35]
Ni/carbón	543	3.7	36	64	[35]
Ni/SiO <sub>2</sub>	553	10.4	93	7	[45]
K-Ni/SiO <sub>2</sub>	553	9.4	17	83	[45]
K-Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	553	4.5	97	3	[45]

### Mecanismo de reacción

Está generalmente aceptado que la hidrogenación de CO<sub>2</sub> sobre metales del grupo VIII transcurre vía la adsorción disociativa de CO<sub>2</sub> para formar CO(a) y O(a). A continuación se produce la hidrogenación del CO adsorbido.

Varios estudios de la reacción mediante FTIR [33, 37] detectan la presencia de formiato como intermedio de la reacción. Esto indica que además de sufrir una adsorción disociativa el CO<sub>2</sub> puede interaccionar con H<sub>2</sub> y formar una especie formiato [46] que a su vez puede descomponer dando CO.

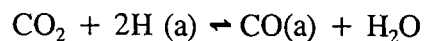
Por otro lado, el hecho de que durante la reacción se forme un depósito carbonoso significa para Solymosi y col. [33, 39] que (al menos en catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33] y de Rh en varios soportes [39]) que la metanación de CO<sub>2</sub> ocurre vía formación de carbono en la superficie del catalizador y su posterior hidrogenación. Estos autores proponen el siguiente mecanismo:



En el esquema aparecen dos tipos de carbón que se hidrogenan con distinta velocidad. Esto se debe a que si el carbono no reacciona rápidamente sufre un proceso de envejecimiento y se hace menos reactivo [33].

En un estudio más reciente sobre la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores de hierro [44] también se distinguen dos caminos de reacción uno lento y otro rápido. El lento se relaciona con la formación de un depósito carbonoso en el catalizador. El rápido, sin embargo, se relaciona con la quimisorción reactiva del CO<sub>2</sub> en el catalizador.

Praire y col. [47] añaden que la proporción de CO adsorbida está controlada por la inversa de la reacción del gas de agua:



A diferencia de lo que ocurre en la hidrogenación de CO, cuando se hidrogena CO<sub>2</sub>, se tiene una importante selectividad hacia la formación de metano y prácticamente no se forman hidrocarburos superiores. Praire y col. [47] explican este fenómeno teniendo en cuenta que durante la hidrogenación de CO<sub>2</sub> el recubrimiento de CO en el catalizador es bajo, de manera que las moléculas de CO están separadas unas de otras lo que dificulta la formación de enlaces C-C.

### 3. CONCLUSIONES

La hidrogenación de CO<sub>2</sub> no es una vía primaria de eliminación de este contaminante pero ofrece la posibilidad del reciclado y de la obtención de productos con alto valor añadido.

El cobre es el catalizador más adecuado para la síntesis de metanol a partir de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Con los metales del grupo VIII, sin embargo, se forma preferentemente CH<sub>4</sub> y CO, aunque, a presiones elevadas, se observa un cambio en la selectividad hacia metanol.

En el mecanismo de reacción interviene un intermedio formiato, que en los metales nobles descompone para dar CO, el cual se disocia y continua la hidrogenación. En los catalizadores de cobre se forman además especies carbonato, que parecen tener un importante efecto en la evolución de la reacción hacia la formación de metanol.

### 4. BIBLIOGRAFIA

1. K. A. Magrini y D. Boron, *Chem. & Ind.*, Dic. 1994, p. 997.
2. T. van Herwijnen, H. van Doesburg y W.A de Jong, *J. Catal.* **28**, 391 (1973).
3. H. Arakawa, J.L. Dubois y K. Sayama, *Energy Convers. Mgmt.* **33**, 521 (1992).
4. K. Klier, *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
5. T. Inoue, T. Iizuka y K. Tanabe, *Appl. Catal.* **46**, 1 (1989).
6. G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer y D.A. Whan, *Appl. Catal.* **30**, 333 (1987).
7. O. Cherifi, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, M. Forissier, V. Perrinchon, *Bull. Soc. Chim. France* **3**, 405 (1985).
8. G.C. Millar, C.H. Rochester, S. Bailey y K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 2085 (1992).
9. B. Denise, O. Cherifi, M.M. Bettahar y R.P. Sneed, *Appl. Catal.* **48**, 365 (1989).
10. K.G. Chanclani, R.R. Hudgins y P.L. Silveston, *J. Catal.* **136**, 59 (1992).
11. Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **30**, 57 (1987).
12. J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee y Y.G. Kim, *J. Catal.* **144**, 414 (1993).
13. G.C. Millar, C.H. Rochester y K.G. Waugh, *Catal. Lett.* **14**, 298 (1992).
14. A.Y. Rozovskii, Y.B. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinski, S.M. Lokotev, L.G. Liberov y A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.* **17**, 1314 (1976).
15. G. Liu, D. Willcox, M. Garland y H.H. Kung, *J. Catal.* **90**, 139 (1984).
16. B. Denise, R.P.A. Sneed y C.J. Hamon, *J. Mol. Catal.* **17**, 359 (1982).
17. D. Andriamasinoro, R. Kieffer, A. Kiennemann, P. Poix, *Appl. Catal.* **106**, 201 (1993).
18. R. Bardet, J. Thivolle-Cazat y Y. Trambouze, *J. Chim. Phys.* **78**, 135 (1981).

19. T. Arunarkavalli, G.V. Kulkarni y C.N.R. Rao, *Cat. Lett.* **20**, 259 (1993).
20. P. B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Nørskov y I. Chorkendorff, *Cat. Lett.* **26**, 373 (1994).
21. D. Duprez, Z. Ferhat-Hamida y M.M. Bettahar, *J. Catal.* **124**, 1 (1990).
22. G.C. Millar, C.H. Rochester, S. Bailey y K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1109 (1993).
23. T. Tagawa, G. Pleizer y Y. Amenomiya, *Appl. Catal.* **18**, 285 (1985).
24. T. Inui, K. Kitagawa, T. Takeguchi, T. Hagiwara y Y. Makino, *Appl. Catal. A*, **94**, 31 (1993).
25. A. Baiker, M. Kilo, M. Maciejewski, S. Menzi y A. Wokaun, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **75**, 1257 (1993).
26. R.A. Köppel, A. Baiker, C. Schild y A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2821 (1991).
27. C. Fröhlich, R.A. Köppel, A. Baiker, M. Kilo y A. Wokaun, *Appl. Catal. A*, **106**, 275 (1993).
28. G.C. Millar, C.H. Rochester y K.C. Waugh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1477 (1992).
29. R.A. Hadden, H.D. Vandervell, K.C. Waugh y G. Webb, *Catal. Lett.* **1**, 27 (1988).
30. G.C. Chinchén, K. Mansfield y M.S. Spenser, *Chemtech* **20**, 692 (1990).
31. T. Iizuka, Y. Tanaka y K. Tanabe, *J. Catal.* **76**, 1 (1982).
32. F. Solymosi y A. Erdöhelyi, *J. Mol. Catal.* **8**, 471 (1980).
33. F. Solymosi, A. Erdöhelyi y M. Kocsis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 1003 (1981).
34. T. Inoue y T. Iizuka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82**, 1681 (1986).
35. A. Guerrero Ruiz y I. Rodríguez Ramos, *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 93 (1985).
36. A. Erdöhelyi, M. Pásztor y F. Solymosi, *J. Catal.* **98**, 166 (1986).
37. M.A. Henderson y S.D. Worley, *J. Phys Chem.* **89**, 1417 (1985).
38. K.J. Williams, A.B. Boffa, M. Salmeron, A.T. Bell y G.A. Somorjai, *Cat. Lett.* **9**, 415 (1991).
39. F. Solymosi, A. Erdöhelyi y T. Bánsági, *J. Catal.* **68**, 371 (1981).
40. A. Trovarelli, C. Mustaza y G. Dolcetti, *Appl. Catal.* **65**, 129 (1990).
41. R.B. Anderson, *The Fischer Tropsch Synthesis*, Academic Press, New York, 1984.
42. G.D. Weatherbee y C.H. Bartholomew, *J. Catal.* **87**, 352 (1984).
43. J. Káspár, M. Graziani, A.M. Rahman, A. Trovarelli, E.J.S. Vichi y E.C. da Silva, *Appl. Catal. A*, **117**, 125 (1994).
44. W. Makowski y R. Dziembaj, *J. Mol. Catal.* **91**, 353 (1994).
45. T.K. Campbell y J.L. Falconer, *Appl. Catal.* **50**, 189 (1989).
46. F. Solymosi, A. Erdöhelyi y M. Lancz, *J. Catal.* **95**, 567 (1985).
47. M.R. Praire, J.G. Highfield y A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **46**, 113 (1991).

## VIII. HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CATALIZADORES Pt/C y Pt-M/C

### 1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera es la causa principal de calentamiento global de la Tierra. La mayor parte de este contaminante procede de fuentes antropogénicas, concretamente de la combustión de materiales fósiles. Las consecuencias negativas del exceso de CO<sub>2</sub> en la atmósfera incitan a los investigadores al estudio de diferentes métodos para resolver el problema mediante procesos por los que se logre reducir la concentración de este contaminante y que supongan un aprovechamiento del mismo [1-3]. Desde este punto de vista, hay que tener en cuenta, además, que el dióxido de carbono es una fuente de carbono barata y abundante. Los dos usos más importantes del CO<sub>2</sub> son la síntesis de productos orgánicos que contengan el grupo carboxílico y los procesos de reducción para obtener otras moléculas interesantes (CO, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, etc.) [4].

Este último proceso ha sido y es objeto de varios estudios en los cuales se trata, principalmente, de desarrollar el catalizador más adecuado. En este sentido, ya ha sido estudiado con detalle el efecto de distintos metales en la reacción entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> [5-19]; y la naturaleza de la interacción que se establece entre el catalizador y el CO<sub>2</sub> [20-22]. En principio, un catalizador determinado resulta adecuado si es capaz de disociar hidrógeno y de activar la molécula de CO<sub>2</sub>. Dicha activación puede producirse por quimisorción molecular, quimisorción disociativa o por formación de especies tipo carbonato [5-8, 16, 20]. En consecuencia, es razonable pensar que la combinación de dos especies químicas con características específicas para cada una de las dos funciones mencionadas anteriormente podría resultar en un catalizador adecuado para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

Los óxidos de los metales alcalinos (MO) son especialmente interesantes para producir la activación de la molécula de CO<sub>2</sub>. La formación del carbonato implica el debilitamiento del enlace C-O comparado con el mismo en la molécula de CO<sub>2</sub> [23]. Además, como se ha demostrado recientemente en un estudio sobre la interacción CaO-CO<sub>2</sub> [24], la quimisorción de dióxido de carbono ocurre rápidamente, incluso a temperatura ambiente. Por otro lado, Reller y col. [25] que han estudiado la descomposición de carbonatos naturales, han encontrado que, en atmósfera de hidrógeno, la temperatura de descomposición se desplaza hacia valores más bajos. En el caso concreto del CaO, el producto principal de la reacción es monóxido de carbono. En todos los casos estudiados, si el carbonato se mezcla con un metal de transición, se produce una importante cantidad de metano. De acuerdo con estos resultados, los autores proponen que los óxidos de metales alcalinos, obtenidos por descomposición de los correspondientes carbonatos, son catalizadores potenciales para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, principalmente por ser sistemas efectivos de retención de CO<sub>2</sub> [25].

Teniendo en cuenta esta información y los conocimientos previos sobre las interacciones MO-CO<sub>2</sub> y MO-carbón [24, 26-32], en el presente trabajo se estudia la catálisis de la reacción CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> con catalizadores de MO soportados en carbón. El platino, que es uno de los metales de transición menos activos para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> [6] es, sin embargo, uno de los catalizadores más activos para disociar hidrógeno. Por esta razón, se espera que la combinación de MO (activo para activar CO<sub>2</sub>) y platino (activo para disociar hidrógeno) resulte en un sistema efectivo para hidrogenar dióxido de carbono. Así pues, en este trabajo se estudia la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Pt-M/carbón y además, se analiza la actividad de catalizadores M/carbón y Pt/carbón, estudiando en este caso el efecto del grado de dispersión del metal.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Soportes

Se han preparado tres soportes diferentes de acuerdo con el siguiente procedimiento: El soporte **A** se preparó por carbonización de una resina del polímero de fenolformaldehído, calentando en nitrógeno a 5 K/min hasta 1273 K y manteniendo a esta temperatura durante dos horas. Se trata de un carbón con una elevada pureza, una elevada área superficial ( $S_{B.E.T.}$  de unos 600 m<sup>2</sup>/g) y una porosidad bien desarrollada [27]. El soporte **A2** se obtuvo a partir del soporte **A** por oxidación con HNO<sub>3</sub> 15M a 353 K hasta sequedad. El tratamiento oxidante produce un incremento del área (BET) en unos 150 m<sup>2</sup>/g. La eliminación selectiva de complejos superficiales en el soporte **A2** resulta en el soporte **A4**. Este soporte se obtuvo por calentamiento del carbón **A2** hasta 800 K en nitrógeno para eliminar los grupos oxigenados menos estables, principalmente carboxílicos, que descomponen como dióxido de carbono. El soporte **A4** tiene una superficie BET de unos 850 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2 Catalizadores

Los catalizadores **Mg/A2** y **Ca/A2** se prepararon mediante la adición de iones Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, respectivamente, al soporte **A2**. El procedimiento empleado, descrito en la bibliografía [27], consiste en un proceso de intercambio iónico a partir de la disolución (1.5M) del acetato correspondiente. Se ha elegido el soporte **A2** porque, debido al elevado número de grupos superficiales que posee, puede intercambiar una cantidad máxima de iones Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup> [27]. El contenido en magnesio y calcio de estas muestras es 2.4 y 2.6 % en peso respectivamente.



Sin tener en cuenta el estado del alcalino-térreo en el soporte (es decir como un ión intercambiado o como óxido) los catalizadores se nombran con el símbolo correspondiente al elemento.

Los catalizadores Pt/carbón se prepararon por impregnación con la disolución acuosa de cloruro de tetraamín platino (II), [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>, en la concentración adecuada para obtener un contenido en platino de 1% (en peso). La impregnación se realizó en exceso de disolución (10 ml de disolución por gramo de carbón), pasando un flujo de nitrógeno a través de la disolución hasta la completa evaporación del disolvente. Después las muestras se secaron a 383 K durante una noche y se guardaron en un desecador hasta su uso. Los catalizadores **Pt-Ca/A2** y **Pt-Mg/A2** se prepararon por impregnación de las muestras **Ca/A2** y **Mg/A2** con el precursor de platino del mismo modo explicado arriba. El contenido en platino de las distintas muestras se presenta en la Tabla 1.

La dispersión de platino se estimó por quimisorción de hidrógeno de acuerdo con el siguiente procedimiento: i) tratamiento térmico en helio (flujo 60 ml/min) a 673 K durante dos horas (para evitar la descomposición del precursor de platino en hidrógeno, condiciones en las que se forma el hidruro [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>, que es móvil y conduce a la aglomeración de las partículas [33, 34]); ii) tratamiento en H<sub>2</sub> (60 ml/min) a 623 K durante 12 h, para lograr la reducción completa; iii) desgasificación en vacío a 573 K durante una hora y enfriamiento hasta 298 K y iv) dosificación de hidrógeno. Las isotermas de adsorción son lineales en el rango de presiones empleado (50-250 Torr). La monocapa de hidrógeno quimisorbido se calculó por extrapolación de la isoterma a presión cero. La Tabla 1 contiene los valores de dispersión de platino.

**Tabla 1.** Contenido en platino y calcio (% en peso) y dispersión de platino en los distintos catalizadores.

MUESTRA	%Pt	%M	Dispersión (Pt)	Dispersión (M)
Pt/A	0.62	-	0.70	-
Pt/A4	1.05	-	0.40	-
Pt/A2	0.96	-	0.28	-
Pt-Ca/A2	0.91	2.4	0.20	0.15
Pt-Mg/A2	1.19	2.1	0.26	*
Ca/A2	-	2.6	-	0.25
Mg/A2	-	2.4	-	*

\* No se ha determinado

### 2.3 Experimentos de Reacción a Temperatura Programada (RTP)

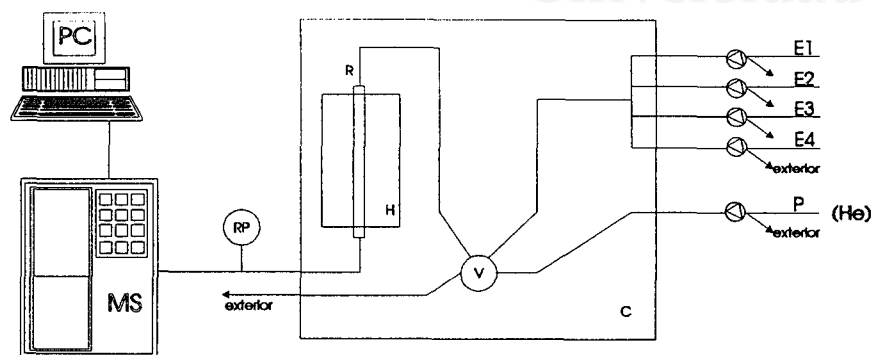
El sistema usado para llevar a cabo los experimentos de actividad catalítica mediante reacción a temperatura programada, consiste en un micro-reactor de flujo, que opera a presión atmosférica, acoplado a un espectrómetro de masas. El equipo incluye un sistema de válvulas que permite cambiar rápidamente el gas que entra al reactor sin que haya ningún efecto en el flujo total. A la salida del reactor, una parte del gas es enviado al espectrómetro de masas mediante un sistema de introducción clásico, consistente en un tubo capilar, una bomba rotatoria y una placa porosa (el esquema del dispositivo experimental se presenta en el capítulo IV de esta memoria).

Antes de los experimentos de RTP, los catalizadores de platino se redujeron *in situ* en las condiciones antes descritas, es decir: tratamiento en helio (60 ml/min) a 673 K durante 2 h y, a continuación, en hidrógeno (60 ml/min) a 623 K durante 12 h. Los catalizadores M/carbón se trataron en helio a 673 K (igual que los catalizadores de platino) o a 1250 K para eliminar los grupos superficiales del carbón. Tras los tratamientos térmicos, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en hidrógeno (o helio en el caso de los catalizadores M/C) y luego, dicho gas se sustituyó por la mezcla gaseosa He/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (87% He/10% H<sub>2</sub>/3% CO<sub>2</sub>); en todos los casos con un flujo de 60 ml/min. Cuando los niveles de los gases estuvieron estables, las muestras se calentaron a 20 K/min hasta 1250 K. La cantidad de muestra usada fue en todos los experimentos de unos 200 mg, excepto en el caso de la muestra **Mg/A2** en que se usaron sólo 100 mg.

### 2.4 Experimentos isoterms a distintas presiones

Estos experimentos se han llevado a cabo en un sistema experimental como el que se muestra esquemáticamente en la Figura 1. El reactor de flujo (R), puede operar a presión elevada y consiste en un tubo de acero de 15.8 cm de longitud y un volumen de 5 cm<sup>3</sup>. La presión en el mismo se ajusta mediante un regulador (RP) situado a la salida del mismo. Como se observa en el esquema, el reactor, que se sitúa dentro de un horno (H), se encuentra a su vez, junto con las conducciones de entrada de gases (E1, E2, E3, E4 y P) y la válvula (V) en el interior de una cámara calefactada (C). Todo este dispositivo forma parte del equipo comercial denominado BTRS Junior de la casa Autoclave Engineering.

La mezcla de gases reactivos se prepara ajustando la proporción de flujos de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>. Igual que en los experimentos de RTP se han usado relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=3; además, se han usado otras proporciones H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> para estudiar el orden de la reacción respecto a cada uno de los reactivos. En este caso, la presión total requerida se logra añadiendo helio.



**Figura 1:** Dispositivo experimental utilizado en los experimentos isotermos a presión.

El análisis de los gases a la salida del reactor se realiza por espectrometría de masas. El espectrómetro utilizado es el modelo Basic-Cube de Balzers (Figura 1).

Para realizar los experimentos isotermos a distintas presiones se ha seleccionado una muestra, la denominada **Pt-Ca/A2**, que contiene platino y calcio (ver Tabla 1). Se han usado 0.29 g de catalizador y una velocidad espacial de 4000 h<sup>-1</sup>. La reacción se ha estudiado a 473 K, 493 K, 523 K, 543 K y 573 K, y con presiones totales de 1, 10 y 20 atm.

En ambos tipos de experimentos (RTP e isotermos) se ha comprobado la ausencia de limitaciones difusionales. En el caso de la difusión en el interior de la partícula se ha calculado el módulo de Thiele [35, 36], a partir del cual se ha obtenido un factor de efectividad próximo a la unidad, lo que indica que en el proceso no existen problemas de difusión. En el caso de difusión en el exterior de la partícula se ha calculado el gradiente de concentración en la capa de gas que rodea a la partícula. El gradiente calculado es  $\ll 0.05$ , por lo que puede considerarse despreciable, indicando que no existen problemas difusionales en el exterior de las partículas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Experimentos de RTP

##### 3.1.1 Estudio de los soportes

Los experimentos de RTP muestran que se produce una importante interacción entre el hidrógeno y el soporte. La extensión de dicha interacción depende de la química superficial del soporte y, en todos los casos, la gasificación se inicia por encima de los 1073 K. Hay que destacar que durante el experimento de RTP no se produce reacción entre el hidrógeno y el dióxido de carbono. Las características relacionadas con el consumo de hidrógeno han sido observadas e interpretadas anteriormente en un estudio de reducción a temperatura programada (con hidrógeno) realizado con estos soportes [37]. La interacción del hidrógeno con los soportes ocurre mediante la ocupación de los sitios activos que quedan libres tras la descomposición de los complejos oxigenados o por reducción de estos complejos [37].

Estos experimentos dan información sobre la contribución del soporte en los experimentos de RTP realizados con catalizadores. Sin embargo, es importante destacar que los resultados obtenidos no pueden usarse para restar la contribución del soporte en los experimentos de RTP, ya que la presencia de un catalizador (Ca, Mg y/o Pt) puede cambiar significativamente la extensión y el tipo de interacción entre el hidrógeno y el soporte. Un estudio previo discute estos aspectos en detalle [37].

##### 3.1.2 Estudio de los catalizadores

Los perfiles de RTP obtenidos muestran la evolución en los niveles de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. En los espectros se han incluido las cantidades CO<sub>2</sub> + CO (b1) y CO<sub>2</sub> + 1/2CO (b2) que representan el balance de dióxido de carbono si la reacción que tiene lugar es la inversa de la reacción del gas de agua (RWGSR) (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ CO + H<sub>2</sub>O) o la reacción de gasificación del carbón con CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> + C ⇌ 2CO), respectivamente. Es necesario mencionar que la determinación del agua en estos experimentos conlleva algunos problemas debido a la dificultad para evitar la condensación y debido al importante fondo que tiene la señal correspondiente a la relación  $m/e=18$  en el espectrómetro de masas. Por este motivo, existe una cierta incertidumbre sobre la temperatura a la cual se produce la evolución de agua (en el experimento de RTP puede aparecer con retraso) y es difícil realizar una cuantificación precisa. Sin embargo, en el perfil de evolución de H<sub>2</sub>O se presenta el espectro de RTP porque la forma del mismo aporta información sobre la relación entre la formación de agua y los cambios en los niveles de los otros gases (por ejemplo, acerca del tipo de reacción que está ocurriendo).

### 3.1.2.1 Catalizadores M/carbón

Las Figuras 2 y 3 presentan la evolución de gases durante los experimentos de RTP realizados con los catalizadores **Mg/A2** y **Ca/A2**. Estos perfiles de RTP muestran que el producto de carbono más importante de la reacción es CO. Se observa que en los dos catalizadores, la evolución de monóxido de carbono se inicia a una temperatura muy superior (sobre los 750 K) a la considerada como típica para reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> (entre 400 y 673 K) [5-19]. Esto indica que ni **Mg/A2** ni **Ca/A2** son catalizadores adecuados para esta reacción.

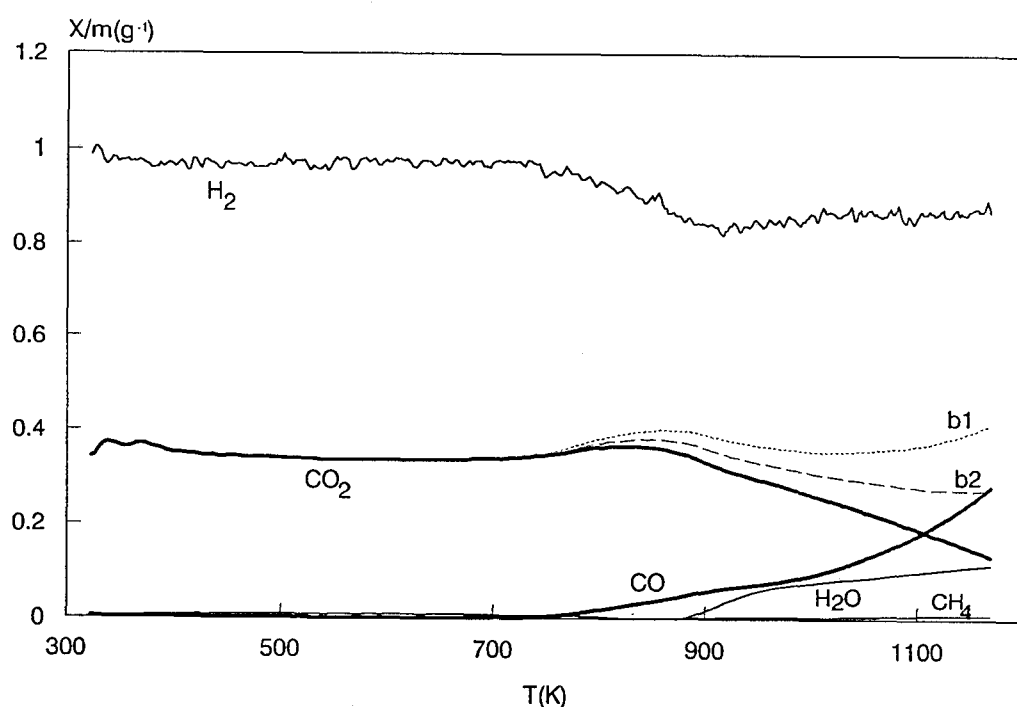
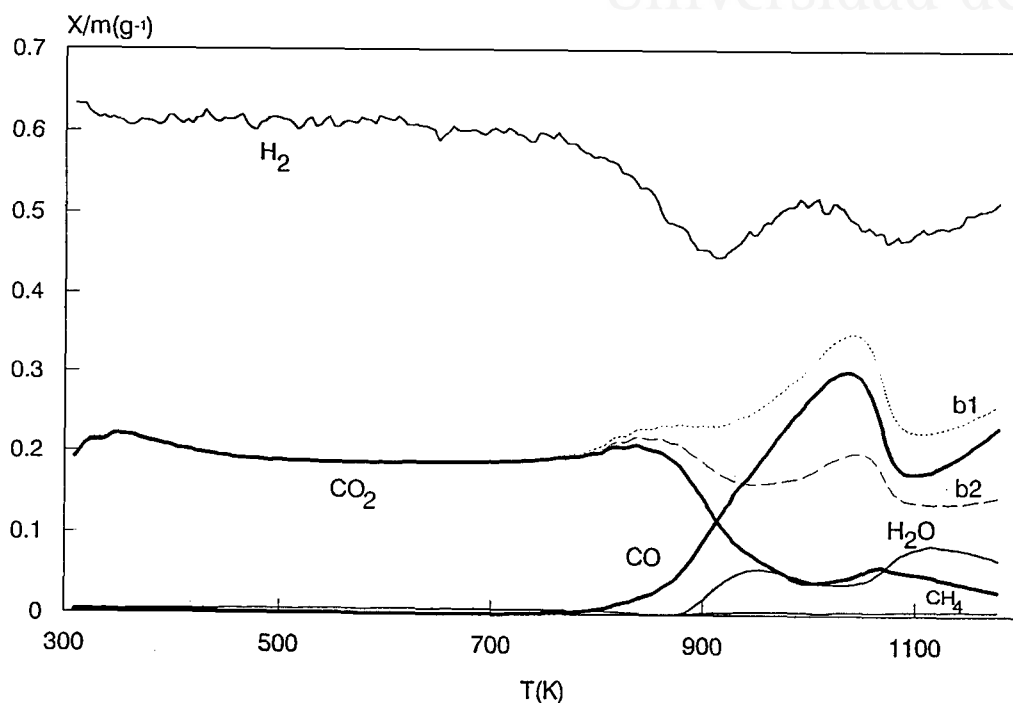


Figura 2. Espectro RTP de la muestra Mg/A2 tratada en He a 673 K.  $b1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b2 = \text{CO}_2 + 1/2\text{CO}$ .

La gran cantidad de complejos oxigenados superficiales presentes en el soporte **A2** (un soporte altamente oxidado) [37], introduce una complejidad adicional a los experimentos de RTP. La descomposición de los grupos oxigenados superficiales en los experimentos mostrados en las Figuras 2 y 3, da lugar a una importante desviación en el nivel de evolución de CO<sub>2</sub> (observar que los balances b1 y b2 comienzan a desviarse a unos 700 K en ambos casos). Además, no es posible distinguir entre el CO que procede de las reacciones (hidrogenación o gasificación) del que procede de la descomposición de los grupos oxigenados superficiales. Por este motivo no es posible determinar la importancia relativa de las dos reacciones del CO<sub>2</sub>, ni tampoco las diferencias entre la actividad

catalítica de las muestras **Mg/A2** y **Ca/A2**. Para evitar estas dificultades, se han realizado experimentos adicionales tras un tratamiento térmico de las muestras, a 1250 K en helio, con el que se eliminan la mayoría de los grupos superficiales oxigenados.

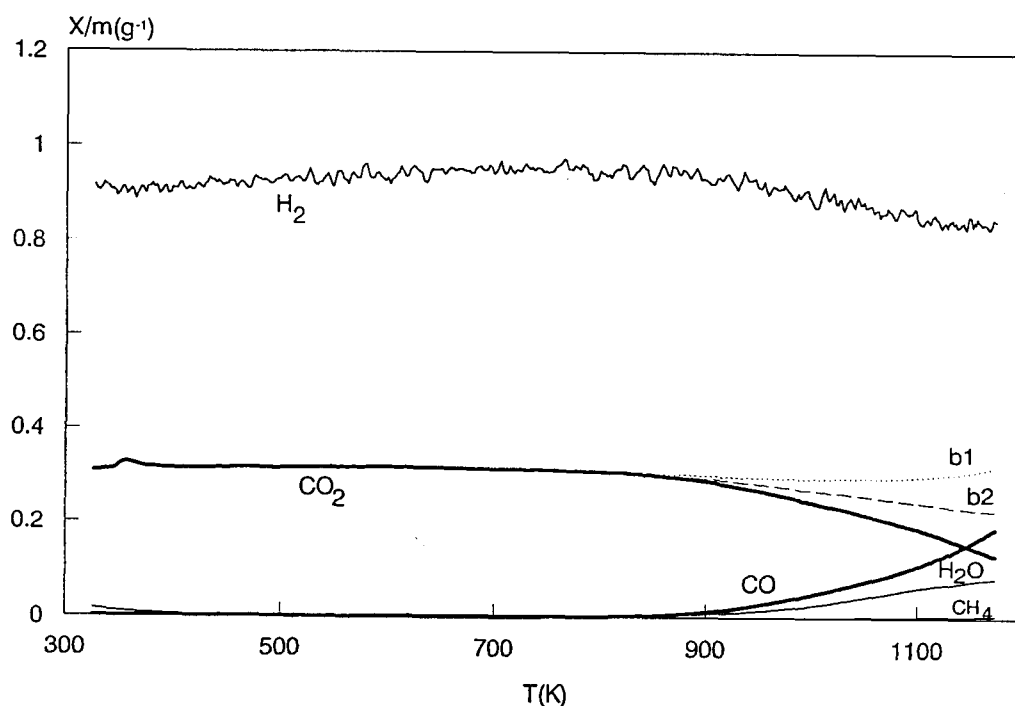


**Figura 3.** Espectro RTP de la muestra **Ca/A2** tratada en He a 673 K.  $b1 = CO_2 + CO$  y  $b2 = CO_2 + 1/2CO$ .

Las Figuras 4 y 5 presentan los perfiles de RTP obtenidos con las muestra **Mg/A2** y **Ca/A2** tras haber sido sometidas al tratamiento a 1250 K en He. Una vez eliminados los complejos oxigenados, los procesos que ocurren principalmente son la gasificación del carbón y la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Los espectros obtenidos muestran que el producto carbonado más importante es el CO, cuya evolución, coincidiendo con el consumo de CO<sub>2</sub>, se inicia a  $T > 673$  K. Además, se forma una pequeña cantidad de metano a  $T \geq 800$  K. Comparando las muestras **Ca/A2** y **Mg/A2** (Figuras 4 y 5) se observa que en la primera la formación de CO ocurre a temperaturas algo más bajas y el consumo de CO<sub>2</sub> es mayor, lo que indica una mayor actividad catalítica para cualquiera de las dos reacciones que tienen lugar (es decir, la gasificación del carbón y la hidrogenación de CO<sub>2</sub>). Hay que destacar que los metales alcalino-térreos son buenos catalizadores para la reacción de gasificación del carbón con CO<sub>2</sub> [30, 38, 39] (siendo el calcio el mejor de este grupo de elementos [30, 39]). Por tanto, a temperatura elevada (por encima de los 700 K) esta reacción tiene gran importancia en el espectro de RTP. De hecho, en el caso de la muestra **Ca/A2** (Figura 5)

la temperatura a la que se inicia la evolución de CO (unos 800 K) es similar a la observada en procesos de gasificación catalizada del carbón con CO<sub>2</sub> [32].

La contribución de ambas reacciones (gasificación del carbón e hidrogenación de CO<sub>2</sub>) se distingue claramente observando los balances b1 y b2 ( $b1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b2 = \text{CO}_2 + 1/2 \text{CO}$ ). Como se muestra en las Figuras 4 y 5 ninguno de los dos balances se ajusta completamente al experimento global de RTP. En general la relación CO<sub>2</sub> + CO (b1) (correspondiente a la reacción de hidrogenación) sobreestima el balance real, mientras que lo contrario ocurre con el cálculo CO<sub>2</sub> + 1/2 CO (b2) (correspondiente a la reacción de gasificación). Esto indica que ambas reacciones participan en el proceso global en una extensión importante. Cuando se comparan las dos muestras se observa que el balance b1 se mantiene hasta una temperatura más alta en el caso de la muestra **Mg/A2** que en de la muestra **Ca/A2**. Esto sugiere que el magnesio tiene una mayor selectividad hacia la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono que el calcio.



**Figura 4.** Espectro RTP de la muestra Mg/A2 tratada en He a 1250 K;  $b1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b2 = \text{CO}_2 + 1/2 \text{CO}$ .

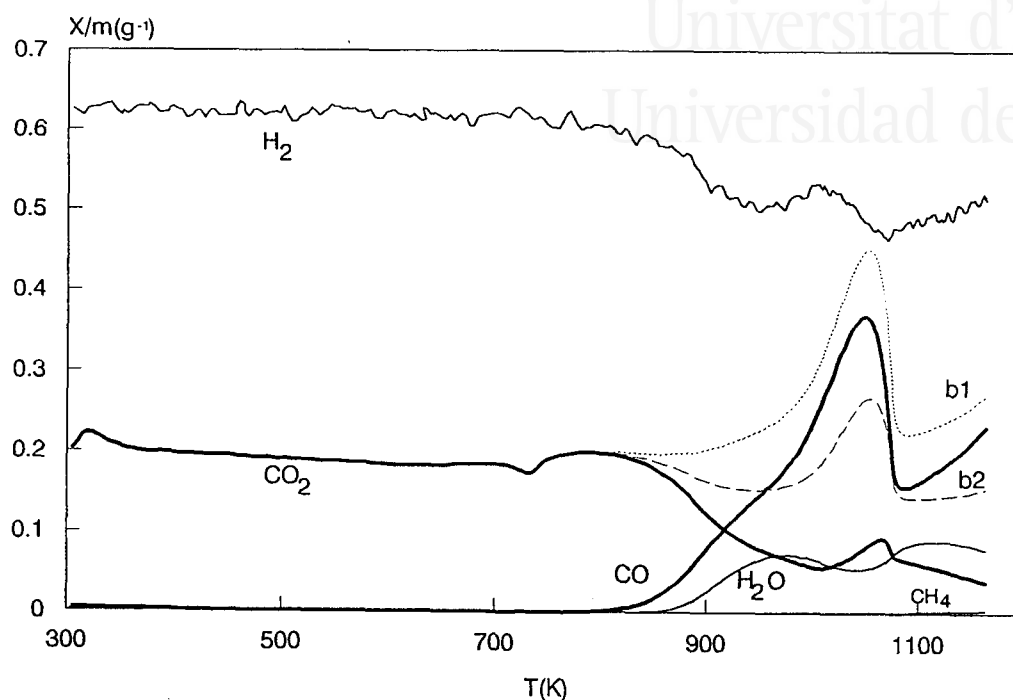
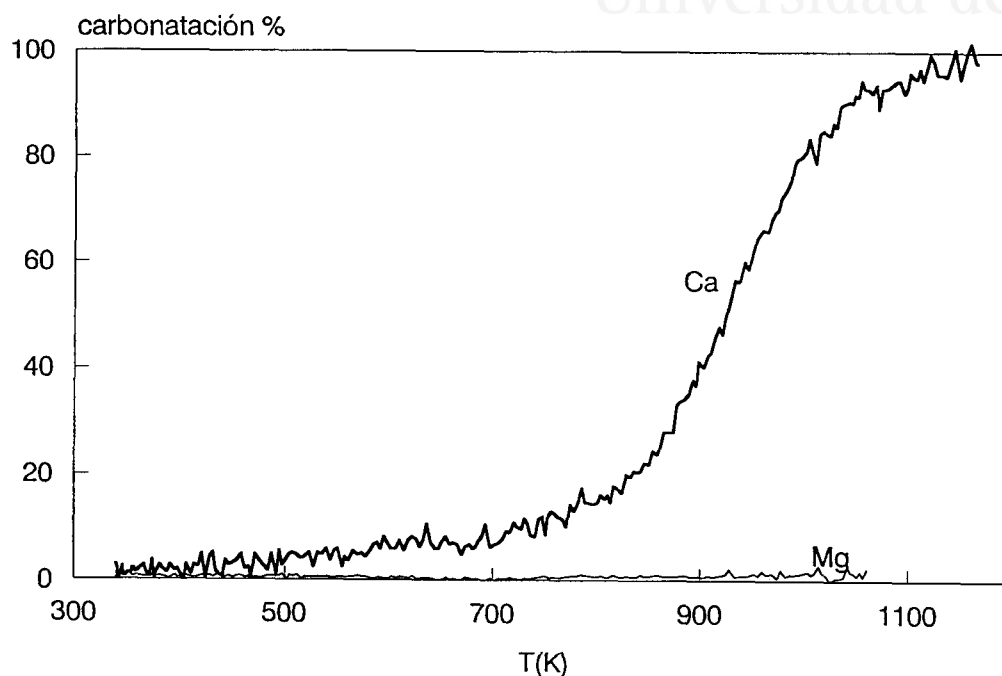


Figura 5. Espectro RTP de la muestra Ca/A2 tratada en He a 1250 K; b1=CO<sub>2</sub>+CO y b2=CO<sub>2</sub>+1/2CO.

En el caso de la muestra **Ca/A2**, los dos balances (Figura 5) muestran características similares a las observadas previamente en el estudio mediante RTP de la reacción CaO-CO<sub>2</sub> y de la reacción de gasificación del carbón con CO<sub>2</sub> catalizada por calcio [24, 32]. Es decir, se produce consumo de CO<sub>2</sub> entre 400 y 750 K, debido a la carbonatación de CaO y un máximo en la evolución de CO<sub>2</sub> a unos 1080 K, que se atribuye a la descomposición de CaCO<sub>3</sub> [24, 32]. En el caso del catalizador **Mg/A2**, los balances de CO<sub>2</sub> (Figura 4) no muestran estas características. No aparece ni la carbonatación del MgO ni la descomposición del carbonato. Esto significa que en las condiciones empleadas, el proceso de carbonatación de MgO no está favorecido. Este aspecto ha sido estudiado, además, mediante experimentos de termogravimetría (TG). En la Figura 6 se muestra el porcentaje de carbonatación frente a la temperatura cuando CaO y MgO (obtenidos por descomposición de los correspondientes acetatos) se tratan térmicamente en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Se observa claramente que la reacción del CaO con el CO<sub>2</sub> se inicia a una temperatura relativamente baja (a partir de los 350 K) y que la carbonatación completa se alcanza a unos 1100 K. Sin embargo, en el mismo rango de temperatura el MgO no se carbonata. El comportamiento tan diferente de estos óxidos puede explicarse considerando que tienen una reactividad muy distinta. Las diferencias en reactividad son consecuencia de la diferente



estabilidad de los óxidos MO. La energía reticular del MgO es más alta que la del CaO, lo que se manifiesta en que el punto de fusión del MgO es unos 200 K más alto que el del CaO (2826 K y 2613 K respectivamente) [40].



**Figura 6.** Porcentaje de carbonatación de las muestras CaO y MgO.  $b_1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b_2 = \text{CO}_2 + 1/2\text{CO}$ .

En este sentido, teniendo en cuenta el objetivo de este trabajo, puede decirse que el CaO es más adecuado que el MgO como catalizador de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> porque tiene una mayor afinidad para retener y activar la molécula de CO<sub>2</sub>.

La actividad catalítica de las muestras **Mg/A2** y **Ca/A2** se explica considerando que pueden activar la molécula de CO<sub>2</sub> por formación del anión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, en el que el enlace C-O es más débil que en la molécula de dióxido de carbono [23]. La menor actividad del magnesio frente al calcio se debe a la escasa carbonatación del MgO. Por otro lado, la baja actividad de ambos, calcio y magnesio, puede relacionarse con el hecho de que no interaccionan efectivamente con el hidrógeno. Hay que destacar que debido a la estabilidad de las especies MgO y CaO [40], su reacción con hidrógeno sólo ocurre a temperaturas muy altas.

Hasta aquí, se ha analizado la actividad de los catalizadores que son capaces de activar la molécula de dióxido de carbono pero que, prácticamente, no interaccionan con el hidrógeno. A continuación, se estudia el comportamiento del platino en este sistema. El platino es un catalizador muy activo frente a la disociación de hidrógeno pero con una baja actividad para disociar dióxido de carbono [20-22].

### 3.1.2.2 Catalizadores Pt/carbón. Influencia de la dispersión de platino

Las Figuras 7 a 9 presentan los espectros de RTP obtenidos usando catalizadores Pt/carbón con diferente grado de dispersión del metal. La dispersión disminuye de la muestra **Pt/A** a la muestra **Pt/A2** (ver Tabla 1). Las diferencias observadas en la dispersión de platino están relacionadas con la diferente química superficial y textura de los soportes [41]. En una primera observación, los perfiles de RTP muestran que hay un efecto de la dispersión de platino en el consumo de dióxido de carbono y en la evolución de CO, de manera que cuanto mayor es la dispersión de platino mayor es la actividad catalítica. Así en la muestra **Pt/A** la reacción de hidrogenación se inicia a unos 570 K, mientras que en la muestra menos dispersa, **Pt/A2**, comienza a unos 800 K.

Cuando se comparan los tres experimentos de RTP, se observan algunas diferencias que proceden no sólo de la distinta dispersión de platino sino también del distinto grado de oxidación de los soportes. La interpretación de los experimentos de RTP se hace más compleja cuando hay una importante cantidad de grupos oxigenados en la superficie de los soportes (muestras **Pt/A4** y **Pt/A2**).

La muestra **Pt/A** fue preparada con el soporte **A**, que contiene pocos grupos superficiales. Por tanto, en el experimento de RTP, sólo hay que considerar las reacciones de hidrogenación de CO<sub>2</sub> y de gasificación del carbón. El balance CO<sub>2</sub> + CO (b1, correspondiente a la reacción de hidrogenación) se ajusta al espectro hasta unos 900 K, temperatura a la que el consumo de dióxido de carbono y la producción de monóxido de carbono son similares. A partir de los 900 K, el balance CO<sub>2</sub> + CO se desvía por encima del nivel de CO<sub>2</sub> indicando que está ocurriendo una nueva reacción que produce una gran cantidad de CO (la gasificación del carbón). Esto se aprecia claramente en el cambio de pendiente que presenta la curva de evolución de CO a unos 920 K.

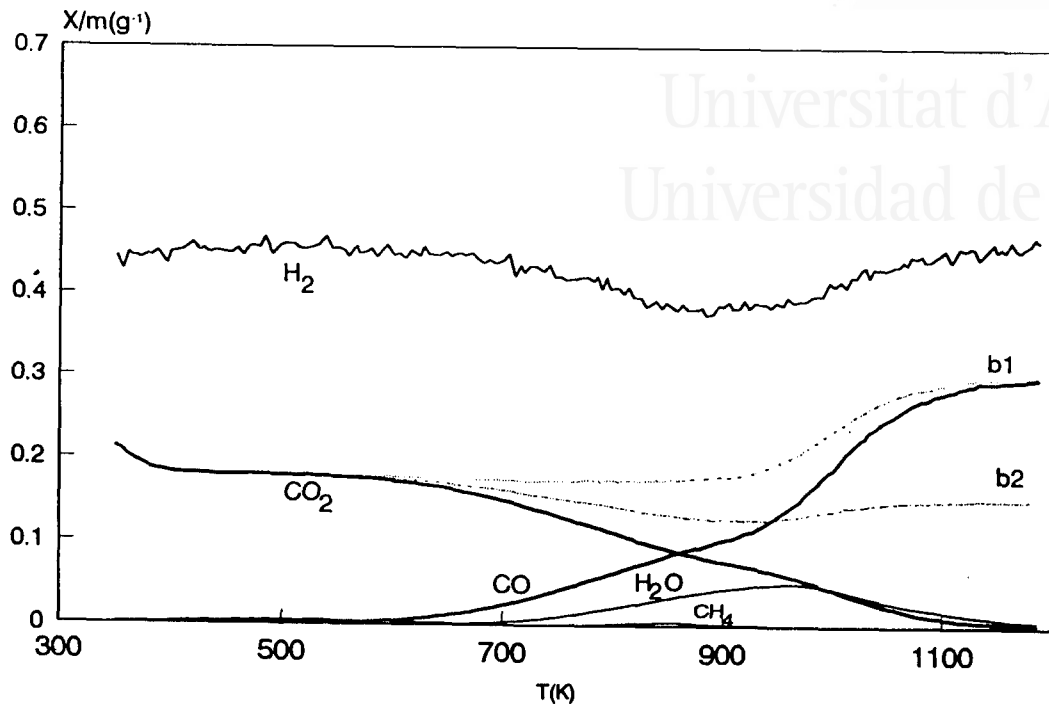


Figura 7. Espectro RTP de la muestra Pt/A;  $b1 = CO_2 + CO$  y  $b2 = CO_2 + 1/2CO$ .

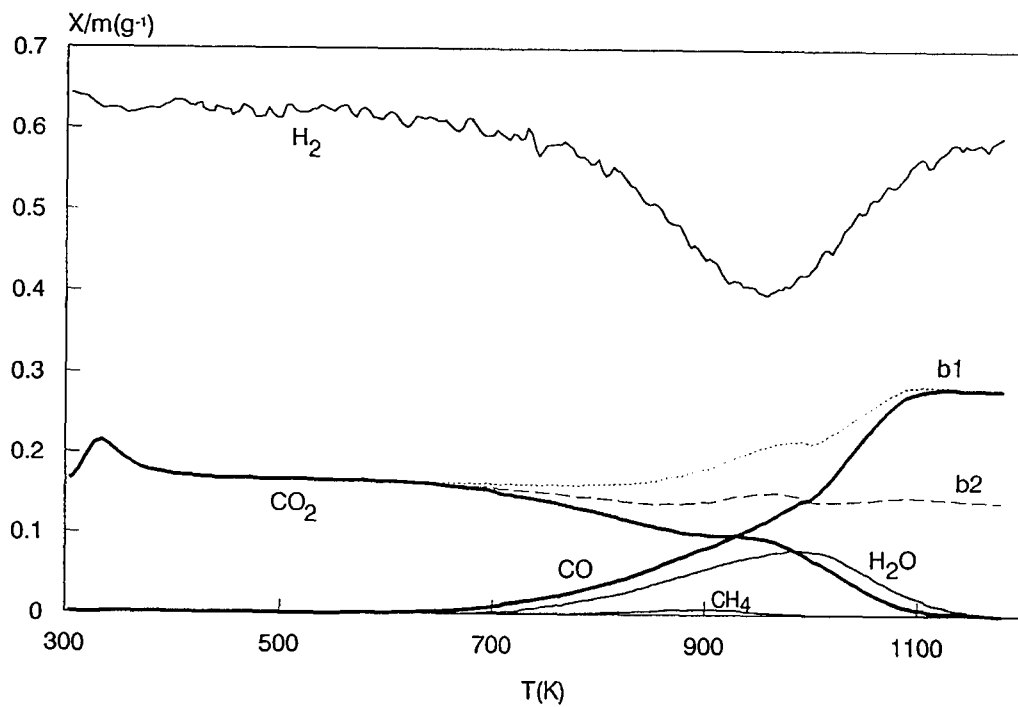


Figura 8. Espectro RTP de la muestra Pt/A4;  $b1 = CO_2 + CO$  y  $b2 = CO_2 + 1/2CO$ .

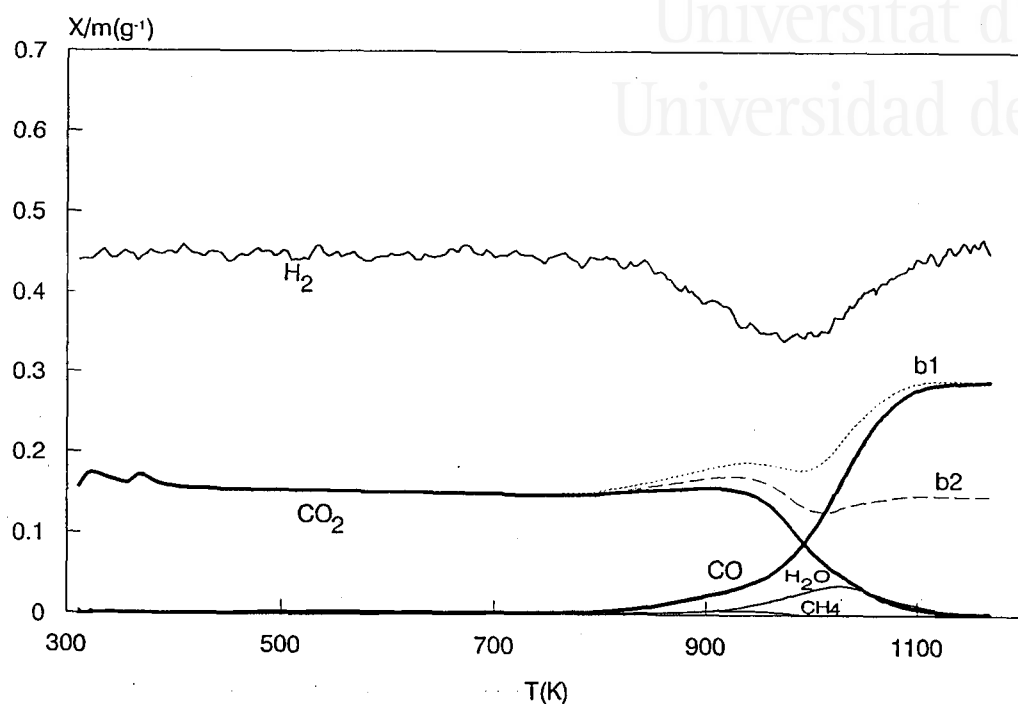


Figura 9. Espectro RTP de la muestra Pt/A2;  $b1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b2 = \text{CO}_2 + 1/2\text{CO}$ .

El catalizador **Pt/A4** está preparado con un soporte (el carbón **A4**) que se obtuvo por tratamiento térmico del carbón **A2** a 800 K. Con este tratamiento térmico se descomponen la mayoría de los grupos carboxílicos pero además, como se expone en un estudio previo [37], se produce una transformación parcial de algunos grupos superficiales de oxígeno para formar grupos anhídrido más estables. Cuando el soporte **A4** se estudió mediante RTP en hidrógeno (5%) [37], se encontró que la descomposición de este nuevo tipo de grupos anhídrido produce una molécula de CO<sub>2</sub> y un complejo reactivo C(O) que puede ser reducido por hidrógeno. De acuerdo con los comentarios anteriores, el experimento RTP de la Figura 8 debería ser analizado, a partir de los 800 K, considerando no sólo la contribución de la gasificación del carbón y la hidrogenación de dióxido de carbono sino también la evolución y reducción de complejos oxigenados. El experimento de RTP en este catalizador muestra que el consumo de CO<sub>2</sub> comienza a unos 680 K (más de 100 K por encima que en la muestra **Pt/A**) y que el balance CO<sub>2</sub> + CO (**b1**) se mantiene hasta unos 800 K. El cambio en la curva de CO a unos 1000 K (similar al observado en la muestra **Pt/A** a unos 920 K) indica la importancia creciente de la reacción de gasificación a partir de dicha temperatura. En la Figura 8 también se observa que el balance **b1** presenta un hombro a unos 950 K junto con una disminución en la velocidad de consumo de CO<sub>2</sub>. Ambos fenómenos están relacionados con la desorción de grupos superficiales oxigenados. La disminución en el nivel de hidrógeno se inicia casi a la misma temperatura que lo hace

el nivel de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, a partir de 850 K el consumo de hidrógeno es claramente mayor que el consumo de dióxido de carbono. Esto significa que el hidrógeno reacciona tanto con las moléculas de CO<sub>2</sub> como con el soporte (por reducción de complejos oxigenados y reacción con los sitios activos del carbón que quedan libres por desorción de los complejos oxigenados superficiales [37]).

Finalmente, el catalizador **Pt/A2** (preparado con el soporte más oxidado) muestra una baja actividad catalítica en la hidrogenación de dióxido de carbono (Figura 9). La producción de monóxido de carbono (por gasificación del carbón, por hidrogenación de CO<sub>2</sub> o por descomposición de complejos oxigenados) se inicia a unos 800 K. Al igual que en el caso de la muestra **Pt/A4**, aparece un hombro en el balance b1 (CO<sub>2</sub> + CO) a unos 930 K que está relacionado con la desorción de complejos oxigenados superficiales. Además, prácticamente en todo el rango de temperatura, el consumo de hidrógeno es mayor que el consumo de CO<sub>2</sub> y que la producción de CO. Esto significa que una gran parte del hidrógeno reacciona con el soporte (por reducción de grupos oxigenados superficiales e interacción con los sitios activos del carbón).

Como resumen, estos resultados muestran que la actividad del platino para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> aumenta con la dispersión del metal. Los mejores resultados se obtienen con la muestra **Pt/A**, cuya dispersión es del 70%. La actividad catalítica de los catalizadores de platino es mayor que la de los catalizadores preparados con alcalinotérreos. Parece, por tanto, que la disociación de hidrógeno es el paso más importante en la reducción de dióxido de carbono. Sin embargo, no puede descartarse un posible efecto del platino en la activación de la molécula de CO<sub>2</sub> por medio de especies de tipo Pt-H.

Seguidamente, se analiza la actividad de un catalizador preparado combinando las dos especies: platino y el alcalino-térreo. En este nuevo catalizador una especie puede activar la molécula de CO<sub>2</sub> (el alcalino-térreo) y la otra puede disociar hidrógeno con gran efectividad (el platino).

### 3.1.2.3 Catalizadores Pt-M/carbón

Antes de pasar al análisis de los espectros de RTP obtenidos para las muestras **Pt-M/A2**, hay que mencionar que la dispersión de estos catalizadores es similar a de los catalizadores Pt/carbón menos dispersos (alrededor del 25%) (ver Tabla 1).

Las Figuras 10 y 11 muestran los perfiles de RTP obtenidos para las muestras **Pt-Mg/A2** y **Pt-Ca/A2**. Como ocurre con los catalizadores M/A2 (Figuras de 2 a 5), el catalizador de calcio es más activo que el de magnesio. Así, la producción de monóxido de carbono y de metano ocurre en el primero a temperatura más baja. Además en la muestra

**Pt-Ca/A2** el balance  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  se ajusta bien al espectro hasta unos 800 K, mientras que en la muestra **Pt-Mg/A2** se observa una cierta desviación a unos 725 K. Esta desviación puede ser producida tanto por desorción de grupos oxigenados superficiales como por gasificación del carbón. A temperatura elevada ( $T > 950$  K) se observa la gran evolución de CO, principalmente procedente de la gasificación del carbón. El exceso en el consumo de hidrógeno, con respecto a la cantidad de CO desorbido como producto de reacción, indica que parte del hidrógeno reacciona con la superficie del carbón (por reducción de complejos oxigenados superficiales y por interacción con sitios activos del carbón).

Tanto en la muestra **Pt-Ca/A2** como en la **Pt-Mg/A2**, el perfil de RTP muestra picos relacionados con la descomposición de carbonato (a 900 K y a 1000 K en las muestras **Pt-Mg/A2** y **Pt-Ca/A2** respectivamente). Como se ha expuesto anteriormente, con el catalizador **Ca/A2** el espectro de RTP muestra las características correspondientes a la descomposición del carbonato, mientras que esto no sucede con la muestra **Mg/A2**. Sin embargo, cuando el platino está presente, en ambos casos se detecta la descomposición del carbonato. Este resultado sugiere que o bien existe una interacción Pt-M efectiva (al menos con magnesio), como consecuencia de la cual aumenta la reactividad de los óxidos de alcalino-térreo; o bien que el hidrógeno, altamente reactivo, producido por el platino modifica las características superficiales de los óxidos alcalino-térreos y por tanto su reactividad.

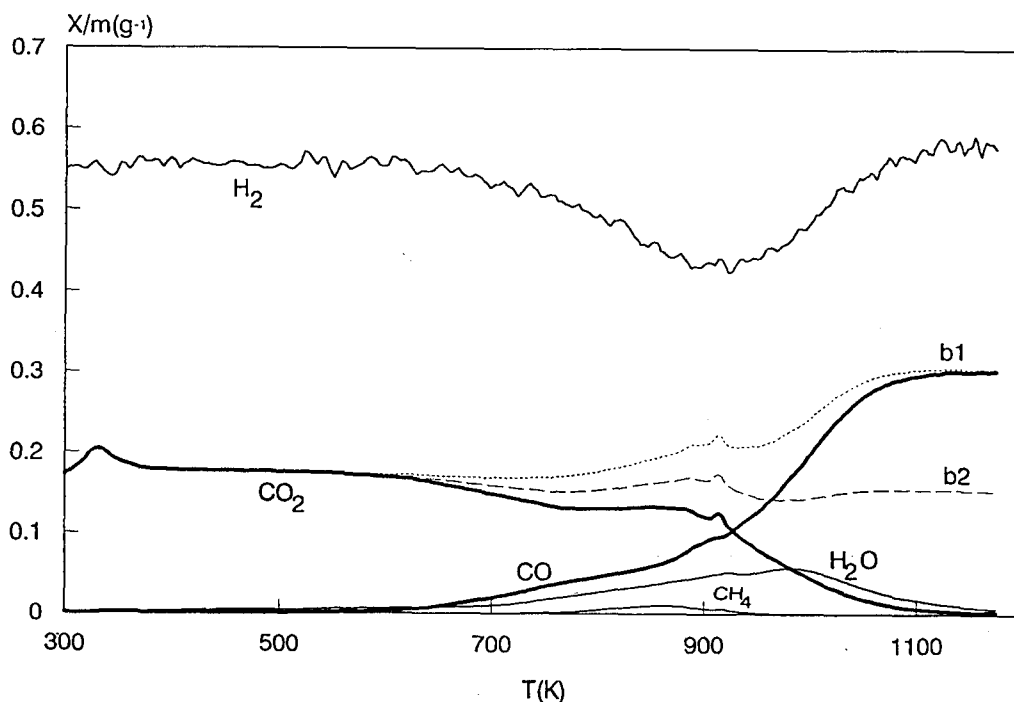


Figura 10. Espectro RTP de la muestra **Pt-Mg/A2**;  $b1 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  y  $b2 = \text{CO}_2 + 1/2\text{CO}$ .

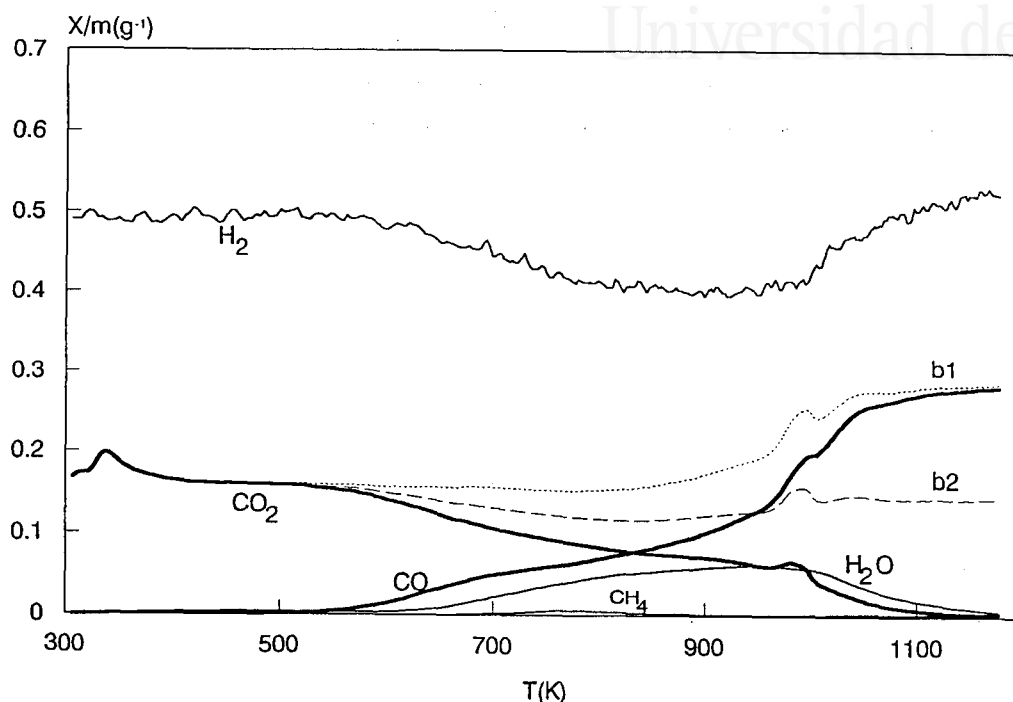


Figura 11. Espectro RTP de la muestra Pt-Ca/A2; b1 = CO<sub>2</sub> + CO y b2 = CO<sub>2</sub> + 1/2CO.

#### 3.1.2.4 Comparación de resultados de RTP

En este apartado se comparan los resultados sobre la actividad de los distintos catalizadores y se discute el proceso de forma global. Las diferencias entre los espectros de los catalizadores Pt-M/A2 con los M/A2 (comparar Figuras 2-5 con Figuras 10 y 11), indican que la presencia de platino mejora la actividad catalítica en una extensión importante: la temperatura a la que se inicia el consumo de hidrógeno (o la producción de CO) es al menos 170 K más baja. Por otro lado, con respecto al catalizador Pt/A2 (muestra con una dispersión similar a la de los catalizadores Pt-M/A2, ver Tabla 1) (Figura 9) la presencia del alcalino-térreo hace que la producción de CO se desplace hacia temperaturas más bajas; en el caso del catalizador Pt-Ca/A2 la evolución de CO se inicia a una temperatura unos 200 K inferior.

La Tabla 2 presenta los datos cinéticos calculados a partir de los experimentos de RTP en los distintos catalizadores. La producción de CO se expresa como frecuencia de *turnover*. La frecuencia de *turnover* correspondiente al metano no se presenta porque este

compuesto aparece a temperatura bastante elevada y la cantidad formada es muy pequeña. Como se observa en la Tabla 2, el catalizador que contiene platino y calcio presenta una actividad catalítica incluso mayor que la de los catalizadores de platino con dispersión elevada (muestras **Pt/A** y **Pt/A4**) (Figuras 7 y 8).

**Tabla 2.** Datos cinéticos de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Pt-M/C y Pt/C.

MUESTRA	E <sub>a</sub> (CO) (KJ/mol)	Conversión de CO <sub>2</sub> (%)		N(CO)* (x 10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	
		573 K	673 K	573 K	673 K
Pt/A	55	1.6	9.3	4.4	25.7
Pt/A4	60	0.0	1.6	0.0	7.7
Pt/A2	60	0.0	0.0	0.0	0.0
Pt-Ca/A2	50	6.2	28.0	40.0	185.0
Pt-Mg/A2	75	0.0	8.4	0.0	32.7

\*N(CO) = moléculas de CO formadas/ átomo de Pt superficial /segundo.

La energía de activación aparente ha sido calculada a partir de la parte inicial de la curva de evolución de CO en los experimentos de RTP. Excepto para la muestra **Pt-Mg/A2**, los valores obtenidos son similares en los distintos catalizadores. La magnitud de la energía de activación es próxima a la obtenida en otros trabajos para la producción de CO por hidrogenación de CO<sub>2</sub> [5-8, 12, 18].

### 3.2 Experimentos isotermos a distintas presiones

Los experimentos en condiciones isotermas se han realizado sólo con uno de los catalizadores preparados. Se ha seleccionado la muestra **Pt-Ca/A2** (%Pt=0.91, %Ca=2.4, D=0.20), que es la que exhibe una mayor actividad catalítica en el estudio RTP anterior.

Los experimentos se han llevado a cabo a varias temperaturas entre 473 y 573 K y a varias presiones: presión atmosférica, 10 y 20 atmósferas. Al igual que en los experimentos de RTP, la proporción H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> utilizada es 3/1; pero en este caso se emplean gases puros (sin dilución en un gas inerte). Como se ha expuesto en la parte experimental, se ha usado una velocidad espacial de 4000 h<sup>-1</sup> (valor que está comprendido entre los que se encuentran en la bibliografía), que corresponde en nuestro dispositivo experimental a un flujo de 16 ml/min.



En una visión general de este estudio, cabe mencionar en primer lugar, que aun en condiciones de presión elevada (hasta 20 atm) la reacción produce casi exclusivamente CO y H<sub>2</sub>O. Aunque se detecta la presencia de otros productos, la selectividad para el CO es siempre superior al 97%. Por este motivo, en la discusión que sigue, la velocidad de reacción estará siempre referida a la formación de CO. En este apartado se incluyen básicamente los resultados de actividad a varias presiones y temperaturas junto con los experimentos realizados para determinar el orden de la reacción y el cálculo de la energía de activación del proceso.

### 3.2.1 Actividad y selectividad

Igual que ocurre con los experimentos de RTP, con la mezcla CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He (3%/10%/87%), en el caso de utilizar reactivos puros (sin diluyente) y una presión total igual o superior a la atmosférica, durante la reacción se produce básicamente CO y H<sub>2</sub>O. Esto significa que también en estas condiciones la reacción que tiene lugar, principalmente, es la inversa de la reacción del gas de agua (RWGS). En la Figura 12 se presenta, como ejemplo, el resultado de un experimento realizado a 493 K y 10 atm.

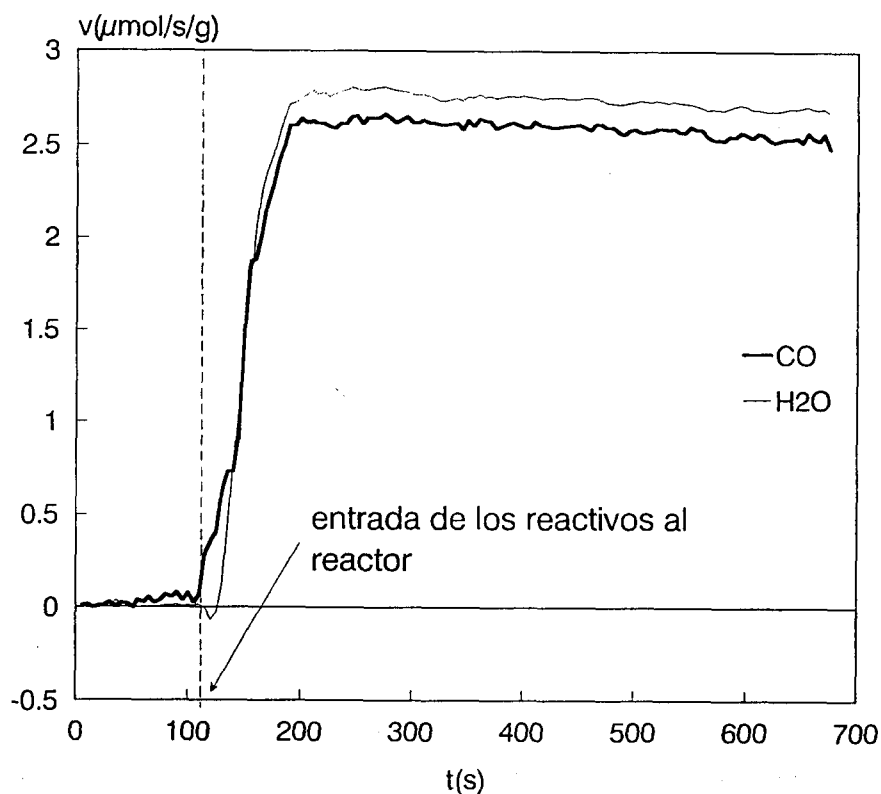


Figura 12. Hidrogenación de CO<sub>2</sub>. P=10 atm, T=493 K

En este caso, además, se detectan, aunque en pequeña proporción, las masas 15, 29, 30, 31 y 32. Teniendo en cuenta el fraccionamiento que se produce en el espectrómetro, podría ser que durante la reacción se formaran también metanol, formaldehído, etanal y/o metano. El hecho de que aparezcan varias masas, que no corresponden al fraccionamiento de un solo compuesto, sugiere que se trata de una mezcla de varios productos que se forman en muy baja proporción.

Un aumento de la presión se manifiesta en un incremento de la velocidad de reacción. Como ejemplo, en la Figura 13 se presenta la evolución del producto de carbono mayoritario, CO, en función de la temperatura, para las distintas condiciones de presión estudiadas.

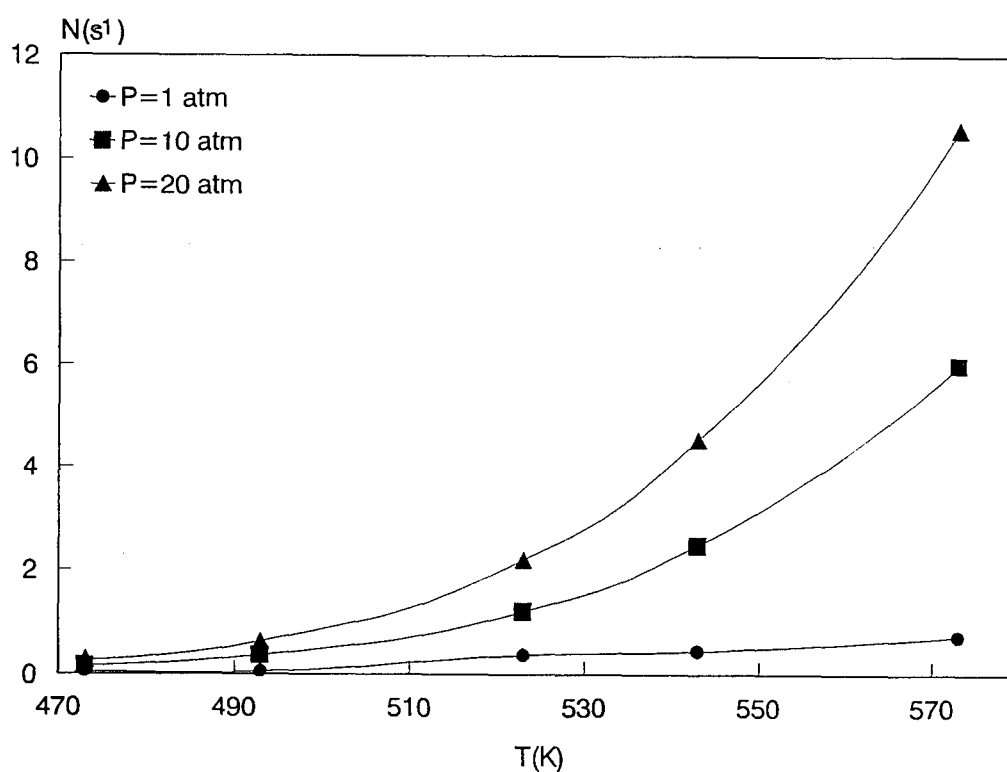


Figura 13. Evolución de CO en función de T a distintas presiones.

La velocidad de hidrogenación de CO<sub>2</sub> determinada en este estudio con el catalizador Pt-Ca/A2 es comparable e incluso superior a las que se encuentran con otros catalizadores en condiciones semejantes. En la Tabla 3 se presentan, como ejemplo, algunos datos de frecuencia de *turnover* para distintos catalizadores y se comparan con los obtenidos en este estudio. La frecuencia de *turnover* está calculada teniendo en cuenta la formación de todos los productos carbonados (o el consumo de CO<sub>2</sub>) o bien respecto a un producto mayoritario si este se forma con una selectividad superior o igual al 99%.

Tabla 3. Frecuencia de *turnover* en distintos catalizadores y distintas condiciones de presión y temperatura (el resto de condiciones son comparables).

Catalizador	T(K)	P(atm)	N(s <sup>-1</sup> )*10 <sup>3</sup>	Referencia
Pt-Ca/A2	473	1	16.9	este trabajo
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473	1	20.4	[7]
Rh/SiO <sub>2</sub>	473	1	4.4	[7]
Rh/TiO <sub>2</sub>	473	1	150	[7]
Pt-Ca/A2	473	10	49.3	este trabajo
Pt/ZrO <sub>2</sub>	473	10	3.4	[12]
Pt/TiO <sub>2</sub>	473	10	15.1	[12]
Ru/carbón	483	1	1.3	[11]
Pd <sub>1</sub> Zr <sub>2</sub>	483	15	10.3	[13]
Pd/ZrO <sub>2</sub>	483	15	2.1	[13]
Pt-Ca/A2	493	1	49.3	este trabajo
Co/carbón	493	1	31.1	[42]
Cu/ZrO <sub>2</sub>	493	1.7	4.24	[43]
Pt-Ca/A2	493	10	105.9	este trabajo
Pt-Ca/A2	523	1	106.2	este trabajo
Ru/SiO <sub>2</sub>	523	1	7.2	[44]
Pt-Ca/A2	523	10	345.3	este trabajo
Ru/SiO <sub>2</sub>	523	11	8.5	[44]
Pd/ZrO <sub>2</sub>	523	15	5.8	[13]
Pt-Ca/A2	543	1	129.5	este trabajo
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548	1	230	[7]
Rh/SiO <sub>2</sub>	548	1	53	[7]
Rh/TiO <sub>2</sub>	548	1	2400	[7]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548	1	21	[6]
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548	1	1.5	[6]
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	548	1	1.1	[6]
Ni/C	543	1	3.7	[42]
Ni/SiO <sub>2</sub>	553	1.2	97	[45]
Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	553	1.2	32	[45]

En la Tabla 3 se observa que el catalizador **Pt-Ca/A2** es más activo que otros metales soportados en carbón (Co y Ni [42] y Ru [11]). Comparando con otros catalizadores preparados con metales nobles, el catalizador estudiado en este trabajo se encuentra entre los más activos. Sólo presentan una actividad muy superior los catalizadores de Rh soportados en TiO<sub>2</sub> [7]. El catalizador de Pt soportado en TiO<sub>2</sub>, sin embargo, presenta una actividad más baja que el **Pt-Ca/A2**. Puesto que, en general, el platino no es buen catalizador para esta reacción (ver actividad de los distintos catalizadores de platino) y el carbón no parece ser un soporte que favorezca la reacción (comparar Ni/C [42] con Ni/SiO<sub>2</sub> [45]) es posible deducir un efecto positivo de la presencia de calcio. Es decir, la combinación del platino con el alcalino-térreo mejora la actividad del catalizador.

La selectividad de la reacción prácticamente no varía, en el rango de condiciones estudiadas, con la presión ni con la temperatura. Cabe mencionar, sin embargo, que al aumentar la presión, se detecta una ligera disminución en la selectividad hacia la formación de CO (>98.4% a 1 atm y <97.7% a 10 y 20 atm), que implica un pequeño aumento en la selectividad hacia los otros productos. Una proporción similar entre la formación de CO y otros productos se encuentra en el trabajo de Inoue y col. [12]. Estos autores estudian la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> (a 10 atm) en catalizadores de platino preparados con varios soportes en condiciones comparables a las utilizadas en nuestro trabajo. En la Tabla 4 se presentan los resultados de Inoue y col. [12] y se comparan con los obtenidos usando el catalizador **Pt-Ca/A2**.

Los datos de la Tabla 4 muestran que, como catalizador de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, el platino presenta una selectividad muy elevada hacia la formación de CO. Como se observa, la presencia de calcio (catalizador Pt-Ca/A2) no tiene ningún efecto en la selectividad de la reacción. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, sí parece incrementar su actividad: el catalizador Pt-Ca/A2 es el que presenta una frecuencia de *turnover* mayor entre los de la Tabla 4

Para determinar si hay alguna variación en la actividad o en la selectividad de la reacción con el tiempo, se han realizado experimentos en los cuales la reacción transcurre durante unas 8 horas. Durante este tiempo no varían ni la actividad ni la selectividad del catalizador.

Puesto que el producto mayoritario de la reacción es CO, cabe pensar que la posterior disociación a C y O no es significativa, de manera que no es probable que se formen los depósitos carbonosos que se observan cuando la hidrogenación de CO<sub>2</sub> produce metano, metanol y/o otros productos carbonados [5, 44, 46, 47]. De todos modos, se ha tenido en cuenta esta posibilidad y, para determinar la presencia de depósitos carbonosos,

tras un experimento de actividad catalítica en la mezcla se ha pasado hidrógeno sobre el catalizador. En este experimento no se detecta la formación de metano u otro producto carbonado. De este modo, es posible descartar la deposición de carbono sobre el catalizador. Esto, además explica que el catalizador no se desactive tras varias horas de funcionamiento.

Además, se ha comprobado que dos experimentos consecutivos son reproducibles y que se obtiene el mismo resultado en el segundo experimento si este se realiza a continuación del primero o tras un tratamiento en hidrógeno.

**Tabla 4.** Selectividad hacia la formación de CO en catalizadores de platino.

MUESTRA	T(K)			N(s <sup>-1</sup> ) (CO)	Selectividad a CO (%)
		CO	otros		
Pt-Ca/A2	473	1.62	0.04	48.3	97.6
	523	11.35	0.25	345.3	97.7
Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	513	2.34	0.06	26.4	97.5
Pt/ZrO <sub>2</sub>	473	0.64	0.05	3.15	92.8
	533	2.72	0.15	13.4	94.8
Pt/MgO	533	2.39	0.03	40.5	98.9
Pt/SiO <sub>2</sub>	533	3.41	0.01	17.1	99.7
Pt/TiO <sub>2</sub>	473	2.52	0.04	14.9	98.4
	513	2.62	0.06	15.5	97.8
	533	3.28	0.08	19.3	97.6

### 3.2.2 Cálculo del orden de reacción

Para calcular el orden de la reacción con respecto a cada uno de los dos reactivos, se supone que la velocidad de reacción se ajusta a la ecuación empírica:

$$v = A \cdot e^{-E/RT} P_{H_2}^x \cdot P_{CO_2}^y$$

expresión que puede considerarse válida en el caso de operar en condiciones diferenciales (conversión < 10%) de manera que en la expresión de la velocidad de reacción no intervengan factores relacionados con los productos.

En este trabajo se han calculado los órdenes  $x$  e  $y$ , a 473 K y 493 K, temperaturas para las que la conversión es inferior al 10%. El cálculo se ha realizado para las tres condiciones de presión analizadas: 1, 10 y 20 atm.

Para determinar el orden respecto de la presión parcial de hidrógeno (orden  $x$ ), la presión de CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa se ha mantenido constante en un 25%, mientras que la presión de hidrógeno se ha variado en las proporciones: 25%, 40%, 50% y 75%. Análogamente, la determinación del orden de reacción respecto de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (orden  $y$ ) se ha llevado a cabo fijando la presión de hidrógeno en un 50% y variando la presión de CO<sub>2</sub> en los valores 10%, 15%, 25% y 50%. La presión total de reacción (1, 10 o 20 atmósferas) se consigue añadiendo la proporción necesaria de helio.

La representación de  $\ln v$  frente a  $\ln P(\text{H}_2)$  o  $\ln P(\text{CO}_2)$  debe ser una recta cuya pendiente es el orden de reacción ( $x$  o  $y$ , respectivamente). Como ejemplo de los valores obtenidos, la Figura 14 muestra la mencionada representación correspondiente a los experimentos realizados a 1 atm y a las temperaturas de 473 y 493 K.

En todos los casos estudiados las representaciones de  $\ln v$  frente a  $\ln P_i$  corresponden a líneas rectas (con una correlación, por mínimos cuadrados superior a 0.99). Los valores obtenidos para  $x$  e  $y$  se recogen en la Tabla 5.

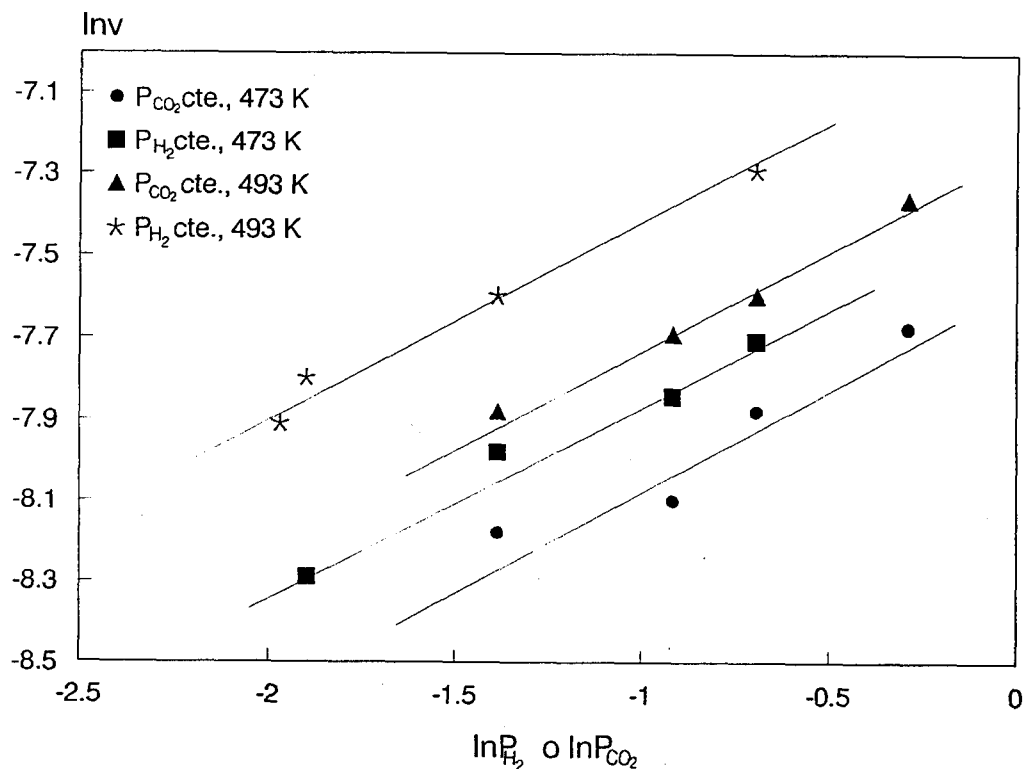


Figura 14. Cálculo del orden de reacción

Tabla 5: Ordenes de reacción

P (atm)	T=473 K		T=493 K	
	x	y	x	y
1	0.46	0.45	0.46	0.46
10	0.29	0.38	0.47	0.45
20	0.28	0.33	0.24	0.38

En el rango de condiciones estudiadas los ordenes  $x$  e  $y$  varían, en líneas generales, entre 0.3 y 0.5. Una observación más detallada de los datos que se presentan en la tabla muestra que en experimentos realizados a presión atmosférica, los ordenes  $x$  e  $y$  tienen el mismo valor (0.45-0.46) tanto a 473 K como a 493 K. A 10 atm se observa que si bien a 493 K se mantienen los ordenes de reacción encontrados a 1 atm, a una temperatura inferior, 473 K, los ordenes de reacción disminuyen y se establecen diferencias entre ellos (el orden  $x$  es menor que el orden  $y$ ). A 20 atmósferas, sin embargo, los ordenes tienen valores similares a los determinados a 10 atm y 473 K.

En la bibliografía no se han encontrado ordenes de reacción calculados para la formación de CO (a partir de la mezcla H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>). Los ordenes que se encuentran en la bibliografía están referidos prácticamente en todos los casos a la producción de metano [7, 48-50] y/o de metanol [51]. En cualquier caso, la variación en los valores de  $x$  e  $y$  es muy amplia (desde -1 hasta +1) y depende en gran medida del sistema catalítico.

### 3.2.3 Cálculo de la energía de activación

La energía de activación aparente del proceso se ha determinado a partir de la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura en condiciones de estado estacionario. En dichas condiciones, las representaciones de Arrhenius deben ser líneas rectas de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación.

En la Figura 15 se muestran las representaciones de Arrhenius correspondientes a los datos obtenidos en este trabajo. En el caso de los experimentos realizados a una atmósfera, sólo se representan los valores de  $\ln v$  para  $T \leq 523$  K. Por encima de esta temperatura, la conversión es claramente superior a las condiciones diferenciales y, por tanto, no es aplicable la aproximación de Arrhenius.

Como se observa en la Figura 15, en el rango de presiones estudiado, las rectas  $\ln v$  frente a  $1/T$  son prácticamente paralelas. Es decir, la energía de activación (y, por tanto, el mecanismo de reacción) no cambia con la presión. El valor de  $E_a$  que se obtiene de estas representaciones es de 82 kJ/mol.

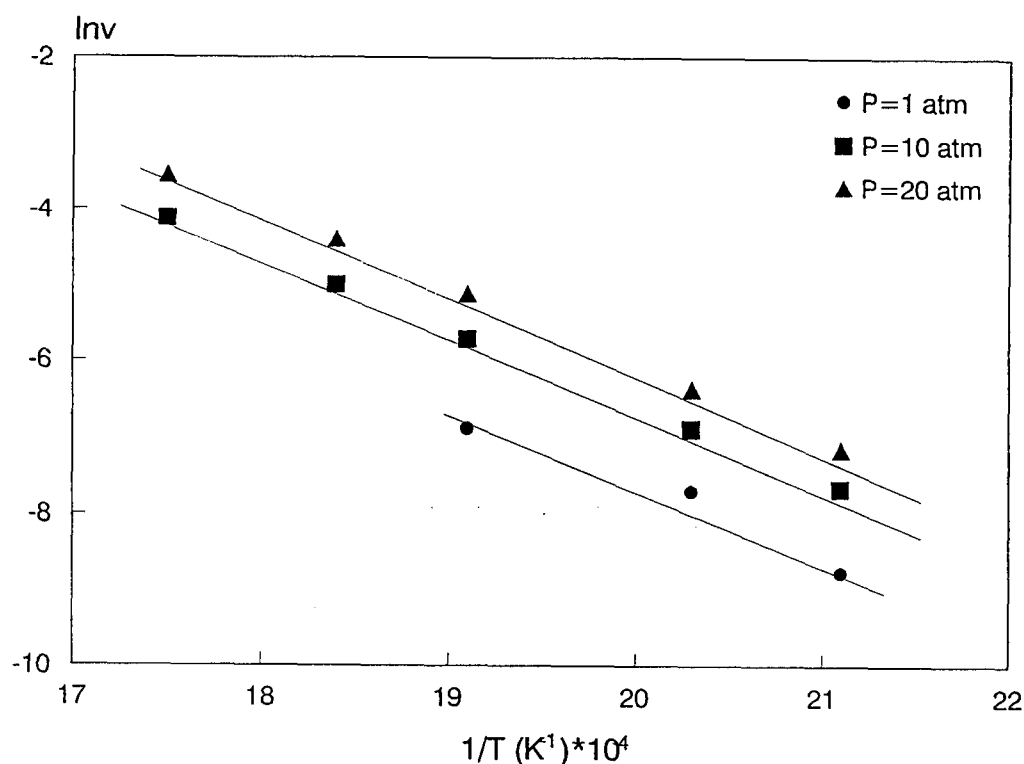


Figura 15. Representaciones de Arrhenius.

Igual que sucede en el caso de los órdenes de reacción, en la bibliografía se encuentra una importante variación en los datos de energía de activación y, además, la mayoría están referidas a la formación de metano y/o de metanol. El valor de  $E_a$  obtenido por nosotros se encuentra dentro del amplio rango presentado por otros autores en distintos trabajos. Como ejemplo de esta importante variación de resultados, a continuación se comentan algunos casos.

Campbell y col. [45] encuentran, usando catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que para la producción de CO, la energía de activación es de unos 120 kJ/mol, mientras que para la producción de metano es de sólo 89 kJ/mol. Por el contrario, en catalizadores de Pd sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> [5], la energía de activación para la formación de metano toma valores entre 80 y 150 kJ/mol, mientras que el valor de  $E_a$  para formación de CO es bastante más bajo, entre 40 y 70 kJ/mol. Guerrero Ruíz y col. [42], quienes encuentran que los productos mayoritarios de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores



Ni/carbón y Co/carbón son CO y CH<sub>4</sub>, determinan una energía de activación (referida a la velocidad de consumo de CO<sub>2</sub>) de unos 100 kJ/mol para el catalizador de Ni y de unos 80 kJ/mol para el de Co. Empleando catalizadores de Pt soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Solymosi y Erdöhelyi [6], determinan que, para la formación de metano, la E<sub>a</sub> es de 73 kJ/mol. Praire y col. [52] quienes en el sistema Ru/TiO<sub>2</sub> determinan que la energía de activación para la etapa directa de la RWGSR (inversa de la reacción del gas de agua) es de 79 kJ/mol y la energía de activación para la hidrogenación del CO formado en dicha reacción es de 83 kJ/mol. Esta proximidad de valores en E<sub>a</sub> podría significar que la etapa determinante de la reacción estuviera relacionada con la RWGSR. Esta posibilidad concuerda con el hecho de que la de E<sub>a</sub> determinada en este trabajo (y que corresponde a la RWGSR) sea muy similar a la que otros autores presentan para la reacción de metanación.

### 3.3 Mecanismo de reacción

El catalizador **Pt-Ca/A2**, aun siendo tanto o más activo que la mayoría de catalizadores investigados en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, se diferencia de los demás en que presenta una selectividad muy elevada hacia la formación de CO. Esta diferencia indica que el mecanismo de reacción en este catalizador difiere del aceptado por varios autores para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> con formación de metano, metanol y otros productos hidrocarbonados [5-8, 15, 46, 47, 51, 53]

En el mecanismo propuesto para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> en metales del grupo VIII, está generalmente aceptado que la reacción ocurre vía la formación de monóxido de carbono quimisorbido. En este punto, la formación de metanol, de metano o de otros productos hidrocarbonados depende de la extensión en la que se produce la disociación, asistida por hidrógeno, del monóxido de carbono quimisorbido. Si el catalizador produce una disociación importante de CO, entonces la formación de productos hidrocarbonados está favorecida. Este mecanismo se presenta esquemáticamente en la Figura 16. Sin embargo, en el catalizador **Pt-Ca/A2**, el mecanismo de reducción funciona de modo distinto. En este caso, la molécula de CO<sub>2</sub> no es disociada sino que se quimisorbe en la superficie del CaO formando aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Estos aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> reaccionan con el hidrógeno atómico, formado por el platino, produciendo monóxido de carbono. Puesto que el CO no se adsorbe en el CaO, una vez formado alcanza rápidamente la fase gas. Este mecanismo tiene algunas similitudes con el mecanismo propuesto para la formación de metanol catalizada por cobre [16]. La principal diferencia y puede que la razón de la distinta selectividad de ambos catalizadores es que el catalizador de cobre está parcialmente reducido (los sitios activos están compuestos por especies Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup>) y así, tras la disociación de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, se crean especies formiato con una larga vida, las cuales son hidrogenadas para producir metanol.

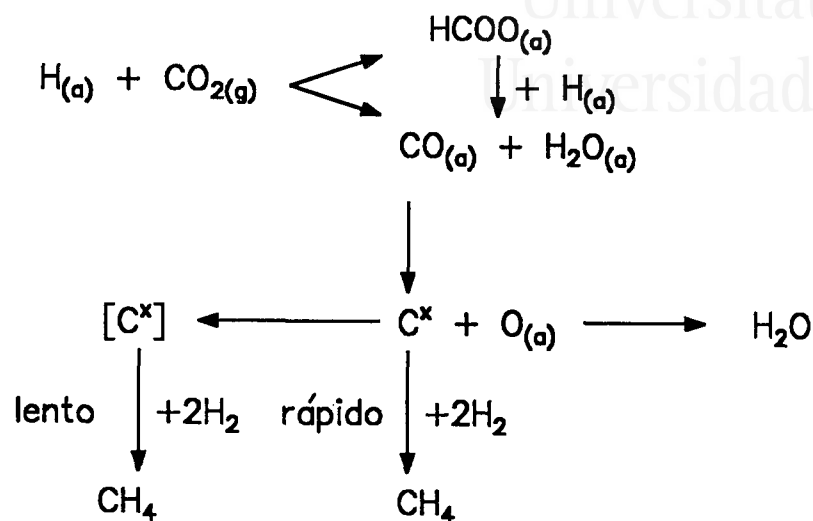


Figura 16. Mecanismo de reacción.

En relación con esto, Baiker y col. [15, 54, 55] encuentran que mientras en el catalizador Cu/ZrO<sub>2</sub> el principal producto de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> es metanol [54, 55], en el sistema Au/ZrO<sub>2</sub> predomina la inversa de la reacción del gas de agua, con lo cual el producto mayoritario es CO [15]. Los autores proponen, en este caso, un mecanismo por el cual el CO<sub>2</sub> interacciona con oxígeno del soporte para formar un carbonato bidentado. Esta especie descompone en presencia de hidrógeno para formar CO, que no permanece adsorbido. En la superficie quedan especies OH<sup>-</sup> que reaccionan entre sí para formar H<sub>2</sub>O.

En resumen, los resultados obtenidos indican que la combinación de las dos especies catalíticas, cada una de ellas con una función específica, mejora la actividad de los catalizadores resultantes. De este modo, la combinación de CaO (con una elevada selectividad hacia la quimisorción de dióxido de carbono) y platino (con una elevada selectividad para la quimisorción disociativa de hidrógeno) resulta en un catalizador con una actividad considerable para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y una selectividad hacia la formación de CO muy elevada. El hecho de que el CaO no se encuentre en un estado parcialmente reducido, como ocurre en el caso del cobre, puede ser el motivo de esta selectividad.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio muestran que los catalizadores de calcio y de magnesio soportados en carbón tienen una baja actividad para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Los catalizadores de platino necesitan tener una dispersión elevada para mostrar una actividad considerable. La combinación del alcalinotérreo y el platino da lugar a un catalizador efectivo para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Entre las dos combinaciones estudiadas, la más interesante es la de calcio y platino. Los experimentos isoterms realizados a varias presiones permiten comparar nuestros resultados con los de la bibliografía. De dicha comparación, se concluye que el catalizador Pt-Ca/A2 tiene una elevada actividad en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Un aumento de la presión de reacción implica un claro aumento de la actividad catalítica. La selectividad de la reacción, sin embargo, no varía con la presión. Las dos especies combinadas en el catalizador Pt-Ca/A2 desempeñan funciones independientes: el calcio favorece la retención de CO<sub>2</sub> y su activación mediante la formación de iones carbonato, y el platino disocia de forma efectiva la molécula de hidrógeno. Las elevadas actividad y selectividad de este catalizador para formar CO se explica teniendo en cuenta la separación de sitios activos para la interacción del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub> en el catalizador. Puesto que el CaO no retiene al CO, en cuanto se forma esta especie, por reducción del dióxido de carbono con hidrógeno atómico, alcanza rápidamente la fase gas, con lo que no se produce una hidrogenación posterior.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Aresta and G. Forti (Editors), *Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and chemical uses*, NATO/ASI Series C206, 1987.
2. W.M. Ayers (Editor), *Catalytic activation of CO<sub>2</sub>*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C., 1988.
3. K. Blok, W.C. Turkenburg, C.A. Hendriks and M. Steinberg (Editors), *Proc. 1st Int. Conf. on Carbon Dioxide removal*, Amsterdam, 1992.
4. M. Aresta, in M. Aresta and G. Forti (Editors), *Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and chemical uses*, NATO/ASI Series C206, 1987, p. 1.
5. A. Erdöhelyi, M. Pásztor and F. Solymosi, *J. Catal.*, **98**, 166 (1986).
6. F. Solymosi and A. Erdöhelyi, *J. Mol. Catal.*, **8**, 471 (1980).
7. F. Solymosi, A. Erdöhelyi and T. Bánsági, *J. Catal.*, **68**, 371 (1981)
8. F. Solymosi, A. Erdöhelyi and T. Bánsági, *Trans. Faraday Soc. I*, **77**, 1003 (1981)
9. M.A. Henderson and D.S. Worley, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1417 (1985).
10. T. Iizuka, Y. Tanaka and K. Tanabe, *J. Catal.*, **76**, 1 (1982).
11. I. Rodríguez-Ramos, F. Rodríguez-Reinoso, A. Guerrero-Ruiz and J.D. López-González, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **36**, 67 (1986).

12. T. Inoue and T. Iizuka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **82**, 1681 (1986).
13. A. Baiker y D. Gasser, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85**, 999 (1989).
14. T. Suzuki, K. Saeki, Y. Mayama, T. Hirai and S. Hayashi, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 489 (1991).
15. R.A. Koeppe, A. Baiker and A. Wokaun, *Appl. Catal. A:General*, **84**, 77 (1992).
16. G.J. Millar, C.H. Rochester and K.C. Waugh, *Catal. Lett.*, **14**, 289 (1992).
17. K.G. Chanchlani, R.R. Hudgins and P.L. Silveston, *J. Catal.*, **136**, 59 (1992).
18. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Martín and E. Utrera-Hidalgo, *Proc. Int. Carbon Conf., Carbon'92*, Essen, Germany, 1992, p. 379.
19. T. Inui, K. Kitagawa, T. Takeguchi, T. Hagiwara and Y. Makino, *Appl. Catal. A*, **94**, 31 (1993).
20. F. Solymosi, *J. Mol. Catal.*, **65**, 337 (1991).
21. E.F. Rissmann and J.M. Parry, *Catal. Lett.*, **16**, 159 (1992).
22. M.F.H. van Tol, A. Gielbert. R.M. Wolf, A.B.K. Lie and B.E. Nieuwenhuys, *Surf. Sci.*, **287/288**, 201 (1993).
23. J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (Editors), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, 1973, Vol. 1.
24. D. Cazorla-Amorós, J.P. Joly, A. Linares-Solano, A. Marcilla-Gomis and C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6611 (1991).
25. A. Reller, C. Padeste and P. Hung, *Nature*, **329**, 527 (1987).
26. A. Linares-Solano, M. Almela-Alarcón and C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.*, **125**, 401 (1990).
27. C. Salinas-Martínez de Lecea, M. Almela-Alarcón and A. Linares-Solano, *Fuel*, **69** (1990).
28. A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, D. Cazorla-Amorós and J.P. Joly, in J. Lahaye and P. Ehrburger (Editors), *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, NATO/ASI Series E192, 1991, p. 409.
29. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, T. Kyotani, H. Yamashita and A. Tomita, *Carbon*, **30**, 995 (1992).
30. A. Pérez-Florindo, D. Cazorla-Amorós and A. Linares-Solano, *Carbon*, **31** (1993) 493.
31. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, R. Meijer and F. Kapteijn, *Prep. Pap. Am. Chem. Soc.-Div. Fuel Chem.*, **36**, 975(1991) .
32. D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea and J.P. Joly, *Energy Fuels*, **6**, 287 (1992).
33. R.A. Dalla Betta y M. Boudart, *Proc. 5th Int. Cong. Catal.* (ed. J. Hightower) Vol. 1, p. 1329, North Holland, Amsterdam (1973).
34. F. Rodríguez-Reinoso, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla, A. Guerrero-Ruiz and J.D. López-González, *J. Catal.*, **99**, 171 (1986).

35. J.M. Smith "*Chemical Engineering Kinetics*" McGraw-Hill New York City (1981).
36. R.H. Hurt, A.F. Sarofin y J.P. Longwell, *Energy & Fuels* **5**, 290 (1991).
37. M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993).
38. D.W. McKee, *Carbon* **17**, 419 (1979).
39. F. Kapteijn, H. Porre and J.A. Moulijn, *AIChE. J.*, **32**, 691 (1986).
40. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1993.
41. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1995).
42. A. Guerrero Ruíz y I. Rodríguez Ramos. *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 93 (1985).
43. C. Fröhlich, R.A. Köppel, A. Baiker, M. Kilo y A. Wokaun, *Appl. Catal. A*, **106**, 275 (1993).
44. G.D. Weatherbee y C.H. Bartholomew, *J. Catal.* **87**, 352 (1984).
45. T.K. Campbell y J. Falconer, *Appl. Catal.* **50**, 189 (1989).
46. J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee y Y.G. Kim, *J. Catal.* **144**, 414 (1993).
47. W. Makowski y R. Dziembaj, *J. Mol. Catal.* **91**, 353 (1994).
48. S. Fujita, M. Nakamura, T. Doi y N. Takezawa, *Appl. Catal. A*, **104**, 87 (1993).
49. K.J. Williams, A.B. Boffa, M. Salmeron, A.T. Bell y G.A. Somorjai, *Cat. Lett.* **9**, 415 (1991).
50. F. Solymosi, A. Erdöhelyi y M. Kocsis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 1003 (1981).
51. O. Cherifi, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, M. Forissier y V. Perrichon, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **3**, 405 (1985).
52. M.R. Praire, J.G. Highfield y A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **46**, 113 (1991).
53. B. Denise, R.P.A. Sneeden y C. Hamon, *J. Mol. Catal.* **17**, 359 (1982).
54. Ch. Schild, A. Wokaun y A. Baiker, *J. Mol. Catal.* **63**, 243 (1990).
55. D. Gasser y A. Baiker, *Appl. Catal.* **48**, 279 (1989).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## IX. SENSIBILIDAD A LA ESTRUCTURA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CATALIZADORES Pt/C Y Pt-M/C.

### 1. INTRODUCCIÓN

La catálisis heterogénea es, generalmente, un fenómeno superficial; por ello se considera que la actividad catalítica está directamente relacionada con la cantidad de área expuesta que presentan las partículas de catalizador. Así, una mayor área superficial, es decir mayor *dispersión* (relación entre el número de átomos superficiales y átomos totales), implica, en principio, una mayor actividad catalítica. Sin embargo, en muchos casos el tipo de interacción que se establece entre reactivos y/o productos y el catalizador, y por tanto la actividad catalítica, depende de la estructura superficial que presentan las partículas que constituyen la fase activa. Por otro lado, dicha estructura superficial puede verse muy afectada por la interacción con los reactivos y los productos, de acuerdo con la visión actual de las superficies como sistemas de una gran flexibilidad [1]. De este modo, la superficie puede sufrir una modificación estructural con relativa facilidad y a diferentes escalas de tiempo: a escala de tiempo del proceso de quimisorción, de las reacciones catalizadas o a tiempos superiores. La temperatura, la atmósfera gaseosa y la interacción con el soporte, en definitiva el entorno químico, pueden determinar una importante modificación en la estructura de la especie activa [2-4]. Como resultado de todo esto, y en el caso concreto de platino soportado, se encuentran estructuras tan distintas como esferas [5-7], cubooctaedros [7,8], o formas planas de distinta geometría [5,7,9-11].

Dependiendo del efecto que tiene la estructura de las partículas en la actividad y selectividad de las reacciones, éstas se clasifican en dos grandes grupos [12]: a) reacciones insensibles a la estructura, son aquellas cuya actividad catalítica específica (número de moléculas reaccionadas por átomo de metal superficial y por segundo, denominada también frecuencia de *turnover*) no se ve afectada por los cambios en el tamaño de los cristalitas del catalizador y, por tanto, de su estructura, y b) reacciones sensibles a la estructura; en este caso, la actividad específica del catalizador está muy influida por el tamaño de los cristalitas que lo forman.

En resultados obtenidos anteriormente [13] sobre la catálisis de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante catalizadores que contienen platino soportado en carbón, se observó una dependencia de la actividad específica con la dispersión del metal. Este comportamiento indica que la reacción en estudio es sensible a la estructura.

Es de destacar que existen pocos trabajos que estudien la sensibilidad a la estructura de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En la revisión llevada a cabo para escribir esta memoria no se ha encontrado ninguno que trate este tema cuando la reacción se realiza en fase gas. En cambio, sí se han encontrado algunos trabajos que estudian, mediante voltametría, la reducción en disolución acuosa del CO<sub>2</sub> en monocristales de platino de distintas orientaciones [14,15]. En estos trabajos se demuestra que la reducción de CO<sub>2</sub> es sensible a la estructura: la reacción prácticamente no transcurre en la cara (111), mientras que sí lo hace cuando los electrodos presentan las orientaciones (100) y (110). El orden de reactividad de las superficies de platino mencionadas sería el siguiente: Pt(110) > Pt(100) > Pt(111) [15c].

En el presente trabajo se profundiza en el estudio de la sensibilidad a la estructura de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en catalizadores Pt/C y Pt-M/C (M=Ca, Mg). Para ello, se interpretan, desde el punto de vista de la relación estructura-actividad, los resultados obtenidos anteriormente en dicho sistema [13] y, además, se analiza cómo evoluciona la actividad de estas muestras cuando son sometidas a distintos tratamientos que modifican la estructura de las partículas de platino. La actividad catalítica se estudia mediante experimentos de RTP. La estructura y tamaño de las partículas de platino se han determinado mediante difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y experimentos de desorción a temperatura programada tras quimisorción de hidrógeno.

## 2. EXPERIMENTAL

En este apartado se explican, brevemente, la preparación de las muestras utilizadas y los procedimientos experimentales empleados. Una descripción más detallada puede encontrarse en el capítulo I de esta memoria.

### 2.1 Soportes

Se han preparado tres soportes diferentes de acuerdo con el siguiente procedimiento: El soporte denominado **A** se preparó por carbonización de una resina del polímero de fenolformaldehído en flujo de nitrógeno a 1273 K (calentamiento a 5 K/min) durante 2h. El carbón obtenido es un material muy puro, de elevada área superficial ( $S_{B.E.T.}$  próxima a los 600 m<sup>2</sup>/g) y porosidad desarrollada [16]. El soporte **A2** se obtuvo a partir del **A** por oxidación con HNO<sub>3</sub> 15M a 353 K hasta sequedad. El tratamiento oxidante produce un aumento de unos 150 m<sup>2</sup>/g en la superficie B.E.T. del soporte. Mediante la eliminación selectiva de complejos superficiales del soporte **A2**, por tratamiento térmico en nitrógeno a 800 K, se obtiene el soporte denominado **A4**. La eliminación de los complejos oxigenados menos estables, principalmente grupos carboxílicos (que descomponen como dióxido de carbono) proporciona al soporte **A4** una área superficial B.E.T. de unos 850 m<sup>2</sup>/g.



## 2.2 Catalizadores

Los catalizadores Pt/C fueron preparados por impregnación con disolución acuosa del complejo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , en la concentración apropiada para obtener un contenido en platino del 1%. La impregnación se realizó en exceso de disolución (10 ml de disolución por gramo de carbón), evaporando el disolvente mediante el paso de un flujo de nitrógeno a través de la suspensión. Después, los catalizadores se secaron a 383 K durante una noche y se guardaron en un desecador hasta su uso. Para preparar los catalizadores Pt-M/C, en el soporte **A2** (con una gran proporción de grupos oxigenados en la superficie) se introdujeron iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  mediante un proceso de intercambio iónico a partir de las disoluciones acuosas de los correspondientes acetatos [16]. Las muestras así preparadas, que se denominan **Ca/A2** y **Mg/A2**, fueron impregnadas con la disolución acuosa de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  en las condiciones arriba descritas. El contenido en platino y en alcalinotérreo de los catalizadores se recoge en la Tabla 1.

Tabla 1: Contenido en platino y en alcalinotérreo y dispersión de platino.

MUESTRA	%Pt	%M	D(Pt)
Pt/A	0.62	-	0.70
Pt/A4	1.05	-	0.40
Pt/A2	0.96	-	0.28
Pt-Ca/A2	0.91	2.4	0.20
Pt-Mg/A2	1.20	2.1	0.26

La dispersión de platino se midió por quimisorción de hidrógeno de acuerdo con el siguiente procedimiento: i) tratamiento a 673 K durante 2h en helio, con flujo de 60 ml/min (este tratamiento se realiza para evitar la descomposición del precursor de platino en atmósfera de hidrógeno, condiciones en las que se formaría el hidruro móvil  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{H}_2$  y daría lugar a la aglomeración de las partículas de platino [17,18]); ii) tratamiento a 623 K en hidrógeno, con flujo de 60 ml/min, para conseguir la reducción completa del platino; iii) desgasificación durante una hora a 573 K en vacío y enfriamiento hasta 298 K y iv) dosificación de hidrógeno. La isoterma de adsorción es lineal en el rango de presiones utilizadas (50-250 Torr) y la monocapa de hidrógeno quimisorbido se calculó por extrapolación de la isoterma a presión cero. La dispersión medida para los distintos catalizadores se incluye en la Tabla 1.

### 2.3 Experimentos de actividad (RTP)

Los estudios de actividad catalítica de las distintas muestras se han llevado a cabo mediante experimentos de RTP (Reacción a Temperatura Programada). El equipo utilizado para realizar estos experimentos consiste básicamente en un micro-reactor de flujo, que opera a presión atmosférica, acoplado a un espectrómetro de masas VG Cuadrupoles. El equipo incluye además un sistema de válvulas que permite que el gas que entra al reactor pueda cambiarse rápidamente (en unos segundos) sin que haya ninguna alteración en el flujo total. A la salida del reactor, una porción del gas es enviado al espectrómetro de masas a través de un sistema de introducción clásico, consistente en un tubo capilar, una bomba rotatoria de vacío y una placa porosa.

Antes de los experimentos de RTP, los catalizadores fueron reducidos *in situ* en las condiciones anteriormente expuestas, esto es: primero descomposición del precursor de platino en helio (60 ml/min) a 673 K, 2h; seguido de tratamiento en flujo de hidrógeno (60 ml/min) a 623 K, 12h. Las muestras se enfriaron en hidrógeno y a temperatura ambiente el hidrógeno se sustituyó por la mezcla CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/He (3/10/87), también con un flujo de 60 ml/min. Cuando se alcanzó un nivel estable de los gases, se inició el calentamiento a 20 K/min hasta 1200 K. Una vez alcanzada la temperatura máxima, el gas reactivo se sustituyó por un flujo de helio y se dejó enfriar la muestra. Tras este primer tratamiento térmico a temperatura elevada, la muestra se somete a otros experimentos de RTP consecutivos.

Los espectros obtenidos muestran la evolución en los niveles de H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. Además, para cada uno de los espectros se calculan los balances  $b1 = CO_2 + CO$  y  $b2 = CO_2 + 1/2 CO$ , correspondientes a las reacciones  $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$  (hidrogenación) y  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$  (gasificación del carbón) respectivamente. Como ya se ha explicado anteriormente [13], el ajuste del espectro RTP con uno de estos balances nos permite determinar la predominancia de una de estas dos posibles reacciones.

### 2.4 Experimentos de desorción de hidrógeno.

Para realizar los experimentos de adsorción-desorción de hidrógeno se utilizó el mismo dispositivo experimental que para los experimentos de actividad mediante RTP. El procedimiento seguido fue el siguiente: la muestra, previamente reducida (en las condiciones expuestas arriba), fue tratada a temperatura ambiente en un flujo de hidrógeno puro (60 ml/min) durante 5 minutos. Después se sustituyó el flujo de hidrógeno por uno de helio (60 ml/min) y, tras esperar unos 10 minutos para que el nivel residual del hidrógeno en el espectrómetro de masas fuera constante y similar al inicial, se inició el calentamiento a temperatura programada con una velocidad de 100 K/min hasta una temperatura máxima de 773 K.

## 2.5 Difracción de rayos-X

Las muestras tal y como se encuentran tras el tratamiento de reducción y las obtenidas tras el primer experimento de RTP fueron estudiadas por difracción de rayos-X. El tamaño de los cristalitas de platino se determinó a partir del ensanchamiento del pico de difracción, aplicando la ecuación de Scherrer. Las muestras se molturaron ligeramente para ser analizadas por esta técnica. Las medidas se realizaron con un difractómetro Sheifert, modelo JSO Debye-Flex 2002, con cátodo de Cu y filtro de Ni (35 mA y 42 kV), usando una velocidad de barrido 2 °/min.

## 2.6 Microscopía electrónica de transmisión

Para la observación con el microscopio electrónico de transmisión las muestras se prepararon del modo siguiente: una pequeña porción del catalizador (molturado) se dispersó en tolueno (unos 3 mg de muestra en 200 ml de tolueno) con un baño de ultrasonidos y una gota de esta suspensión se depositó sobre una micro-rejilla de cobre con película perforada de carbón, que funciona como porta del microscopio. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión Zeiss, modelo EM 10, con el que pueden conseguirse hasta unos 200.000 aumentos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se discuten, en primer lugar, los resultados de actividad catalítica obtenidos para los distintos catalizadores en experimentos de RTP sucesivos. Así se analiza tanto el efecto de la dispersión de platino como del tratamiento térmico que supone una primera RTP. Para profundizar en este estudio, además, se presentan y discuten, una serie de resultados que tratan los siguientes aspectos: i) efecto que tiene la atmósfera gaseosa durante la etapa de reducción del catalizador y durante el tratamiento térmico a una temperatura superior; ii) estimación del tipo de cambios estructurales que sufren las partículas como consecuencia de los tratamientos térmicos (para ello se han realizado experimentos de DTP tras quimisorción de hidrógeno y se ha utilizado la microscopía de transmisión (TEM)) y iii) tratamiento del tema de la sensibilidad a la estructura de la reacción en base al concepto de dimensión de la reacción, desarrollado por Avnir y col [19].

### 3.1 Efecto del tratamiento térmico en la actividad catalítica

En la Figura 1 se presentan, como ejemplo de los espectros de RTP obtenidos, los correspondientes a la muestra **Pt/A2**. La Figura 1a corresponde a la RTP inicial (RTP-I) y la Figura 1b a una segunda RTP (RTP-II) realizada cuando la muestra ya ha sido sometida a un tratamiento térmico en la mezcla de reacción hasta 1200 K. Al igual que ocurre con esta muestra, se ha encontrado, en todos los casos analizados, que tras el tratamiento térmico se produce un aumento considerable de la actividad y que la selectividad de los catalizadores no se ve modificada (se produce fundamentalmente CO y H<sub>2</sub>O).

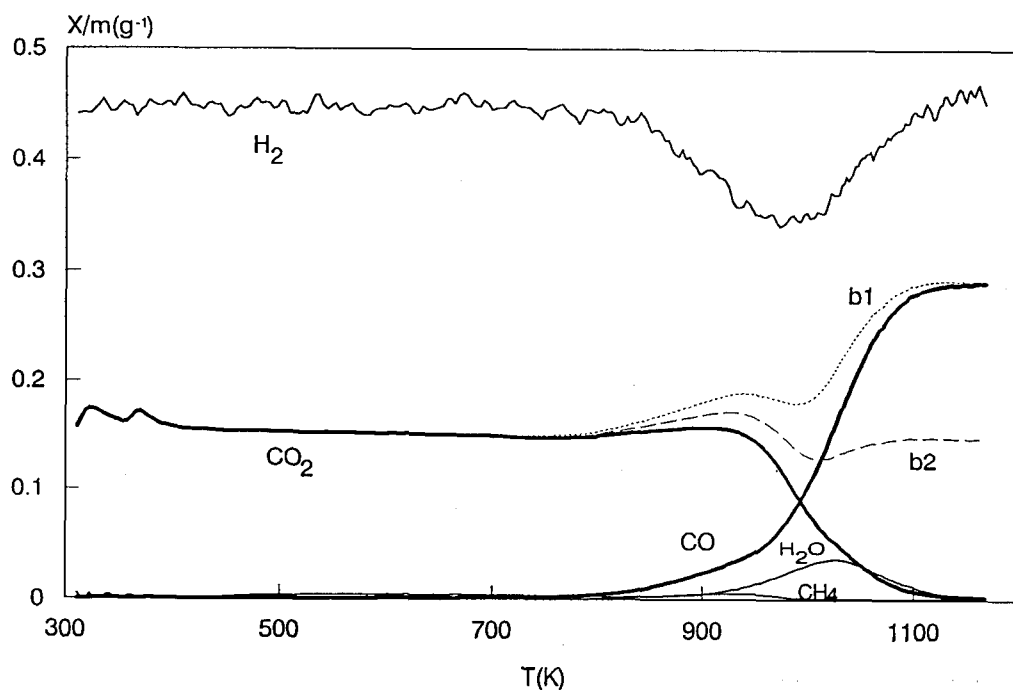


Figura 1a: Espectro RTP I de la muestra Pt/A2 (ver texto).

Los perfiles RTP-II de todos los catalizadores estudiados son muy parecidos. Sin embargo, se pone de relieve que la muestra **Pt/A** (la de mayor dispersión inicial) es la que exhibe la mayor velocidad de reacción, mientras que el catalizador **Pt/A2** (el catalizador, que únicamente contiene platino, con la menor dispersión) sigue siendo el menos activo. Es decir, se mantiene la tendencia observada en la actividad de los catalizadores antes del tratamiento térmico [13].

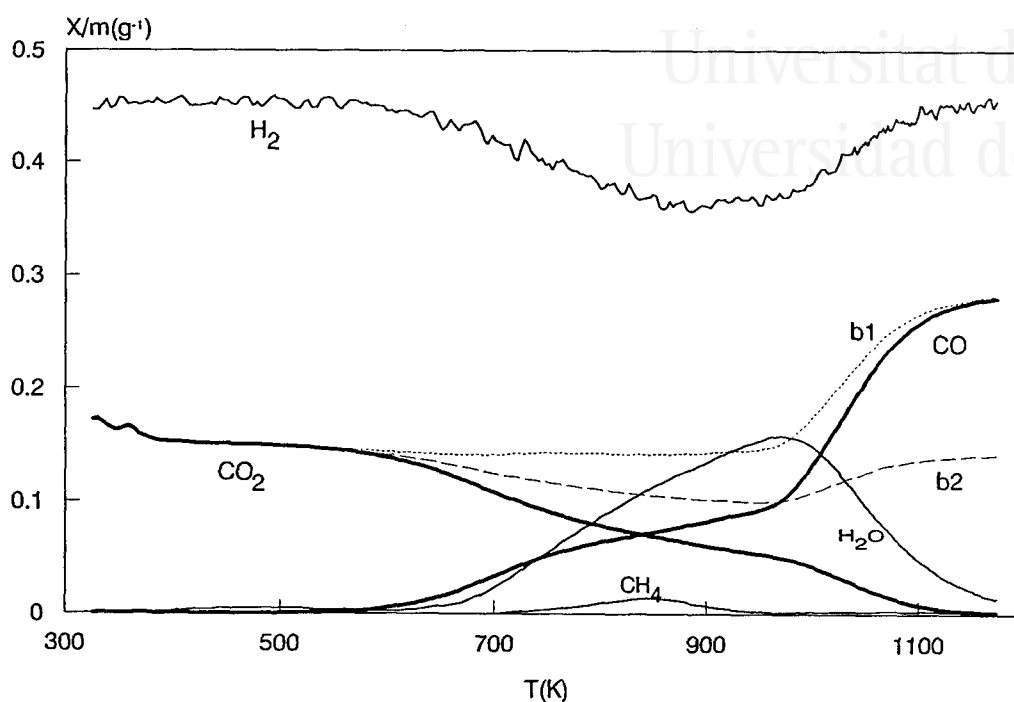


Figura 1b: Espectro RTP II de la muestra Pt/A2

La Tabla 2 recoge la velocidad de reacción (mol de CO producido/mol de Pt/segundo) a 573 K y 673 K, en los experimentos RTP-I y RTP-II, así como en una tercera RTP (RTP-III) realizada tras dos experimentos de RTP sucesivos.

Tabla 2: Velocidad de reacción.

MUESTRA	$v(\text{mol CO/molPt/s}) \cdot 10^3$					
	RTP-I		RTP-II		RTP-III	
	573 K	673 K	573 K	673 K	573 K	673 K
Pt/A	2.8	18.0	18.3	63.0	16.2	63.0
Pt/A4	0.0	3.1	5.9	38.1	8.2	45.5
Pt/A2	0.0	0.0	2.3	19.9	3.0	24.0
Pt-Ca/A2	8.0	37	4.1	33.0	3.44	33.1
Pt-Mg/A2	0.0	8.5	7.1	36.1	7.1	32.2

Se aprecia que el aumento de actividad en la RTP-II (respecto de la RTP-I) es tanto más acusado cuanto menor es la actividad inicial de las muestras reducidas (reflejada en la RTP-I). La única excepción se encuentra en el catalizador **Pt-Ca/A2**. Esta muestra, que es la que presenta una mayor actividad en la RTP-I, sufre una ligera pérdida de actividad tras el tratamiento térmico a temperatura elevada.

Si tras el experimento RTP-II, las muestras se someten a un nuevo experimento de RTP (RTP-III) se encuentra que ya, prácticamente, no hay variación en la actividad catalítica (Tabla 2). Al parecer, tras un tratamiento térmico a 1200 K el catalizador alcanza un tamaño de partícula considerable cuya estructura prácticamente no se modifica con tratamientos térmicos sucesivos. Como ejemplo de este fenómeno, en la Figura 2 se presenta la evolución de CO para la muestra **Pt/A2** en los tres experimentos de RTP sucesivos.

Como se ha comprobado mediante difracción de rayos X y quimisorción de H<sub>2</sub>, los tratamientos térmicos suponen un aumento del tamaño de partícula. En todos los casos, la dispersión final ( $D^*$ ) es próxima a 0.20. Con estos valores de dispersión, se ha calculado la actividad específica de los catalizadores tratados y se ha comparado con la de los catalizadores no tratados. En la Tabla 3 se recoge la dispersión inicial de las muestras (tras el tratamiento de reducción),  $D$ , la dispersión estimada en las muestras que han sido sometidas al experimento RTP-I,  $D^*$ , y la actividad catalítica específica (frecuencia de *turnover*) correspondiente.

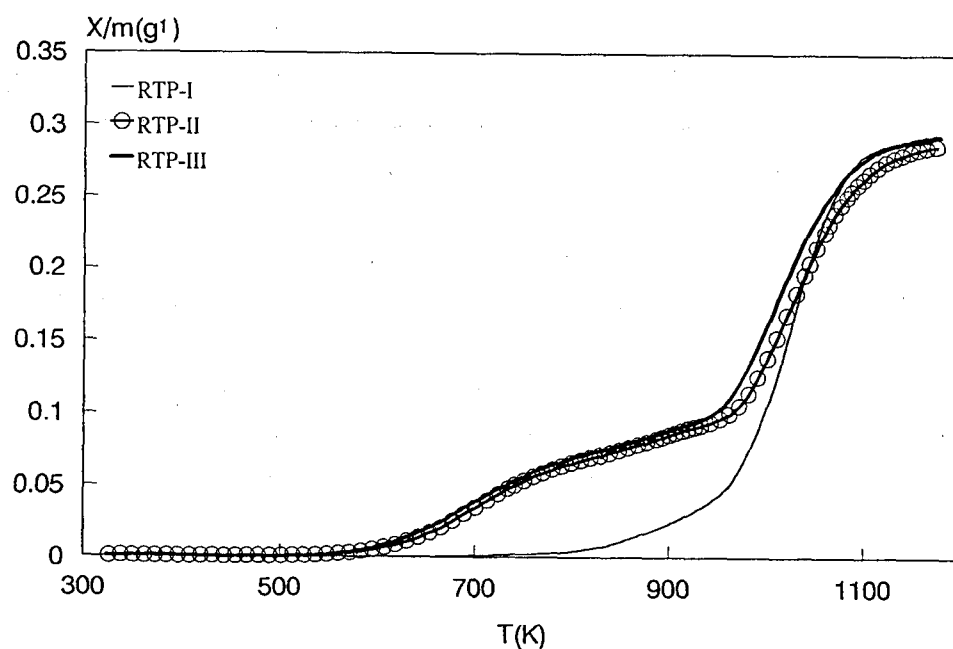


Figura 2: Evolución de CO en tres experimentos RTP sucesivos con la muestra **Pt/A2**

Tabla 3. Dispersión y TOF (*turnover frequency*) de los catalizadores antes y después del primer tratamiento térmico en la mezcla de reacción.

MUESTRA	D	T.O.F (s <sup>-1</sup> )*10 <sup>3</sup>		D*	T.O.F (s <sup>-1</sup> )*10 <sup>3</sup>			
		RTP-I			RTP-II		RTP-III	
		573K	673K		573K	673K	573K	673K
Pt/A	0.70	4.4	25.7	0.21	87.3	300.2	79.1	300.2
Pt/A4	0.40	0.0	7.7	0.19	31.18	200.5	42.9	239.5
Pt/A2	0.28	0.0	0.0	0.16	14.1	124.6	18.5	149.8
Pt-Ca/A2	0.20	40.0	185.0	0.19	21.5	173.6	18.1	174.0
Pt-Mg/A2	0.26	0.0	32.7	0.19	37.5	189.9	37.5	169.7

D\*- dispersión de los catalizadores tras RTP-I

Los resultados de la Tabla 3 ponen de relieve un hecho importante: el tratamiento térmico produce un notable aumento (en un factor superior a 10) de la actividad catalítica específica en todos los casos excepto en el ya mencionado de la muestra **Pt-Ca/A2**. Esta muestra presenta en la RTP-I una actividad comparable a la de los catalizadores más activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. El tratamiento térmico permite alcanzar, en todos los casos, una actividad similar e incluso superior (muestra **Pt/A**) a la del catalizador **Pt-Ca/A2** no tratado, lo que indica que el platino, tras un tratamiento adecuado, es un buen catalizador de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>, con una elevada selectividad hacia la formación de CO.

Estos resultados revelan que la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> es sensible a la estructura de estos catalizadores [12]. Esta sensibilidad se había detectado al estudiar la hidrogenación electroquímica de CO<sub>2</sub> (en disolución acuosa) en diferentes caras de monocristales de platino [14,15]. Por otro lado, los resultados obtenidos reflejan la modificación estructural que experimentan las partículas de platino como consecuencia del tratamiento térmico. Tras éste, las partículas alcanzan estructuras que deben contener una mayor concentración de sitios activos para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

Comparando valores de actividad específica, se aprecian con mayor claridad las diferencias existentes entre los catalizadores una vez tratados. Así, encontramos que el catalizador **Pt/A** es el de mayor actividad, el **Pt/A2** es claramente el menos activo y los catalizadores **Pt/A4**, **Pt-Ca/A2** y **Pt-Mg/A2** presentan, entre sí, un comportamiento muy similar. Esta evolución muestra que la redistribución que experimentan las partículas de platino como consecuencia del tratamiento a que son sometidos los catalizadores, depende de la dispersión inicial del catalizador y que el tiempo que abarca el tratamiento térmico realizado no es suficiente como para conseguir en todos los casos partículas con idéntica estructura. Los resultados indican que, en el caso de los catalizadores más dispersos, la modificación estructural está determinada, básicamente, por la sinterización de las partículas. En los catalizadores que inicialmente presentaban una dispersión baja ( $D \sim 0.2$ ), puesto que tras el tratamiento térmico ésta prácticamente no varía, la modificación estructural que sufren las partículas debe estar determinada por la movilidad de los átomos en el seno y en la superficie de las mismas.

### 3.2. Efecto de la atmósfera durante la reducción y durante un tratamiento térmico de los catalizadores.

La atmósfera en la que se trata el catalizador durante o tras el tratamiento de reducción puede influir en la estructura de las partículas formadas ya que la interacción del gas con la superficie de las mismas afecta de forma diferente a la energía superficial de las distintas caras [20, 21]. Para analizar este aspecto, se han realizado distintos tratamientos en las muestras y se ha comparado la actividad catalítica. Así, se ha estudiado el efecto de los siguientes tratamientos: **a)** reducción en condiciones habituales (2 etapas): primero, tratamiento en He (673 K) y seguidamente en H<sub>2</sub> (623 K) (experimentos comentados en el punto 3.1); **b)** reducción directa en H<sub>2</sub> a 623 K (como se ha indicado en la parte Experimental, un tratamiento de reducción directo con H<sub>2</sub> produce un hidruro móvil que conduce a una aglomeración muy significativa del platino -se consiguen catalizadores con una  $D \approx 0.05$ -); **c)** tratamiento en CO a 673 K durante 1 h tras la reducción en las condiciones habituales (tratamiento **a**); y **d)** tratamiento en He hasta 1200 K tras la reducción en condiciones habituales. En la Figura 3 se presenta, a modo de ejemplo, la evolución de CO en experimentos de RTP con la muestra **Pt/A4** tras ser sometida a cada uno de los tratamientos anteriores.



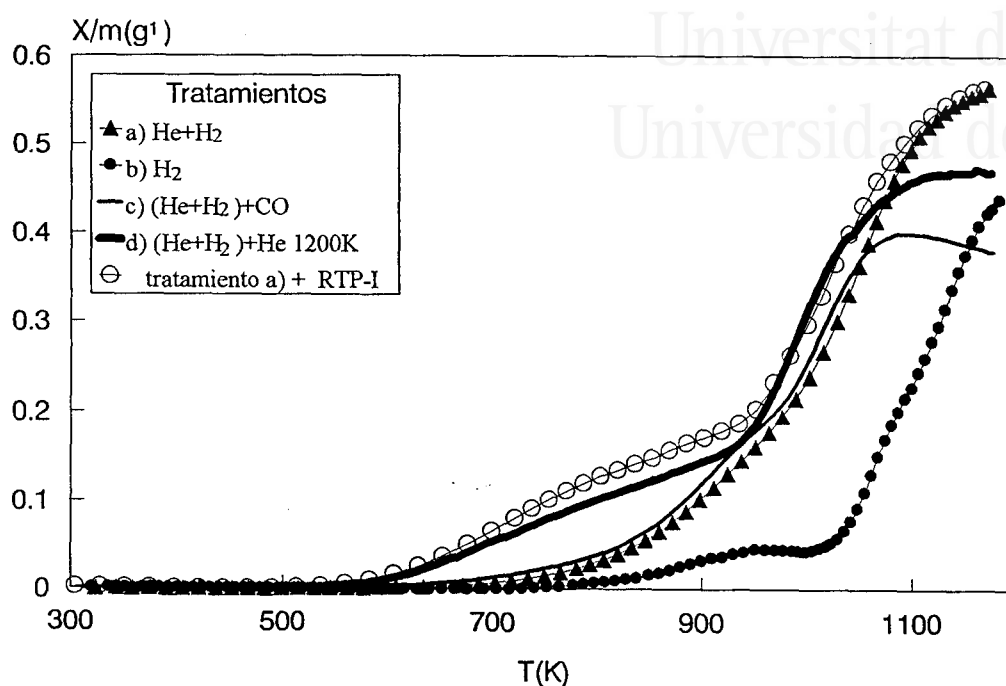


Figura 3. Evolución de CO. Muestra Pt/A4 sometida a distintos tratamientos.

En la Figura 3 se observa que cuando la muestra es reducida directamente en H<sub>2</sub>, (tratamiento que da lugar a una dispersión muy baja ( $D \approx 0.05$ )), presenta una actividad muy pequeña. Sigue, por tanto, la tendencia (actividad frente a dispersión) encontrada para los catalizadores que únicamente contienen platino y que se han reducido en dos etapas (He + H<sub>2</sub>) (ver Tabla 3). La muestra tratada en CO a 673 K no se diferencia de forma significativa del catalizador no sometido a dicho tratamiento, lo que indica que la temperatura utilizada no ha sido lo suficientemente elevada como para conseguir una modificación estructural importante.

Cuando el catalizador, tras ser reducido, se somete a un tratamiento térmico en He hasta 1200 K (Figura 3), se consigue un aumento importante en la actividad. Sin embargo, en este caso, la actividad es inferior a la que se alcanza tras el tratamiento en la mezcla de reacción (ver Figura 3). Esto indica que la presencia de hidrógeno, CO<sub>2</sub> y CO (producto de reacción), así como la gasificación parcial que sufre el soporte favorecen el que las partículas experimenten una modificación de su estructura con la que se consigue la mayor actividad catalítica.

Es de destacar que, en todos los casos, un tratamiento térmico en la mezcla de reacción origina un aumento muy considerable en la actividad del catalizador. En la Figura 4 se muestra este fenómeno para el catalizador Pt/A4 reducido directamente en H<sub>2</sub>.

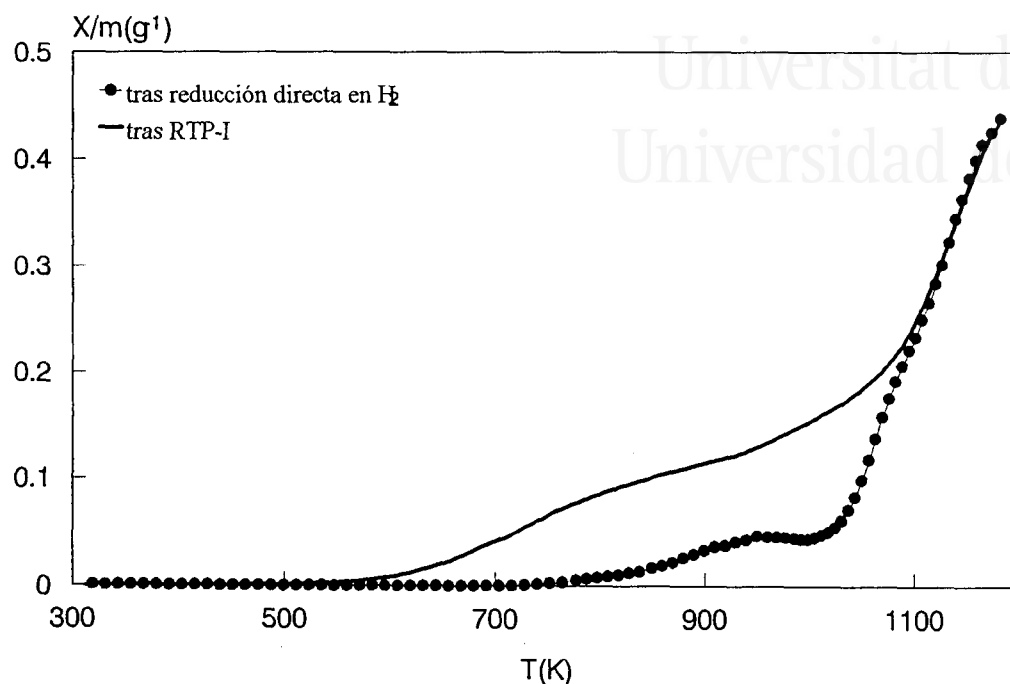


Figura 4. Evolución de CO en experimentos de RTP antes y después de un tratamiento térmico en la mezcla reactiva. Muestra Pt/A4.

En definitiva, estos resultados sugieren que la estructura que se forma tras el tratamiento térmico a alta temperatura es la que contiene el mayor número de sitios activos para la reacción estudiada; y que se trata de una estructura con importantes diferencias con respecto a la que se consigue tras el tratamiento de reducción a 623 K. Cabe destacar que, de acuerdo con lo discutido anteriormente [22], el soporte tiene un importante efecto en la estructura de las partículas de la especie activa.

### 3.3 Desorción a temperatura programada (DTP) tras quimisorción de hidrógeno.

Los experimentos de DTP tras quimisorción de un gas, como el H<sub>2</sub>, son de gran utilidad para seguir *in situ* la evolución de la dispersión del catalizador tras diferentes tratamientos. Así mismo, a partir de los diferentes estados quimisorbidos posibles, estos experimentos pueden proporcionar cierta información sobre la estructura superficial y la forma de las partículas [23]. En el caso de la quimisorción de H<sub>2</sub> en monocristales de platino [24-26], platino policristalino [27] y platino soportado en carbón [28] los espectros de DTP presentan picos bien definidos que aparecen en un amplio rango de temperaturas, tanto por encima como por debajo de los 298 K. La proporción relativa de los diferentes

estados de adsorción, así como la energía de desorción de los mismos, son características de la estructura superficial estudiada. Los estados que desorben a temperaturas inferiores a 298 K están relacionados con el denominado hidrógeno débilmente enlazado, mientras que los que lo hacen a temperaturas superiores corresponden al conocido como hidrógeno fuertemente enlazado.

El dispositivo experimental utilizado en este trabajo para llevar a cabo los experimentos de DTP, no permite realizar la quimisorción de H<sub>2</sub> a temperaturas bajas (del orden de 150 K), por lo que no es posible obtener el espectro completo de DTP. El procedimiento experimental seguido ha consistido en la quimisorción de H<sub>2</sub> a 298 K, permutación a He para eliminar el hidrógeno débilmente enlazado y a continuación el experimento de DTP. De este modo se determina el hidrógeno fuertemente unido, el cual puede ser comparado en los diferentes catalizadores. La información así obtenida complementa a la de las isothermas de quimisorción, de las que se determina el hidrógeno total adsorbido a 298 K [29].

En la Figura 5 se presenta como ejemplo de los espectros de DTP obtenidos la muestra Pt/A, tras la etapa de reducción (antes de RTP-I) y tras ser tratada hasta 1200 K en la mezcla de reacción (tras RTP-I). Los espectros muestran, en general, un pico de desorción asimétrico (de menor pendiente tras el máximo) cuyo máximo aparece entre 433 y 453 K. Además se observa una desorción importante de H<sub>2</sub> a partir de 623 K que está relacionada con hidrógeno que es transferido al soporte durante la etapa de reducción [30].

Las energías de desorción, así como el orden de la reacción de los experimentos de DTP se han estimado a partir del análisis de la anchura del pico y del índice de oblicuidad [31]. Los valores de energía de desorción obtenidos para los diferentes espectros varían entre 35-50 kJ/mol, estando dentro del rango encontrado para los estados de desorción observados en catalizadores de platino [28]. El índice de oblicuidad obtenido para los diferentes espectros ( $X_{1/2} = 7-20$ ) es superior al que cabe esperar para una desorción de segundo orden ( $X_{1/2} = 3-5$  [31]), lo que indica la existencia de varios picos solapados, en concordancia con los diferentes estados de adsorción observados a alta temperatura tanto en catalizadores de platino [28] como en caras bien definidas de monocristales de platino [24-26].

La Tabla 4 incluye los resultados de la cuantificación de los espectros de DTP para las muestras tras la etapa de reducción y tras un tratamiento térmico a temperatura elevada en la mezcla de reacción. En la tabla se incluye la relación entre el hidrógeno fuertemente y débilmente enlazados, parámetro relacionado con la estructura superficial de las partículas de platino.

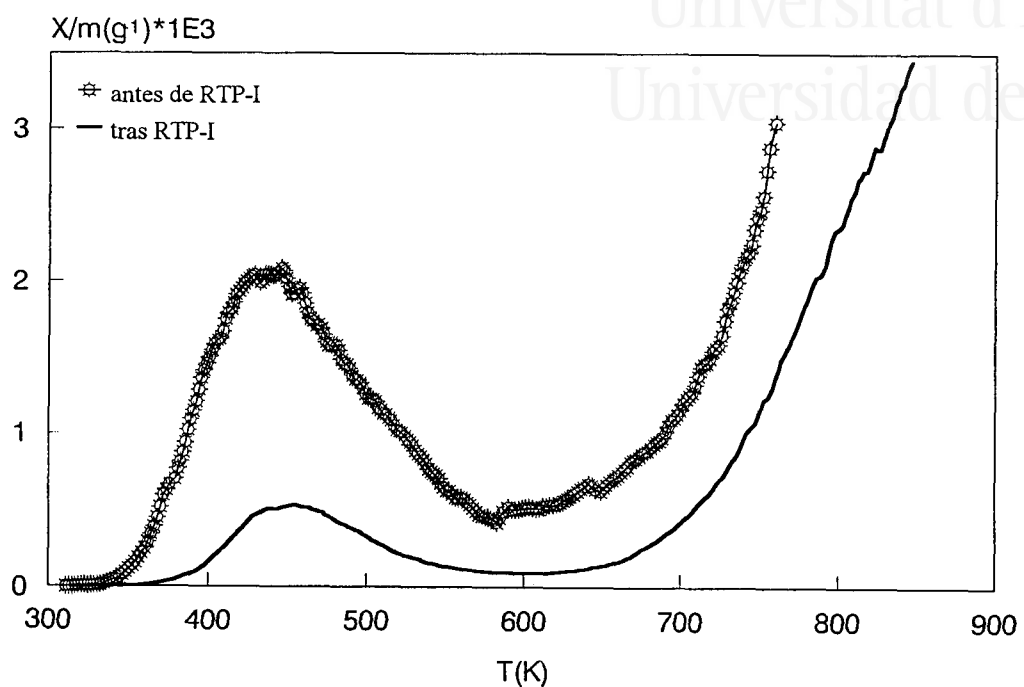


Figura 5. Desorción de hidrógeno en la muestra Pt/A.

Tabla 4. Cuantificación de los espectros DTP (tras quimisorción de H<sub>2</sub>) y relación  $H_{fuerte}/H_{débil}$ 

MUESTRA	antes de tratamiento térmico			tras el tratamiento térmico		
	D	A*( $\mu\text{mol/g}$ )	$H_f/H_d$	D	A*( $\mu\text{mol/g}$ )	$H_f/H_d$
Pt/A	0.70	7.3	0.50	0.21	1.6	0.31
Pt/A4	0.40	3.3	0.18	0.19	1.6	0.20
Pt/A2	0.28	1.7	0.13	0.16	1.7	0.29
Pt-Ca/A2	0.20	6.8	3.10	0.19	2.1	0.35
Pt-Mg/A2	0.26	2.1	0.15	0.19	2.6	0.31

\* A = área de la curva de desorción en  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub> por g de catalizador.

La relación hidrógeno fuerte/débil obtenida para los catalizadores que únicamente contienen platino (**Pt/A**, **Pt/A4** y **Pt/A2**) depende, en concordancia con lo observado por otros autores [29], del grado de dispersión del catalizador, de tal modo que a dispersiones altas y, presumiblemente, debido a la interacción con el soporte, la estructura presenta notables diferencias con respecto a la que se encuentra a menores dispersiones. Los experimentos XAFS obtenidos para estas muestras [32], confirman que la estructura de las partículas depende de la interacción con el soporte. La muestra **Pt/A** tiene una estructura en la que los átomos de platino tienen una coordinación importante con átomos del soporte, lo que está de acuerdo con una estructura aplanada [10]. Al disminuir la dispersión, y sobre todo la interacción con el soporte, la coordinación por átomos de platino aumenta, llegando finalmente a observarse el espectro EXAFS característico del platino metálico (caso de la muestra **Pt/A2** [32]). Todo esto indica que existe una transición hacia estructuras de mayor tridimensionalidad.

En el caso de los catalizadores que contienen el alcalinotérreo (**Pt-Ca/A2** y **Pt-Mg/A2**), se observan dos comportamientos bien diferenciados. La relación hidrógeno fuerte/débil alcanza un valor muy elevado en el caso del catalizador que contiene calcio, mientras que en el caso del magnesio este cociente es cercano a los obtenidos para los catalizadores que sólo contienen platino con dispersiones similares. Estos resultados sugieren que en el caso del catalizador que contiene calcio, la interacción Pt-Ca es importante, originando una estructura para las partículas de platino muy diferente de la que se observa en los restantes casos y que tal modificación puede ser la responsable de la elevada actividad encontrada para este catalizador (ver Tabla 3). Sin embargo, en el caso del magnesio, la interacción Pt-Mg es poco importante y la mejora en la actividad debido a la presencia de este alcalinotérreo, si bien existe, es pequeña comparada con la observada con el catalizador **Pt-Ca/A2**.

Para los catalizadores tratados hasta 1200 K, la relación hidrógeno fuerte/débil es, en todos los casos salvo en el catalizador **Pt/A4**, próxima o superior a 0.30. Estos valores son diferentes de los encontrados para los catalizadores no tratados, indicando que la estructura que se obtiene tras el tratamiento hasta 1200 K en la mezcla de reacción es sensiblemente diferente. Es interesante destacar que tras el tratamiento térmico, la relación  $H_f/H_d$  obtenida para el catalizador **Pt-Ca/A2** es de 0.35, lo que indica que la interacción existente entre el Pt y el Ca ha desaparecido, posiblemente como consecuencia de la segregación que ocurre al sinterizar el Pt y el CaO. Se puede concluir, por tanto, que el tratamiento a temperatura elevada produce una cierta homogeneización de las estructuras.

En resumen, los experimentos de DTP tras quimisorción de H<sub>2</sub>, complementados con las isotermas de quimisorción, proporcionan información sobre la estructura de las partículas de platino y su evolución en función de la dispersión y de los tratamientos a que son sometidos los catalizadores. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores tras la etapa de reducción (He+H<sub>2</sub>) (antes del tratamiento térmico) poseen partículas de platino con una estructura que varía con la dispersión del catalizador. Se deduce además, que tras el tratamiento térmico todos los catalizadores presentan estructuras distintas a las anteriores y que, según los resultados de los experimentos de RTP, son las que contienen el mayor número de sitios activos para la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

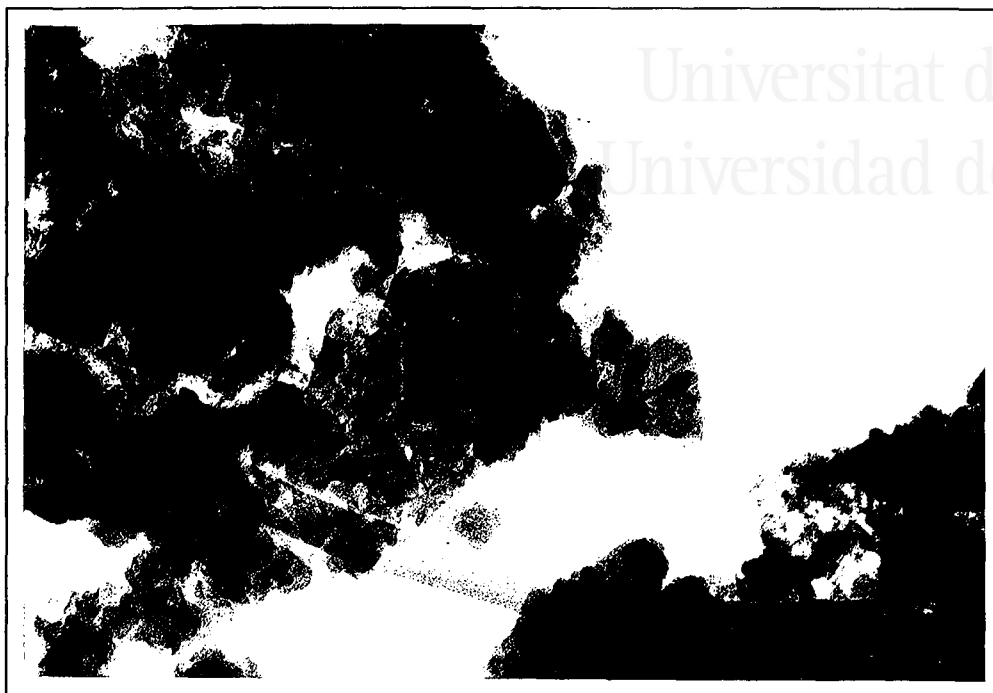
### 3.4. Estudio mediante TEM de los catalizadores no tratados y tratados.

Las fotografías TEM obtenidas para los catalizadores no tratados muestran una cierta heterogeneidad en el tamaño de las partículas. Aunque se observan algunas partículas con tamaño del orden de los 10 nm, la mayor proporción de las mismas tiene un tamaño mucho menor ( $\leq 5$ nm), que en algunos casos, dependiendo de la muestra en cuestión, no llegan a detectarse con los aumentos empleados (100.000).

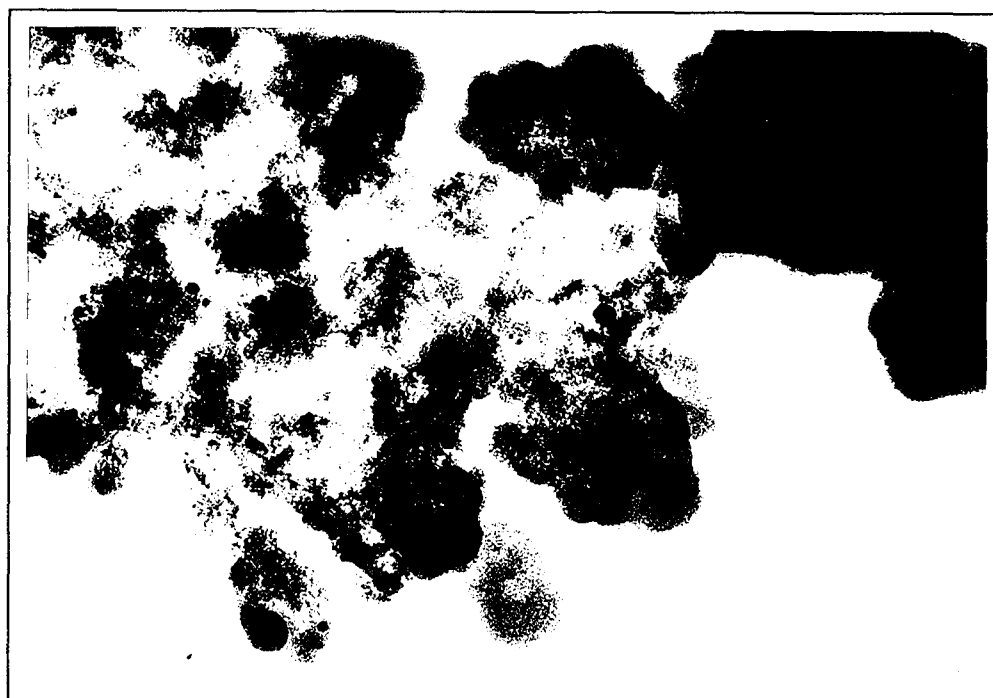
En la Figura 6 se muestra, como ejemplo, una fotografía obtenida para el catalizador reducido (He+H<sub>2</sub>) **Pt/A2** no tratado (es decir tras la etapa de reducción). En esta imagen se observa una partícula cuyo tamaño es 9 nm, mientras que el resto tienen un tamaño medio de 3.6 nm (que corresponde, considerando partículas esféricas a una dispersión de 0.30). La forma de estas partículas es muy difícil de determinar. Tan sólo en el caso de las partículas de mayor tamaño es posible considerar que se trata de formas redondeadas, que podrían corresponder a esferas.

Las fotografías TEM de los catalizadores sometidos a un tratamiento térmico (RTP), muestran que en ellos existe una proporción notablemente superior de partículas de mayor tamaño.

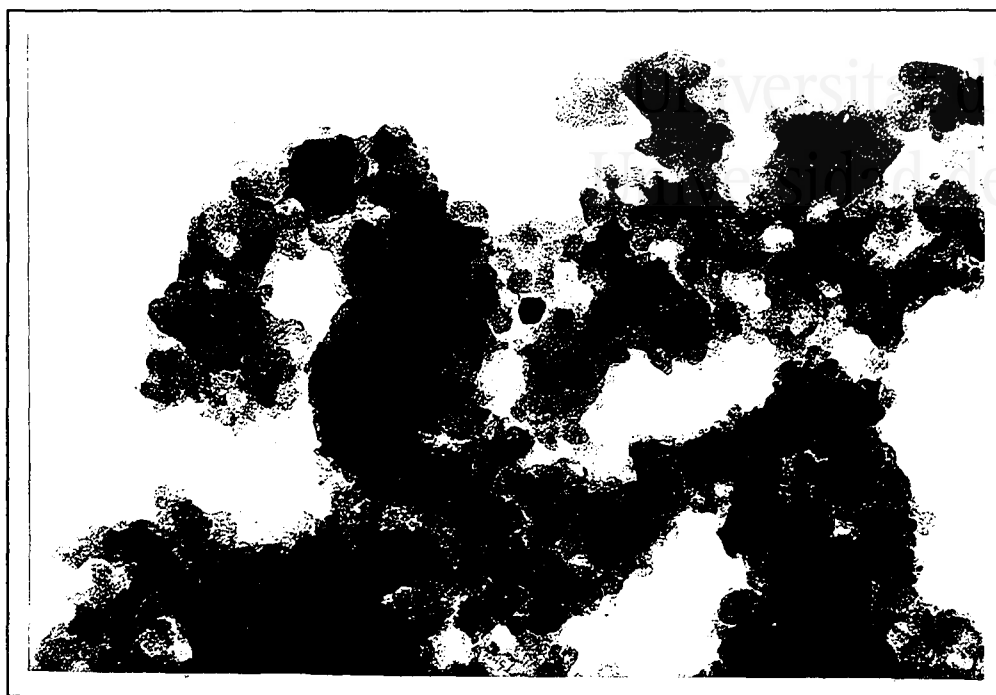
Como ejemplo se presentan las Figuras 7 y 8 correspondientes a las muestras tratadas **Pt/A2** y **Pt-Ca/A2** respectivamente.



**Figura 6.** Fotografía TEM de la muestra Pt/A2 no tratada.



**Figura 7.** Fotografía TEM de la muestra Pt/A2 tratada.



**Figura 8.** Fotografía TEM de la muestra Pt-Ca/A2 tratada.

En las Figuras 7 y 8 se observa que aunque hay una distribución heterogénea del tamaño de partícula, que varía entre 2 y 25 nm, la proporción de partículas con tamaño próximo a los 5 nm es claramente superior. Esto concuerda con los resultados de quimisorción, según los cuales en estas muestras la dispersión de platino es  $\approx 0.2$  (que equivale, considerando partículas esféricas, a un tamaño de partícula de unos 5 nm).

En todos los casos, la técnica TEM confirma, de acuerdo con los experimentos de actividad, que el tratamiento térmico aumenta el tamaño de partícula, homogeneizando la distribución de tamaños. Las partículas presentan varias formas distintas. En general, se trata de formas redondeadas aunque en algunos casos se observan partículas con lados rectos, de lo que se deduce que ciertos planos cristalográficos se han desarrollado más que otros. A pesar de estas observaciones, los resultados del estudio TEM no permiten concluir que tras el tratamiento térmico se haya desarrollado una determinada estructura de las partículas de platino.



### 3.5. Aplicación del concepto de dimensión de la reacción.

Avnir y col. [19] han desarrollado el concepto de dimensión de la reacción aplicado a catalizadores dispersados. El objetivo es disponer de un parámetro característico de la reacción catalizada con el que poder establecer comparaciones cuantitativas de la sensibilidad a la estructura. De acuerdo con esta idea, la actividad específica (frecuencia de *turnover*) varía potencialmente con el tamaño de partícula (ecuación 1).

$$a_t \propto R^{D_r-2} \quad (1)$$

donde  $a_t$  es la frecuencia de *turnover*,  $2R$  es el tamaño de partícula y  $D_r$  es la dimensión de la reacción.

En la Figura 9 se muestra como ejemplo la representación de  $\ln(a_t)$ , para  $a_t$  determinada a 673 K, frente a  $\ln(R)$  para los diferentes catalizadores estudiados.

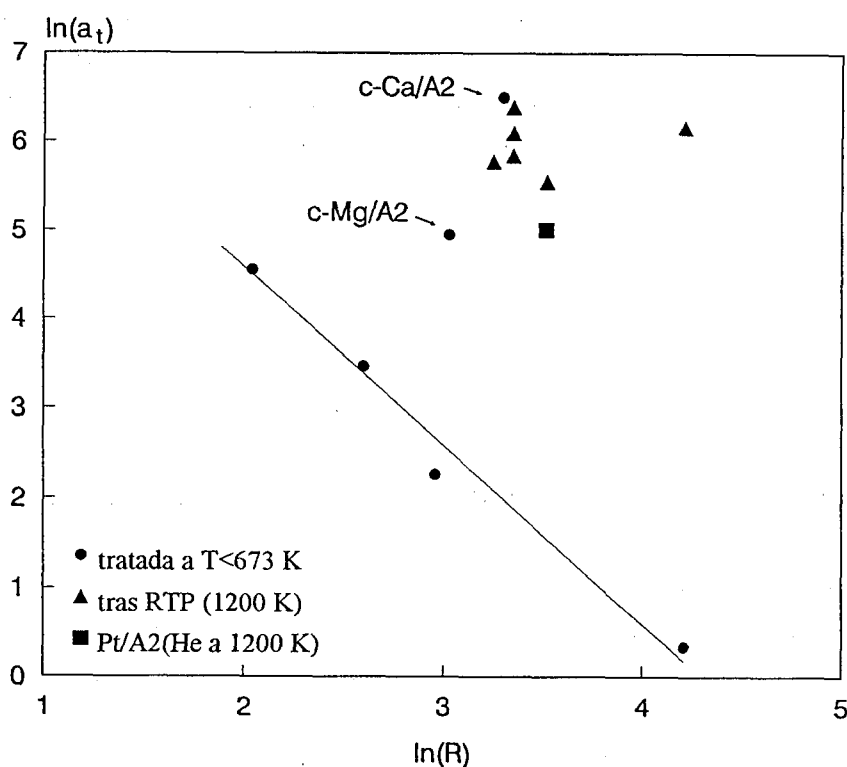


Figura 9. Dimensión de la reacción.

Las conclusiones que se pueden extraer a partir de estos resultados son similares a las que se han deducido de los experimentos de DTP y de la microscopía TEM. Se observa que para los catalizadores no tratados, exceptuando los catalizadores **Pt-Mg/A2** y **Pt-Ca/A2**, se consigue una buena linearización de la actividad específica con una pendiente próxima a 2, que implica una dimensión  $D_r = 0.06$ . Una interpretación geométrica de este valor de  $D_r$  conduce a la conclusión de que son, fundamentalmente, los átomos de los vértices los que muestran actividad para la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> [19]. La desviación que se observa para los catalizadores que contienen dos especies catalíticas (platino y alcalinotérreo), revela el efecto positivo del alcalino-térreo en la actividad catalítica, bien por una interacción Pt-Ca como se sugiere en el apartado 3.3 o por la fuerte interacción existente entre el CO<sub>2</sub> y el CaO [13]. Finalmente, el comportamiento de los catalizadores tratados se desvía de la línea que determinan los catalizadores no tratados, lo que significa que estos catalizadores no siguen una evolución estructural similar a la de los no tratados.

La forma de las partículas de platino puede cambiar, como han observado diversos autores [7, 33, 34], tras ser sometidas a tratamientos térmicos. Así Yacamán aprecia que tras una reacción de metanación a 1123 K, la forma de las partículas tiende a ser más plana [7], mientras que Baker y col. observan que las partículas de platino sobre carbón pasan de una morfología hemiesférica a plana al calentar en hidrógeno a 925 K y se recupera su forma a 1120 K [33]. Estos cambios estructurales, característicos del sistema Pt/C parecen estar relacionados con la disolución de carbono en las partículas de platino, de manera que llega a formarse una aleación sustitucional [34].

Es probable que el motivo del aumento en la actividad observado tras el tratamiento térmico esté en relación con estas observaciones. Así, durante un tratamiento hasta 1200 K en presencia de CO<sub>2</sub>, se produce, en un determinado intervalo de temperatura, la gasificación del soporte. Este proceso cuando está catalizado por Pt, puede ocurrir mediante la ruptura de enlaces C-C y disolución de los átomos de C en las partículas de platino [35]. La existencia de carbón disuelto en el platino, formando incluso una aleación sustitucional, origina un cambio estructural de naturaleza muy diferente del que sucede en muestras no tratadas con diferente grado de dispersión. Este puede ser el motivo de la gran desviación observada en la representación de  $\ln(a)$  frente a  $\ln(R)$  en el caso de las muestras tratadas. Es posible que el cambio estructural, que se produce como consecuencia de la presencia de átomos de carbono en las partículas de platino, con la consiguiente aparición de una superestructura cúbica primitiva [34], de lugar a la formación de sitios de mayor actividad hacia la hidrogenación de CO<sub>2</sub>.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados discutidos en este capítulo muestran que la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en fase gas es sensible a la estructura. Se encuentra que la actividad específica de los catalizadores varía con la dispersión (y por tanto con el tamaño de partícula), de manera que es posible aplicar a este sistema el concepto de dimensión de la reacción. A partir de la dimensión calculada (0.06) se concluye que la reacción es muy sensible a la estructura.

A partir de los experimentos de desorción de hidrógeno se deduce, además, que la estructura que poseen las partículas en los catalizadores no tratados depende del estado de dispersión. Es decir, que las partículas con distinto tamaño presentan distinta geometría (variando entre formas de distinta tridimensionalidad).

Las variaciones estructurales que se producen tras un tratamiento térmico (a 1200 K) dan lugar a un importante incremento en la actividad específica de los catalizadores. Si bien el tratamiento a temperatura elevada es decisivo para el cambio estructural, la atmósfera en la que se lleva a cabo dicho tratamiento también tiene un efecto claro.

La creación de sitios activos debido al tratamiento térmico, se atribuye principalmente a la formación de ciertas estructuras como consecuencia de la disolución de átomos de carbono en las partículas de platino. Dicho fenómeno ocurre a altas temperaturas a causa de la interacción Pt-carbón.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

1. G. Somorjai, *Catal. Lett.* **12**, 17 (1992).
2. V. Ponc en "*Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*". Editado por B. Imelic y col. Elsevier Amsterdam (1982) p. 63.
3. W.L. Winterbottom, *Acta Metall.* **15**, 303 (1967).
4. J.L.-Cai y D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **149**, 237 (1983).
5. R.T.K. Baker, E.B. Prestidge y R.L. Garten, *J. Catal.* **56**, 390 (1979).
6. F. Atamny, D. Duff y A. Baiker, *Proc. Int. Carbon Conference, Carbon' 94*, Granada, Spain (1994).
7. M.J. Yacamán en "*Catalytic Materials, relationship between structure and reactivity*". Editado por T.E. Whyte Jr. R.A. Dalla Betta, E.G. Derouane y R.T.K. Baker. ACS Symposium Series, Vol. 248, American Chem. Soc., Washington D.C (1984) p. 335.
8. M.J. Yacamán y J.M. Domínguez, *J. Catal.* **64**, 213 (1980).
9. K. L. Yeung y E.E. Wolf, *J. Catal.* **135**, 13 (1992).
10. D. Richard, G. Bergeret, C. Leclercq y P. Gallezot, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*

- 14, 377 (1989).
11. S. Epell, G. Chottiner, D. Scherson y G. Pruett, *Langmuir* **6**, 1316 (1990).
  12. M. Boudart, *AIChE J.* **18**, 465 (1972).
  13. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Appl. Catal. A* **99**, 187 (1994).
  14. E. Morallón, J.L. Vázquez, J.M. Pérez y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* ??? (1994).
  15. a) A. Rodes, E. Pastor y T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* **369**, 183 (1994) ; b) A. Rodes, E. Pastor y T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* **373**, 167 (1994) y c) A. Rodes, E. Pastor y T. Iwasita, *An. Quím.*, **89**, 458 (1993).
  16. C. Salinas Martínez de Lecea, M. Almela Alarcón y A. Linares Solano, *Fuel* **69**, 21 (1990).
  17. R.A. Dalla Betta y M. Boudart, *Proc. 5th International Congress on Catalysis* (J. Hightower Ed.) vol. 1, p. 1329, North Holland, Amsterdam (1973).
  18. F. Rodríguez Reinoso, I. Rodríguez Ramos, C. Moreno Castilla, A. Guerrero Ruiz y J.D. López González., *J. Catal.* **99** (1986) 171.
  19. D. Farin y D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2039 (1988).
  20. S.J. Lombardo y A.T. Bell, *Surface Science Reports* **13**, 1 (1991).
  21. A.-C. Shi y R.I. Masel, *J. Catal.* **120**, 421 (1989).
  22. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano, C. Salinas Martínez de Lecea, H. Yamashita y M. Anpo, *Carbon* **33**, 3 (1995) (Capítulo V de esta memoria).
  23. H. Poppa, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **35**, 359 (1993).
  24. K. Christmann, G. Ertl y T. Pignet, *Surf. Sci.* **54**, 365 (1976).
  25. B. Pennemann, K. Oster y K. Wandelt, *Surf. Sci.* **249**, 35 (1991).
  26. C.S. Shern, *Surf. Sci.* **264**, 171 (1992).
  27. K.A. Thrush y J.M. White, *Appl. Surf. Sci.* **24**, 108 (1985).
  28. J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers y A.M.L. Hustings, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **27**, 151 (1985).
  29. C. Prado Burguete, A. Linares Solano, F. Rodríguez Reinoso y C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* **128**, 397 (1991).
  30. M.C. Román Martínez, D. Cazorla Amorós, A. Linares Solano y C. Salinas Martínez de Lecea, *Carbon* **31**, 895 (1993).
  31. J.L. Falconer y J.A. Schwarz, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **25**, 141 (1983).
  32. Capítulo VI de esta memoria.
  33. R.T.K. Baker, R.D. Sherwood y J.A. Dumesic, *J. Catal.* **66**, 56 (1980).
  34. R. Lamber y N. Jaeger, *Surf. Sci.* **289**, 247 (1993).
  35. W.T. Owens, N.M. Rodríguez y R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.* **96**, 5048 (1992).

## X. CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral se encuadra dentro de los estudios sobre catálisis heterogénea que se realizan en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante. En concreto, sobre el sistema Pt/C ya se han realizado la Tesis Doctoral titulada "Catalizadores de platino soportados en carbón. Efecto de la naturaleza del soporte en las características y actividad del metal" (Celia Prado Burguete, 1987) y la Tesis de Licenciatura titulada "Interacción Pt-C en catalizadores soportados sobre negro de carbón" (Fernando Coloma Pascual, 1992).

En relación con los trabajos antes mencionados, en el presente trabajo se han utilizado los mismos precursores de platino pero se ha elegido un soporte muy diferente. En nuestro caso el carbón elegido para preparar los distintos soportes utilizados es el carbonizado de una resina de fenolformaldehído. Ese carbón posee una elevada pureza y una porosidad desarrollada por lo que resulta muy adecuado como soporte de catalizadores. El estudio realizado constituye una completa caracterización del sistema Pt/C, tanto de los distintos soportes preparados como de los catalizadores (tras la impregnación y reducidos)

En la caracterización del sistema Pt/C se han incluido: el estudio estructural del carbonizado de fenolformaldehído que se usa como carbón de partida, el estudio de la textura porosa y de la química superficial de todas los soportes preparados, un análisis de la interacción metal-soporte (en muestras frescas y reducidas), la determinación de la dispersión de los catalizadores y el estudio de las propiedades catalíticas para la hidrogenación de CO<sub>2</sub> y de la sensibilidad a la estructura que presenta esta reacción. Cabe añadir que el estudio de la interacción metal-soporte y de la sensibilidad a la estructura de la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> conllevan un profundo análisis de la estructura de las partículas de platino soportadas y de las transformaciones que sufren tras distintos tratamientos.

En el estudio que aquí se presenta se han empleado diferentes técnicas experimentales. Es importante mencionar que la utilización de varias de ellas, que no se encuentran en la Universidad de Alicante, ha sido posible gracias a la cooperación con los siguientes centros de investigación:

- el *Institut für Anorganische Chemie* de la *Wolfgang Goethe Universität* de Frankfurt (Alemania), donde se han realizado las medidas de microscopía de efecto túnel y algunas medidas de Difracción de rayos X.

- el *Institute for Chemical Reaction Science* de la Universidad de Tohoku en Sendai (Japón), donde se han obtenido las fotografías SEM de alta resolución.

- el *Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture* en Osaka (Japón), donde se han realizado los experimentos de XAFS.
- el *Rutherford-Appelton Laboratory* en Didcot (Reino Unido) donde se han realizado los experimentos de difracción de neutrones.

Del estudio llevado a cabo pueden extraerse las siguientes conclusiones generales:

- \* Se ha realizado una completa caracterización del carbonizado que se obtiene de una resina de fenolformaldehído. El análisis estructural muestra que está constituido por unas formaciones globulares que se crean por el apilamiento de láminas grafiticas con un orden grafitico considerable. Los espacios que quedan entre las mencionadas formaciones globulares dan lugar a los poros del carbón.
- \* Las técnicas de DTP y RTP permiten una buena caracterización de la química superficial de soportes y catalizadores. El hidrógeno interacciona con los soportes carbonosos, bien ocupando sitios que quedan libres tras la descomposición de los complejos superficiales o bien por reducción de dichos complejos. La presencia de platino favorece dichas reacciones porque disocia el hidrógeno y lo hace más reactivo. Los experimentos de RTP en los catalizadores revelan que la química superficial del soporte tiene una gran influencia en la reducibilidad del precursor metálico soportado. Se observa además, con estos experimentos, que el ácido hexacloroplatínico se reduce parcialmente durante la impregnación, por contacto con el carbón.
- \* La química superficial del soporte tiene una influencia decisiva en la distribución del precursor de platino en los soportes y en el tipo de interacción metal-soporte que se establece. En general, en este tipo de sistemas, un gran número de grupos superficiales conduce a una mala distribución del precursor de platino. El tratamiento térmico de reducción tiene una influencia determinante en la dispersión de platino porque durante el mismo se produce la descomposición de los grupos superficiales, fenómeno que provoca la movilidad de las partículas de platino y conduce a la aglomeración de las mismas. El precursor de platino empleado también tiene un importante efecto en las características del catalizador que resulta. Empleando las mismas condiciones de preparación, el anclaje es distinto dependiendo del carácter iónico y de las propiedades ácido-base del precursor.

- \* El tipo de precursor empleado, junto con las propiedades físicas y químicas del soporte, determinan la estructura de las partículas de platino que se crean tras la etapa de reducción. En el sistema estudiado se detecta la presencia de partículas cuya estructura varía en un amplio rango de tridimensionalidad: se deduce la existencia de partículas esféricas y de partículas planas.
  
- \* Los catalizadores preparados con calcio y platino demuestran tener una elevada actividad en la reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En los catalizadores que contienen sólo platino la actividad aumenta con el grado de dispersión. En el sistema estudiado se encuentra una selectividad muy elevada hacia la formación de CO. Un aumento en la presión de reacción se manifiesta en un claro incremento de la actividad catalítica, pero la selectividad no se modifica.
  
- \* La reacción de hidrogenación de CO<sub>2</sub> en fase gas es sensible a la estructura. La aplicación del concepto de dimensión de la reacción a este sistema indica que se trata de una reacción muy sensible a la estructura. Las variaciones estructurales que se producen tras un tratamiento térmico a temperatura elevada dan lugar a un importante incremento en la actividad catalítica específica de los catalizadores.

El estudio realizado sobre la hidrogenación de CO<sub>2</sub> demuestra que la combinación de platino y calcio resulta en un catalizador muy activo para la mencionada reacción. Sin embargo, queda abierta la vía para avanzar en el estudio enfocado a modificar la selectividad del proceso. Para ello deben variarse las condiciones de reacción y ensayar con nuevos catalizadores preparados con otros metales. Siguiendo en la misma línea, y con el fin de hacer más económico el proceso, sería interesante estudiar con estos catalizadores la reacción entre CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Estas posibilidades son objetivos de un trabajo futuro.