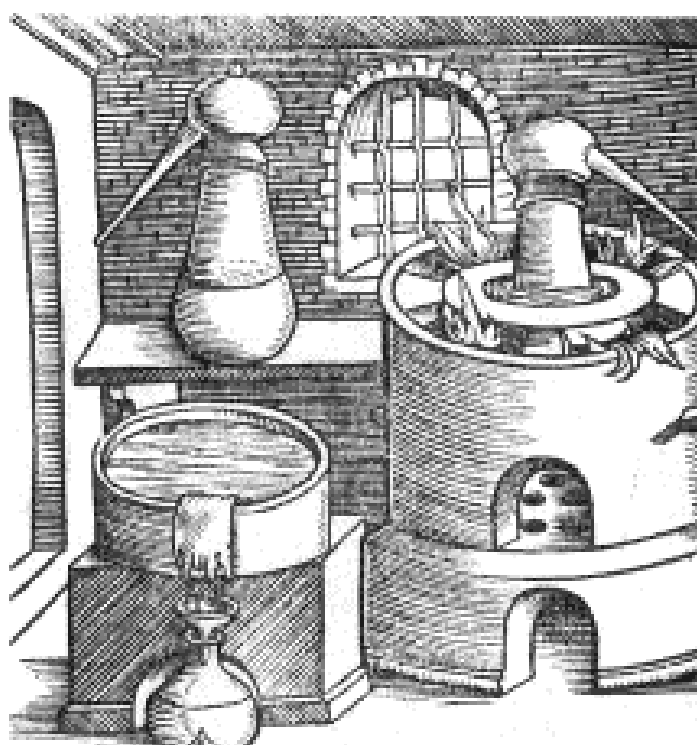


1.-



**Introducción.**

## **1. Introducción.**

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

## 1.1. Catálisis.

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

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

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

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

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

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

### **1.1.1. Clasificación de los catalizadores.**

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

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

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

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

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

### **1.1.2. Comparación entre la catálisis homogénea y heterogénea.**

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

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

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

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

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

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

**Tabla 1.1.** Diferencias entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

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

## 1.- Introducción.

---

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

---

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

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

- Precio: los componentes catalíticamente activos de un catalizador soportado suelen ser metales caros, pero como están finamente dispersos representan una pequeña parte de la masa total del catalizador. Por ejemplo, los metales rodio y rutenio son muy efectivos como catalizadores en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, pero se usan soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o carbones activados en porciones tan pequeñas como el 0.5% en peso.

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

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



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

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

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

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

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

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

- Formación de nuevas fases en la superficie.

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

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

Dependiendo del proceso, los catalizadores soportados tienen un bajo contenido en fase activa (0.3 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o un alto contenido (70 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

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

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

## **1.2. La tela de carbón activado como soporte.**

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

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

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

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

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

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

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

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

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



**Fig. 1.1.** Tela de carbón activado.

### **1.3. El óxido de titanio como soporte.**

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

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

#### **1.4. Catalizadores Pt-Sn.**

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

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

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

#### **1.5. Hidrogenación de aldehidos $\alpha,\beta$ insaturados.**

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

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

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

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

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

## 1.6. Oxidación de CO.

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

Los esfuerzos por desarrollar catalizadores para la oxidación de CO a baja temperatura comenzaron en 1983, cuando Stark y col. [17,18] demostraron que el platino depositado sobre óxido de estaño era muy efectivo. A partir de entonces se han preparado distintos tipos de catalizadores para la oxidación de CO a baja temperatura, pero la mayor parte de los que exhiben elevadas actividades están constituidos por un metal noble disperso en un óxido reducible que actúa como soporte. Entre todos ellos, los sistemas de catalizadores basados en Pt y SnO<sub>2</sub> han demostrado ser muy efectivos en la oxidación de CO [19,20]. Este sistema se ha estudiado como tal y soportado sobre distintos materiales, como SiO<sub>2</sub> [21], y materiales carbonosos tales como negros de carbón [22] o carbón activado [23,24]. El estudio de este tipo de catalizadores resulta muy interesante, ya que ninguno de los componentes presenta una actividad catalítica significativa por sí mismo, ni el metal ni el soporte, de manera que los autores sugieren distintos tipos de sinergia entre la fase metálica y el óxido de estaño.



## 1.7. Objetivos.

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

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

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

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

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

En este estudio se pretende profundizar en el conocimiento de los sistemas catalíticos soportados en dos tipos distintos de soporte: tela de carbón activado y óxido de titanio. En primer lugar se estudiarán las variables de preparación de los catalizadores sobre TCA, tales como el tipo de disolvente y el precursor utilizado. Los catalizadores preparados serán analizados por distintas técnicas para determinar principalmente la situación de las fases activas sobre el soporte y las características de las interacciones entre los dos metales y el soporte. El efecto que estas interacciones tienen en la actividad de los distintos catalizadores será verificado en reacciones “test” ampliamente conocidas. Para profundizar en el estudio de las interacciones entre el platino y el estaño, se analizará otra serie de catalizadores en los que la cantidad de óxido de estaño es mucho mayor, de manera que es posible conocer el efecto del soporte una vez que el contenido en SnO<sub>2</sub> soportado aumenta hasta el 12%.

A continuación el estudio se centra en el desarrollo de catalizadores sobre el otro soporte, el óxido de titanio, capaz de interaccionar fuertemente con metales soportados tras reducción a alta temperatura. Así surge un interesante estudio, ya que el fenómeno de interacción fuerte metal-soporte en catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> ha sido objeto de múltiples investigaciones, pero nunca se ha estudiado cómo afecta la adición de un segundo metal, que actúe como promotor, a estos catalizadores.

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

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

## **1.8. Estructura general.**

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

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

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

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

### **- Capítulo III: Catalizadores Pt-SnO<sub>2</sub>/TCA.**

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

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

**- Capítulo IV: Catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub> y PtSn/TiO<sub>2</sub>.**

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

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

**- Capítulo V: Catalizadores PtSn/TiO<sub>2</sub>/TCA.**

En este Capítulo se describe la preparación de catalizadores soportados sobre óxido de titanio con una elevada área superficial. Para conseguir estos soportes se depositó una capa de TiO<sub>2</sub> sobre un soporte que se caracteriza por su alta superficie, inercia, estabilidad química e interesantes características texturales, la tela de carbón activado. Al depositar el óxido de titanio se persiguen dos objetivos. Por un lado, conseguir materiales más baratos que los soportados sobre titania másica, ya que las telas de carbón activado son relativamente baratas. En segundo lugar, se pretende que al conseguir soportes con mayor superficie se aumente su eficacia en reacciones catalíticas. Asimismo, la distribución de la porosidad de estos materiales facilita el transporte de masa a través del catalizador.

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

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

**- Capítulo VI: Conclusiones generales.**

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

## **1.9. Bibliografía.**

- 1 Michael Bowker. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press, 1998. UK.
- 2 Jens Hagen. Industrial Catalysis. A Practical Approach. Wiley-VCH, Alemania, 1999.
- 3 J. William Suggs. Palladium. Organometallic Chemistry, en Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.
- 4 Joel T. Mague. Rhodium: Organometallic Chemistry, en Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.
- 5 J.W.Hassler, Activated Carbon. Chemical Publishing Company, New York, 1963.
- 6 A.B. Stiles, Catalysts Supports and Supported Catalysts. Butterworths, Boston, 1987.
- 7 M. Dunkel, E. Dorrer, W. Breuers, Patente U.S. 1,965,956 (10 Julio 1934).
- 8 J.P.Reymond, Catalysis Today 69 (2001) 343-349.
- 9 M.C. Macías Pérez, C. Salinas Martínez de Lecea y A. Linares Solano, Catalysis A: General, Vol 151, 2, 10 Abril 1997, Pag 461-475.
- 10 L.R. Radovic y F. Reinoso, en Chemistry and Physics of Carbon, ed. P.A. Thrower, vol. 25. Marcel Dekker, New York (1997) 243.
- 11 S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L Garten , J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 170.
- 12 S.J. Tauster y S.C. Fung, J. Catal. 56 (1978) 29.
- 13 R. Srinivasan y B.H. Davis., Platinum metales Rev. 36, 151 (1992).

- 14 Katerina Liberková, Raymonde Touroude. *J. Molec. Catal. A. Chemical* 180 (2002) 221-230.
- 15 F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. *Appl. Catal. A: General* 148 (1996) 63-80.
- 16 A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* 178 (1998) 649.
- 17 D.S. Stark, A. Crocker, G.J. Steward *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983, 16, 158.
- 18 D.S. Stark, M. Harris, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983, 16, 492.
- 19 P.A. Sermon, V.A. Self y E.P.S. Barret, *J. Mol. Catal.*, 1991, 65, 377.
- 20 L.S. Sun, S.Y. Li y B.L. Li, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, 62, 151.
- 21 J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, E. T first, S. Gobölös y K. Lázár. *J. Catal* 196, 200-204 (2000).
- 22 M.M. Schubert, M.J. Kahlich, G. Feldmeyer, M. Hüttner, S. Hackenberg, H.A. Gesteigner y R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 1123-1131.
- 23 E.M. Crabb, R. Marshall y D. Thompsett. *J. Electrochemical Society*, 147 (12) 4440-4447 (2000).
- 24 A. Erhan Aksoylu, M. Madalena A. Freitas, J.L. Figueiredo, *Catalysis Today* 62 (2000) 337-346.
- 25 A.C. Pastor Amorós; Preparación de telas de carbón activado a partir de rayón viscosa, Tesis Doctoral, Alicante (1997).
- 26 F. Coloma Pascual; Preparación de catalizadores Pt/C para la hidrogenación selectiva de crotonaldehído, Tesis Doctoral, Alicante (1996).