



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

**DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS Y CICLOALCANOS  
SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO  
Y SISTEMAS RELACIONADOS**

TESIS DOCTORAL

José Antonio Benítez de la Torre

Junio 2013

TITULO: *Deshidrogenación de alcanos y cicloalcanos sobre catalizadores de platino soportado y sistemas relacionados.*

AUTOR: *José Antonio Benítez de la Torre*

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2013  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---



DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS Y CICLOALCANOS SOBRE  
CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO Y SISTEMAS RELACIONADOS

Los Directores

Don Victoriano Boráu Bolós  
Catedrático del Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Córdoba

Don José María Marinas Rubio  
Catedrático del Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Córdoba

Don César Jiménez Sanchidrián  
Catedrático del Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Córdoba

Trabajo presentado para optar al Grado de  
Doctor en Ciencias, Sección Químicas

José Antonio Benítez de la Torre  
Córdoba, Curso 2012-2013



FRANCISCO JOSÉ URBANO NAVARRO, Profesor Titular y Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICO que el presente Trabajo de Investigación titulado “*Deshidrogenación de alcanos y cicloalcanos sobre catalizadores de platino soportado y sistemas relacionados*”, que constituye la Memoria para optar al Grado de Doctor en Ciencias, sección Química, que presenta Don José Antonio Benítez de la Torre, ha sido realizado en los laboratorios de este departamento bajo la dirección de los profesores Dr. Victoriano Boráu Bolós, Dr. José María Marinas Rubio, y Dr. César Jiménez Sanchidrián, reuniendo las condiciones exigidas para la Memoria de una Tesis Doctoral.

Y para que así conste, expido y firmo el presente certificado en Córdoba, a \_\_\_\_ de Junio de 2013.

Fdo. Francisco José Urbano Navarro





**TÍTULO DE LA TESIS:**

DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS Y CICLOALCANOS SOBRE  
CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO Y SISTEMAS RELACIONADOS

**DOCTORANDO:**

José Antonio Benítez de la Torre

**INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).





**TÍTULO DE LA TESIS:**

DESHIDROGENACIÓN DE ALCANOS Y CICLOALCANOS SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO Y SISTEMAS RELACIONADOS

**DOCTORANDO:**

José Antonio Benítez de la Torre

**INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS**

La presente memoria presenta los resultados de los trabajos realizados como parte de la línea de investigación del Departamento de Química Orgánica, con la pretensión de completar la formación académica del Doctorando, tanto teórica como práctica, a fin de capacitarlo para alcanzar el Grado de Doctor. Con este objetivo, el Doctorando ha seguido la secuencia formativa que sigue:

1. Ha revisado un notable número de publicaciones de investigación relacionadas total o parcialmente con su tesis, trabajo cuyo resultado ha permitido la inclusión de más de 300 citas en esta memoria.
2. Ha preparado sistemas inorgánicos basados en ortofosfatos metálicos y/o sílice, y óxidos de magnesio, y los ha utilizado como soportes para sintetizar catalizadores metálicos de Pt.
3. Ha empleado diversas técnicas para la caracterización de los soportes y catalizadores en las diferentes etapas de su preparación, adquiriendo experiencia en el empleo de herramientas fundamentales en laboratorio para la caracterización de catalizadores sólidos: fisisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales; difracción de rayos X para determinar la estructura cristalina; quimisorción de hidrógeno para analizar la dispersión metálica; reducción a temperatura programada para estudiar los cambios del metal durante la activación de los catalizadores; quimisorción de dióxido de carbono para determinar el carácter básico superficial, etc.
4. Ha estudiado la actividad de los sistemas sintetizados como catalizadores en procesos test considerados como referencia en la bibliografía para el análisis de su utilidad en el reformado de naftas, uno de los procesos básicos en el refinado del petróleo.

5. Ha participado en la elaboración de publicaciones donde, en colaboración con otros investigadores del Departamento, se han presentado a la comunidad científica parte de los resultados recogidos en esta memoria:
- “*Synthesis and characterization of Pt/MgO catalysts and their use in n-hexane conversion*”, Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Coll Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **225**, 137, 2003.
  - “*Preparation of Pt/MgO catalysts. Influence of the precursor metal salt and solvent used*”, Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Coll Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **168**, 27, 2000.
  - “*Characterization of various Magnesium Oxides by XRD and <sup>1</sup>H MAS NMR Spectroscopy*”, Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., J. Solid State Chem **144**, 25, 1999.
  - “*Study of MgO and Pt/MgO Systems by XRD, TPR and <sup>1</sup>H MAS NMR*”, Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Langmuir **15**, 1192, 1999.
  - “*Dehydrogenation of cyclohexane over Pt/SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> catalysts I. Influence of the catalyst particle size*”, Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Moreno, A., React. Kinet. Catal. Lett. **62**, 23, 1997.
  - “*Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides*”, Aramendía, M.A., Avilés, Y., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Microporous and Mesoporous Materials **29**, 319, 1999.

A la vista de todo ello, y considerando que concurren méritos suficientes, autorizamos la presentación de la tesis doctoral:

Córdoba, a \_\_\_\_ de junio de 2013

Firma del/de los director/es

Fdo.: Victoriano Boráu Bolós

Fdo. César Jiménez Sanchidrián

Fdo. José M<sup>a</sup> Marinas Rubio



Las investigaciones realizadas en la presente Memoria forman parte de un Plan de trabajo que, encuadrado en las líneas de Investigación del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, se inició como parte del Proyecto de Investigación PB92-0816 de la Dirección General de Investigación, Ciencia y Tecnología: *“Ortofosfatos metálicos puros, o formando parte de Sistemas, como Catalizadores y Soportes en Síntesis Orgánicas de Interés Industrial”*, y se completó dentro de los Proyectos:

- Catálisis Heterogénea en Procesos Orgánicos relacionados con la Química Sostenible (CTQ2010-18126).
- Catalizadores Sólidos para Procesos de Síntesis Orgánica en el contexto de la Química Verde (Química Sostenible). Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781).
- Catálisis y Fotocatálisis Heterogéneas aplicadas a la Química Sostenible (Química Verde). Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).
- Catálisis Heterogénea en Procesos Orgánicos relacionados con la Estructura de Materiales y Catálisis (MAT2010-18778 y P10-FQM-6181).



*Muchas personas han contribuido, en mayor o menor medida, y de diferentes maneras, en la prolongada construcción de este trabajo. Quisiera, al citarlas aquí, expresarles públicamente mi más sincero agradecimiento por su ayuda, aunque esta muestra de gratitud sea sólo un pequeño reconocimiento de lo que les debo. Confío en no haber olvidado algo o alguien, pero habida cuenta del tiempo transcurrido desde que comencé a trabajar en esta Tesis en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, hasta que he presentado esta memoria, puede que así ocurra.*

*En primer y merecido lugar, gracias al Profesor Doctor D. Victoriano Boráu Bolós, por su permanente ayuda, acertada y cariñosa dirección e inagotable paciencia.*

*Gracias también a los otros dos Directores de esta Tesis, a los Profesores Doctores Don José María Marinas Rubio y Don César Jiménez Sanchidrián, por sus recomendaciones y consejos de inestimable valor.*

*Gracias al resto de Profesores del Departamento de Química Orgánica, Doña M<sup>a</sup>. Ángeles Aramendía Lopidana, Doña Felipa M<sup>a</sup>. Bautista Rubio, Don Juan Manuel Campelo Pérez, Don Ángel García Coletto, Don Diego Luna Martínez, Don Francisco José Urbano Navarro, Don Alberto Marinas Aramendía y, en particular, por su gran apoyo y enseñanzas, a Don José Rafael Ruiz Arrebola, Don Antonio Ángel Romero Reyes y Don Francisco J. Romero Salguero.*

*Gracias al personal de administración y servicios del Departamento, en especial a Mariano Flores Perales, gran amigo sin cuya ayuda diaria esta memoria no habría sido escrita jamás, y también a Rafael Barbudo Ramírez, por su profesionalidad y disponibilidad.*

*Gracias al resto de becarios, ex-becarios y alumnos colaboradores con los que coincidí, de entre los que me resulta ineludible destacar a Antonio Moreno Ramírez, que me brindó su sincera amistad y guía en mis primeros pasos; a Yolanda Avilés Mora, Marisa Ortega Sánchez e Isabel García Magdaleno, por su ayuda, y por hacer cortas tantas y tantas horas en el laboratorio; y a Andrés Porras Piedra, compañero de singladura en Químicas desde nuestra entrada en la Facultad, allá por 1987.*

*Gracias al Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias, por su colaboración en la obtención de los espectros de difracción de rayos X.*

*Gracias al Servicio de Espectrometría de Masas, por su colaboración en el análisis e identificación de los productos de reacción en los ensayos de actividad, y en especial al Doctor Don Fernando Lafont Deniz.*

*Gracias al Doctor Don Juan Manuel Porras Muriel, por su colaboración en la distancia.*

*Por último, pero primeros en mi corazón, gracias a mis queridos padres, y a Carmen, mi mujer, por su apoyo permanente e incondicional.*

*No puedo acabar estas líneas sin expresar mi tristeza por la ausencia de dos grandes personas, ya fallecidas, con las que tuve la suerte de compartir este periodo de mi vida, Mariano Flores y Juan Manuel Campelo. Dios les tenga en su Gloria.*



Esta Tesis está dedicada a mis padres, Antonio y Benicia.





# ÍNDICE



**0. OBJETIVOS.**

**I. INTRODUCCIÓN.**

1. REFINADO DE PETRÓLEO Y CATÁLISIS.
2. REFORMADO CATALÍTICO DE NAFTAS.
  - A. Historia.
  - B. Condiciones de operación.
    1. Características de la alimentación.
    2. Temperatura y presión.

**II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.**

1. INTRODUCCIÓN.
  - A. Elección del soporte.
    1. Ortofosfato de aluminio.
    2. Óxido de silicio.
    3. Óxido de magnesio.
  - B. Incorporación del metal al soporte.
  - C. Tratamientos de activación y estabilización.
2. EXPERIMENTAL.
  - A. Síntesis y preparación de los soportes.
  - B. Incorporación del Platino al soporte.
  - C. Tratamientos de activación de los precatalizadores.

**III. PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES.**

1. INTRODUCCIÓN.
  - A. Estructura porosa: parámetros definitorios.
    1. Superficie específica.
    2. Volumen de poros.
    3. Forma y distribución de tamaño de poros.
2. EXPERIMENTAL.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
  - A. Isotermas y funciones de tamaño y distribución de tamaño de poro.
  - B. Parámetros calculados a partir de las isotermas.

## ÍNDICE

### **IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO.**

1. INTRODUCCIÓN.
2. EXPERIMENTAL.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
  - A. Soportes MgO.
  - B. Preparación de Pt/MgO.

### **V. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES MEDIANTE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.**

1. INTRODUCCIÓN.
2. EXPERIMENTAL.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### **VI. DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN METÁLICA MEDIANTE QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO.**

1. INTRODUCCIÓN.
  - A. Métodos empleados para determinar la dispersión por quimisorción selectiva de gases.
    1. Método volumétrico.
    2. Método de pulsos.
    3. Método de valoración H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.
2. EXPERIMENTAL.
  - A. Método dinámico de pulsos.
  - B. Método volumétrico mediante isoterma doble.
  - C. Método volumétrico de valoración H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
  - A. Pt soportado sobre SiO<sub>2</sub> y/o AlPO<sub>4</sub>.
  - B. Pt soportado sobre MgO.

### **VII. DETERMINACIÓN DE LA BASICIDAD SUPERFICIAL MEDIANTE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.**

1. INTRODUCCIÓN.
2. EXPERIMENTAL.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

**VIII. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

1. INTRODUCCIÓN.
  - A. Deshidrogenación de ciclohexano.
  - B. Reformado de n-hexano.
  - C. Determinación de centros activos por envenenamiento selectivo.
2. EXPERIMENTAL.
  - A. Condiciones de reacción.
  - B. Optimización de las condiciones de reacción.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.
  - A. Deshidrogenación de ciclohexano.
    1. Pt soportado sobre los sistemas denominados S, F y SF.
    2. Pt soportado sobre MgO.
    3. Actividad frente a dispersión metálica.
  - B. Reformado de n-hexano.
    1. Pt soportado sobre los sistemas denominados S, F y SF.
    2. Pt soportado sobre MgO.

**IX. CONCLUSIONES.**

**X. BIBLIOGRAFÍA.**

**XI. PUBLICACIONES.**



## **OBJETIVOS**





**0. OBJETIVOS.**

La propuesta de Tesis Doctoral que aquí se presenta, encuadrada en las líneas de Investigación del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, se inició como parte del Proyecto de Investigación PB92-0816 de la Dirección General de Investigación, Ciencia y Tecnología: “Ortofosfatos metálicos puros, o formando parte de Sistemas, como Catalizadores y Soportes en Síntesis Orgánicas de Interés Industrial”, y se completó dentro de los Proyectos:

- Catálisis Heterogénea en Procesos Orgánicos relacionados con la Química Sostenible (CTQ2010-18126).
- Catalizadores Sólidos para Procesos de Síntesis Orgánica en el contexto de la Química Verde (Química Sostenible). Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (P09-FQM-4781).
- Catálisis y Fotocatálisis Heterogéneas aplicadas a la Química Sostenible (Química Verde). Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).
- Catálisis Heterogénea en Procesos Orgánicos relacionados con la Estructura de Materiales y Catálisis (MAT2010-18778 y P10-FQM-6181).

## OBJETIVOS

En este Proyecto se pretendían abordar los siguientes objetivos:

1. Revisión bibliográfica sistemática sobre las temáticas abordadas en el Proyecto.
2. Preparación de los catalizadores:
  - Síntesis de soportes de diferentes propiedades texturales y químico-superficiales, a base de ortofosfatos metálicos y/o sílice, y óxidos de magnesio.
  - Síntesis de catalizadores metálicos de Pt, con contenidos de metal entre el 0.25 y el 2% en peso, utilizando como soportes los sistemas inorgánicos citados.
3. Caracterización de los catalizadores:
  - Determinación de las propiedades texturales y químico-superficiales de los soportes sintetizados.
  - Estudio de las modificaciones provocadas en los soportes en el proceso de deposición del metal.
  - Determinación de la superficie metálica de los catalizadores. Análisis de la influencia de la naturaleza del soporte, y de los tratamientos térmicos y de activación del precursor metálico.
4. Determinación de la actividad catalítica:
  - Ensayo y establecimiento de las condiciones de operación idóneas para evitar control difusional de los procesos test empleados.
  - Actividad de los diferentes sistemas en la deshidrogenación de ciclohexano.
  - Actividad de los diferentes sistemas en el reformado de n-hexano.
5. Estudio del efecto de venenos sobre la actividad o selectividad de los catalizadores:
  - Presencia en la alimentación de compuestos orgánicos con carácter básico.
  - Presencia en la alimentación de compuestos orgánicos con especial afinidad por el metal.

# I

## INTRODUCCIÓN



En esta memoria se presentan los resultados de un trabajo de investigación dedicado a la caracterización, en su empleo como catalizadores para la transformación de hidrocarburos C6, de sistemas de Pt soportado sobre diferentes compuestos inorgánicos.

Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) un catalizador es una “...sustancia que incrementa la velocidad de una reacción sin modificar el incremento de energía estándar de Gibbs de la reacción...”. A este proceso en el que “...el catalizador es tanto un reactivo como un producto de la reacción...”, se le denomina “catálisis”.<sup>1</sup>

En la industria, los catalizadores de Pt encuentran su principal aplicación en uno de los procesos básicos que forman parte del refinado del petróleo, el reformado catalítico de naftas, fundamental para la obtención de gasolina. Su objetivo es aumentar el índice de octano de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo.

Los sistemas empleados en el reformado son parte de los clasificados como catalizadores heterogéneos, denominados así por encontrarse reactivos y catalizador en fases distintas. De forma simple puede decirse que la Catálisis Heterogénea consiste en la transformación de

## I. INTRODUCCIÓN

moléculas en la interfase entre un sólido (el catalizador) y la fase gaseosa o líquida que contiene estas moléculas.

En la literatura científica podemos encontrar, a grandes rasgos, dos tipos de trabajos: los que utilizan un modelo simplificado de catalizador (como los cristales simples o las películas superficiales, de forma que se reducen los parámetros que afectan la interpretación de los experimentos), y los que emplean catalizadores industriales o sistemas similares en textura y composición. El presente trabajo puede ubicarse en este segundo grupo, y aunque frecuentemente los estudios en laboratorio se realizan en condiciones de trabajo muy diferentes a las empleadas a escala industrial, han servido para desarrollar una base científica para el conocimiento del reformado catalítico. Estas investigaciones, que aparentemente pueden parecer desencaminadas, han preparado el terreno para innovaciones importantes en la industria en el pasado, y lo seguirán haciendo en el futuro<sup>2</sup>.

### I.1. REFINADO DE PETRÓLEO Y CATÁLISIS.

El petróleo es en la actualidad la principal fuente de energía, y continuará siéndolo en el futuro inmediato<sup>3</sup>. Por esta razón, los procesos de refinado del petróleo tienen una gran importancia en los ámbitos de la Investigación y de la Industria: craqueo, reformado, hidrocraqueo e hidrosulfuración, alquilación, isomerización, polimerización y oxidación catalítica, que persiguen cambios en el número de átomos de C y/o en la relación H/C de las diferentes fracciones del petróleo o en derivados de las mismas, son vitales para la Industria. En su aplicación a estos procesos la catálisis alcanza su mayor significación económica, aún cuando juega un papel muy importante en toda la Industria Química: un 75-85% de los productos químicos son sintetizados vía catalítica<sup>4-5</sup>. A partir de 2010, la mayoría de los expertos en Catálisis, consideran que ésta interviene en algunas de las fases de fabricación de un producto o material, en el 90% de los casos.

La catálisis en el refinado del petróleo se desarrolló rápidamente en el periodo 1930-1945, inicialmente como resultado de la búsqueda de un proceso viable para la producción de petróleo u otros combustibles por hidrogenación del carbón, y más tarde por exigencias de la Segunda

## I. INTRODUCCIÓN.

Guerra Mundial. Así, en 1936 se industrializó el proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos, concebido para producir gasolinas de alto octanaje a partir de fracciones pesadas del petróleo. A partir de esta fecha se sucedió sin interrupción la puesta en marcha de nuevos procesos químicos de naturaleza catalítica: por un lado en Europa, especialmente en Alemania, con el carbón como materia prima; por otro lado, en EEUU, a partir de petróleo y gas natural. La gran variedad y abundancia de productos derivados del petróleo concentró la atención de investigadores e ingenieros en el desarrollo de procesos que los emplearan como materias primas. De esta manera, desde 1940 en adelante tuvo lugar la aparición en cadena de un gran número de procesos catalíticos, que hoy son la base de lo que denominamos Industria Petroleoquímica<sup>6</sup>.

### I.2. REFORMADO CATALÍTICO DE NAFTAS.

La nafta, o éter de petróleo, es un derivado del petróleo obtenido por dos vías: como destilado atmosférico del crudo, y por craqueo térmico o catalítico de las fracciones más pesadas del mismo. Se emplea como producto de partida en la obtención de olefinas (etileno y propileno), gasolina y aromáticos (BTX: benceno, tolueno y xileno)<sup>7</sup>, además de como disolvente industrial. La gasolina se obtiene a partir de la nafta pesada mediante el proceso de reformado catalítico<sup>8</sup>, en el que parafinas y naftenos se transforman en isoparafinas y aromáticos. Para ello, la nafta pesada es sometida por un corto espacio de tiempo a altas temperaturas (300-600° C) y presiones (15 a 75 atmósferas), en presencia de H<sub>2</sub>, en sistemas de flujo sobre catalizadores de Pt, o Pt y otro metal, soportados sobre alúmina. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso que se aprovecha en otros procesos del refino del petróleo, y resulta fundamental para el funcionamiento de las refinerías<sup>9</sup>. Como ejemplo de su importancia, citar que en 2004 existían en el mundo más de 700 instalaciones comerciales para reformado de naftas, con una capacidad aproximada de proceso de 11 millones de barriles diarios<sup>10</sup>.

#### I.2.A. HISTORIA.

En 1930 se introdujo el reformado de naftas vía térmica, como el primer proceso de refino a escala industrial orientado al incremento del índice de octanos. El procesado se realizaba a



## I. INTRODUCCIÓN

500-550° C y 35-70 atmósferas. En estas condiciones, el aumento de octanos procede de las reacciones de deshidrogenación y craqueo de alcanos y cicloalcanos vía radicales libres, sin obtención de productos de isomerización. A este aumento contribuía además, el incremento en la concentración de aromáticos presentes debido a la evaporación parcial de alcanos y alquenos. No obstante, este proceso era poco rentable, debido al bajo rendimiento que suponía la formación de gas, y a que la mejora en el índice de octanos no superaba el 80%<sup>11</sup>.

La introducción de un catalizador fue el siguiente paso en la evolución del reformado. En torno a 1940 empezó a funcionar una planta donde las naftas se trataban a 475-550° C y 10-20 atm. en presencia de un catalizador de óxido de Mo sobre alúmina. Este nuevo diseño, que permitía la obtención de un producto con un índice de octanos más alto, se denominó *hydroforming* (*reforming* en presencia de H<sub>2</sub>). En presencia de estos catalizadores, basados en óxidos de los metales del grupo VI, Cr ó Mo soportados sobre alúmina, las principales reacciones que ocurren son la deshidrogenación e isomerización de cicloalcanos, y la deshidrociclación de alcanos. Además, tienen lugar reacciones de hidrocraqueo e isomerización de alcanos<sup>11</sup>.

Sin embargo, la necesidad de obtener mejores rendimientos llevó a la búsqueda de nuevos catalizadores. El más exitoso resultado de esta búsqueda se alcanzó en 1949, cuando la empresa *Universal Oil Products* (UOP) patentó el proceso de *Platforming*, y puso en funcionamiento un diseño de planta y un catalizador innovadores para el reformado de naftas con el fin de incrementar el número de octanos y obtener gasolina: en las unidades de esta planta, diseñadas como semirregenerativas o de lecho fijo, actuaba como catalizador Pt soportado sobre alúmina. Para ralentizar la disminución de actividad derivada de la formación de coque sobre el catalizador, y maximizar así el tiempo entre las obligadas paradas periódicas de regeneración, se trabajaba con altas presiones de H<sub>2</sub><sup>2,12</sup>.

En los años 50 se descubrió el potencial de las aleaciones para afectar la selectividad y actividad de los componentes metálicos de catalizadores, pero la introducción en el reformado de sistemas más complicados a nivel industrial se retrasó hasta el final de la década de los 60, cuando los catalizadores monometálicos de Pt empezaron a ser desplazados por bimetálicos,

especialmente por el par Pt-Re (*Rheniforming*), introducido por la Chevron Research Company en 1968<sup>13</sup>. La primera generación de bimetálicos poseía más largo tiempo de vida, mayor rendimiento en gasolina y mayor actividad, lo que permitía rebajar las presiones de operación y más altas temperaturas, al tiempo que ofrecían un incremento en la proporción de parafinas transformadas en aromáticos y disminuían el craqueo. Así, entre 1970 y 1990 los bimetálicos Pt/Ir, Pt/Re, Pt/Sn reemplazaron al Pt en los catalizadores de reformado de nafta casi completamente<sup>14-15</sup>, al tiempo que se desencadenó la exploración empírica de catalizadores con dos o más metales por parte de la Industria y la investigación fundamental, tanto para el reformado como en otras aplicaciones<sup>16</sup>.

El volumen de publicaciones sobre sistemas multimetal aumenta progresivamente, por las mejoras que tales sistemas ofrecen sobre los tradicionales monometálicos: más alta selectividad hacia los productos deseados, alta actividad y estabilidad, así como mayor resistencia al envenenamiento. En los estudios de tipo fundamental se emplean catalizadores bimetálicos con el fin de conocer los efectos de la estructura electrónica de la superficie sobre parámetros cinéticos y termodinámicos. Las patentes presentan catalizadores de incrementada complejidad, de tal forma que la optimización del proceso es puramente empírica, y los detalles de la preparación del catalizador son críticos. Es difícil estimar en qué extensión los diversos catalizadores patentados están actualmente en uso a gran escala. Quizás un 90% del reformado se hace con Pt-Re sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clorada, una pequeña cantidad con composición Pt-Ir, y aún menos con Sn o Ge. Los líderes en este sector prefieren la aproximación conservadora y esforzarse por mejorar aún más los sistemas Pt-Re y su aplicación, por ejemplo, por reducción del contenido de S en la alimentación del reactor, o por introducción de diseños de planta para un procesado secuencial con diferentes catalizadores en cada etapa (*staged loading*). Ninguno de los sistemas bimetálicos parece ofrecer un mejor espectro de productos; en cambio, la actividad se mantiene a un alto nivel para largos tiempos de operación<sup>6</sup>.

Otra de las opciones de mejora en exploración es la introducción de tamices moleculares como soportes. Con zeolitas se han conseguido muy buenos resultados, entre otras razones por producir menos craqueo, debido a su baja acidez relativa; por su menor sensibilidad frente a impurezas como S y H<sub>2</sub>O, y porque permiten evitar los problemas de corrosión que produce la

## I. INTRODUCCIÓN

necesaria inyección de Cl en la alimentación cuando el soporte es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No obstante, debido a esa baja acidez relativa, a nivel industrial son necesarias mayores temperaturas de operación, lo que redundaría en un incremento del porcentaje de craqueo<sup>17</sup>. Sin embargo, en los últimos años se han sintetizado nuevas zeolitas y zeotipos (materiales análogos a las zeolitas) que están revolucionando, no sólo el campo de la Petroleoquímica, sino el de la Catálisis en general<sup>18-19</sup>, inspirándose en la Biología<sup>20</sup>.

Publicaciones actuales muestran que continúa la investigación encaminada a determinar la selectividad, actividad y vida del catalizador. Por una parte, orientada a mejorar la eficiencia de los procesos, con más largos períodos de uso entre paradas para regenerar el catalizador, mayor volumen de  $\text{H}_2$  reciclado, y reactivación más eficaz de los catalizadores agotados. Por otra parte, y en paralelo, se busca adaptar los productos a las exigencias de la normativa medioambiental. En pos de esos objetivos, las tendencias son:

- (a) introducir un tercer metal que reduzca la hidrogenólisis sobre Pt y Re,
- (b) modificar la acidez del soporte para reducir el craqueo,
- (c) el tratamiento de la nafta en varias etapas con múltiples catalizadores, y
- (d) la reducción de la densidad del catalizador para rebajar los costes del mismo<sup>13</sup>.

### I.2.B. CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Para asegurar el buen gobierno de un proceso de reformado, deben tenerse en consideración tanto las características del catalizador empleado como las del producto de partida, y las condiciones de operación, siendo habitual en la industria adoptar soluciones de consenso enfocadas hacia un rendimiento óptimo.

#### I.2.B.1. Características de la alimentación.

Una nafta típica obtenida por destilación de petróleo crudo en el intervalo  $65\text{-}200^\circ\text{C}$  contiene predominantemente hidrocarburos saturados C5-C11 de cadena recta, además de naftenos y aromáticos. Esta mezcla tiene un índice de octanos en torno a 50<sup>11</sup>.

En las familias de compuestos habituales en esta fracción de petróleo, el índice de octanos sigue la secuencia decreciente:

olefinas > aromáticos > naftenos > isoparafinas > parafinas

en cada una de las cuales disminuye el índice al aumentar el peso molecular, excepto en el caso de los compuestos aromáticos<sup>21</sup>. Dado que el propósito básico del reformado es obtener un producto con un índice de octano 85-95, pueden plantearse cuatro vías para alcanzar ese objetivo:

- (a) incrementar la concentración de olefinas;
- (b) incrementar la concentración de aromáticos;
- (c) incrementar la concentración de isoparafinas y disminuir su peso molecular;
- (d) disminuir el peso molecular medio de la nafta.

La primera opción debe desecharse por motivos prácticos, ya que los combustibles con alta concentración de olefinas no son saludables para los motores. Así, las mejores opciones son incrementar el contenido en isoparafinas y aromáticos, estos últimos dentro de los márgenes permitidos por la legislación medioambiental, y disminuir el peso molecular medio de la mezcla en cierto grado.

Para materializar esta estrategia es preciso conocer qué reacciones sufren los diferentes componentes de la mezcla durante el reformado catalítico. Se trata de un proceso complejo, debido a la cantidad de compuestos implicados. Las reacciones transcurren mediante procesos carbocatiónicos, que permiten una reordenación de esqueleto en alcanos y cicloalcanos, conversión no posible en el reformado térmico, que transcurre vía radicales libres<sup>11</sup>. Además, la deshidrociclación de alcanos a hidrocarburos aromáticos, la transformación más importante del reformado catalítico<sup>22</sup>, también transcurre vía carbocationes y no se da en condiciones térmicas<sup>11</sup>. De forma esquemática, se resumen a continuación las principales reacciones que experimentan los componentes habituales de una nafta durante el reformado catalítico a nivel industrial:

- (a) Parafinas: una nafta típica contiene un 15 - 75%, con un índice de octano inferior a 50. Las parafinas se transforman mediante:
  - (1) Isomerización a isoparafinas.
  - (2) Deshidrociclación a naftenos.
  - (3) Aromatización a compuestos aromáticos (arenos).
  - (4) Fragmentación a parafinas / isoparafinas de cadena más corta.
  - (5) Polimerización a coque.

## I. INTRODUCCIÓN

- (b) Olefinas: no son componentes habituales en las naftas. En el caso de concentraciones elevadas, la mezcla ha de ser pretratada para reducir el contenido en olefinas, previniendo un consumo indebido de H<sub>2</sub> en el reactor y protegiendo al catalizador de un proceso de desactivación acelerado. Las olefinas se transforman mediante:
- (1) Hidroisomerización a parafinas.
  - (2) Ciclación a naftenos.
- (c) Naftenos: es habitual un contenido del 18-50%, principalmente como ciclohexanos y ciclopentanos. Los naftenos se transforman mediante:
- (1) Deshidrogenación a compuestos aromáticos.
  - (2) Expansión de anillo.
  - (3) Deshidroisomerización a compuestos aromáticos.
- (d) Aromáticos: se transforman principalmente mediante transalquilación.

En un esquema clásico, el catalizador causante de estas reacciones actúa de forma bifuncional<sup>23</sup>, debido a que su actividad se explica como contribución de dos funciones que coexisten en su superficie:

- Oxidación/reducción (responsable de las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación), función atribuida al metal, y
- Ácido/base (responsable de las reacciones de isomerización), función atribuida al soporte.

El resultado, como ya se ha indicado, es un complejo esquema de reacción<sup>24</sup>. No obstante, se ha comprobado que cada una de las principales reacciones en reformado (aromatización, ciclación C5, isomerización y fragmentación) puede también proceder en catalizadores que sólo poseen función metálica<sup>2</sup>, sin aparente participación de la función ácida.

Estas dos funciones quedan recogidas en la composición típica de un catalizador de reformado<sup>6</sup>:

- Un componente ácido, que además actúa como soporte para la dispersión del componente metal, siendo la  $\gamma$ -alúmina clorada la opción más habitual;
- al menos una forma de Pt metal (usualmente el mismo Pt), junto con

- uno o más metales, como: W, Re, Ir, Ru, Rh, Pd, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, Ge, Sn, Pb, Bi, Se.

La reacción de polimerización que se da sobre la superficie del catalizador para producir coque condiciona la vida operativa del catalizador, pues el depósito de esta naturaleza se extiende progresivamente con el tiempo en operación, cubriendo los centros activos del sólido, de forma que reduce la actividad y modifica la selectividad. Como ya se ha comentado, uno de los principales objetivos en la investigación para la mejora de los catalizadores de reformado es conseguir sistemas que precisen menor número de regeneraciones, y que éstas sean más eficaces. Para conseguir ese propósito, una gran parte de la investigación se ha dedicado a desentrañar el proceso de formación de coque, fenómeno inherente al reformado catalítico. Disponer de catalizadores más resistentes al coque, permite operar a más alta temperatura para dar más grandes conversiones, u operar a más bajas presiones para favorecer el equilibrio de deshidrogenación. En consecuencia, el comportamiento del catalizador es limitado de forma directa por sus características de desactivación.

La nafta que se somete a reformado suele contener, en pequeñas cantidades, otros compuestos que pueden afectar en gran medida, tanto la selectividad como la longevidad del catalizador, modificando el resultado final del proceso. Es usual pues, que la nafta sea tratada antes de pasar por los reactores de reformado para eliminar o minimizar el volumen de impurezas. Las más habituales son las siguientes:

- (a) Hidrocarburos insaturados: si están presentes en una cantidad apreciable, producen una consumición indebida de  $H_2$  en el reactor, y excesiva desactivación del catalizador<sup>25</sup>. Se eliminan por hidrotratamiento.
- (b) Compuestos sulfurados: envenenan el metal, y deben ser mantenidos a concentraciones inferiores a 1 ppm. en la alimentación que se suministra al reactor. No obstante, la presencia de S es necesaria: el envenenamiento es reversible en un alto porcentaje, y puede usarse para controlar la actividad. Así, al introducir una carga fresca de  $Pt/Al_2O_3$  en el reactor puede darse el problema de una alta actividad de hidrogenolisis inicial, reacción muy exotérmica que provocaría un marcado incremento de la temperatura en el reactor, con efectos negativos para la

## I. INTRODUCCIÓN

reacción global. Para atenuar tal hiperactividad, se trata previamente el catalizador con una baja concentración de S. Este tratamiento preserva su actividad y selectividad al descender la temperatura frente al régimen inicial (operando con altas temperaturas), a pesar de la formación del depósito de coque. En el reformado catalítico comercial sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la concentración de S alcanza generalmente los 20 ppm, mientras que para Pt/Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prefiere 1 ppm<sup>25-26</sup>.

- (c) Compuestos orgánicos nitrogenados: son convertidos en NH<sub>3</sub>, y envenenan la función ácida del catalizador. Su concentración debe ser reducida hasta 2 ppm. Tales compuestos son usualmente eliminados en un paso de hidrotratamiento catalítico, que simultáneamente lleva a la hidrodesulfuración<sup>25</sup>.
- (d) Agua y cloro: su presencia es indeseable, porque pueden alterar la acidez del soporte. No siendo fácilmente eliminables, sus concentraciones son cuidadosamente controladas para mantener la acidez del catalizador intacta<sup>25</sup>.
- (e) Metales, como As, Pb y Cu: deben ser llevados a extremadamente bajas concentraciones, ya que pueden alearse con Pt, afectando su actividad. Han sido registrados diversos envenenamientos con As a niveles de 30 ppb. en la alimentación<sup>25</sup>.

### I.2.B.2. Temperatura y presión.

La necesidad de controlar la temperatura es muy importante en el diseño del reactor de reformado. El proceso global es endotérmico, y esto implica que la temperatura del reactor de lecho fijo disminuye en la dirección del flujo. A menor temperatura, menor velocidad de reacción y, para el caso concreto de la aromatización, una menor conversión en el equilibrio. Además, la más endotérmica de las reacciones, la deshidrogenación de naftenos, ocurre muy rápidamente. Así, para mantener la temperatura de la mezcla de reacción deben ser suministradas grandes cantidades de energía. Debido a los problemas de Ingeniería derivados de este requerimiento, en sistemas de reacción con lecho empaquetado grandes, los diseños proponen la división de la carga de catalizador total, con etapas de calentamiento entre reactores<sup>25</sup>.

Además, la temperatura y presión de H<sub>2</sub> empleados están condicionados por la velocidad de desactivación del catalizador. El conocido modelo general de la operación de reformado

## I. INTRODUCCIÓN.

(altas temperaturas, 300 a 500°C y 600 psi) se basa en aplicar una alta presión de H<sub>2</sub> para reducir la pérdida de actividad del catalizador por formación de coque, lo que desplaza el equilibrio en contra de la deshidrogenación de naftenos, reacción que precisamente se trata de favorecer, en pos de los productos aromáticos deseados, utilizando altas temperaturas. Un análisis simplificado permite concluir que las condiciones de operación óptimas en reformado se alcanzan por establecimiento de una serie de compromisos y restricciones entre la severidad del tratamiento y el ciclo temporal de regeneración del catalizador para una carga dada. Como se opera generalmente con un grupo de diversos reactores de lecho fijo en serie, cuando el catalizador en un reactor está siendo regenerado, los otros siguen operando<sup>5, 27</sup>.





## **II**

# **SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES**



### II.1. INTRODUCCIÓN.

A escala industrial el desarrollo o mejora de un proceso químico catalizado puede seguir dos posibles caminos: una opción es introducir un catalizador de nuevo concepto, proyecto de costos muy variables cuyo éxito está condicionado por el objetivo perseguido, los recursos disponibles y la pericia del grupo de profesionales implicados; la otra posibilidad es la mejora o adaptación de un catalizador ya conocido, alternativa por lo general más rentable desde el punto de vista económico, dada la experiencia previa acumulada en la preparación, manejo y condiciones de operación, circunstancia que disminuye los costos de desarrollo.

Desde hace mucho tiempo se viene haciendo un gran esfuerzo por establecer y consolidar criterios científicos en la síntesis de los catalizadores<sup>28</sup>, que sigue poseyendo un carácter marcadamente empírico debido a la complejidad de los procesos implicados, por lo que se convierte en uno de los principales escollos en un proyecto de desarrollo/mejora de catalizadores. Estos criterios se fundamentan en el conocimiento de que los principales parámetros de funcionamiento de un catalizador, actividad, estabilidad, selectividad y regenerabilidad, están directamente relacionados con las características estructurales del sólido empleado. Así, lo habitual es tener que buscar una solución de compromiso entre los diferentes

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

parámetros: es común, por ejemplo, que a escala industrial se prefiera un catalizador más estable frente a uno de elevada actividad inicial, pero con una vida útil más corta.

La consecuencia práctica es que los catalizadores heterogéneos empleados en la industria son, generalmente, sistemas multicomponente. En gran número de procesos industriales, y especialmente en aquéllos en que participan reactivos gaseosos, se emplean catalizadores cuyas propiedades son resultado de la combinación de las de varias fases. Las propiedades más comúnmente requeridas a un catalizador son:

- (a) estructura porosa apropiada, que permita controlar la selectividad del proceso y regular la difusión de los reactivos y productos;
- (b) morfología adecuada (partículas irregulares, fibras, bolitas, anillos o polvo), para minimizar la presión de los reactivos a través del lecho catalítico o permitir operaciones en lecho fluido;
- (c) resistencia física para minimizar las pérdidas debidas al desgaste experimentado por las partículas en el reactor, y sobre todo,
- (d) una óptima actividad catalítica.

La actividad de un catalizador heterogéneo es, principalmente, una propiedad superficial, pues la velocidad de las reacciones depende de la superficie de contacto entre el sólido y la fase fluida donde se encuentran los reactivos. Las propiedades geométricas y electrónicas de los centros activos superficiales, su estructura, y las características del espacio circundante inmediato determinan actividad y selectividad del catalizador<sup>29</sup>. Sobre la superficie de éstos, el componente activo está a menudo concentrado en una fase distinguible del soporte inactivo; el más claro ejemplo son los catalizadores metálicos soportados, en los que los centros activos están concentrados en partículas metálicas bien caracterizadas y sus inmediaciones. En otro tipo de catalizadores, como por ejemplo  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , es más apropiado emplear el término "fracción activa", ya que no existe una separación nítida entre fase activa y soporte inactivo.

En la aplicación de catalizadores soportados a escala industrial una fórmula sencilla para rebajar costes es reducir la cantidad de componente activo, incrementando la relación superficie / volumen, sin que la actividad global se vea afectada: una forma de conseguirlo es extender el componente activo sobre la superficie de un soporte apropiado. Este es el modo habitual de preparación de catalizadores metálicos, en los que el metal o metales activos se depositan

sobre un sólido que actúa como soporte, mediante técnicas de síntesis que permitan alcanzar una óptima dispersión para el proceso catalizado, al mismo tiempo que se estabiliza la fase metálica, y se alarga la vida útil del catalizador. En la síntesis de catalizadores metálicos se distinguen, de forma general, tres etapas<sup>30-32</sup>:

- (1) Elección del soporte.
- (2) Incorporación del metal al soporte.
- (3) Tratamientos de activación y/o estabilización.

Los catalizadores preparados con técnicas o métodos diferentes pueden tener la misma composición química, y sin embargo, diferir notablemente en sus propiedades físicas y en su actividad catalítica. Operaciones tan simples como el secado de un soporte impregnado con una sal metálica pueden tener una notable influencia sobre la distribución de la fase activa.

### II.1.A. ELECCIÓN DEL SOPORTE.

Como se ha indicado, el objetivo básico de dispersar un componente activo sobre un medio poroso no metálico, es alcanzar una relativamente alta área activa. No obstante, la experiencia muestra que el soporte tiene una influencia decisiva en la actividad del catalizador y en la evolución de la misma<sup>33-36</sup>. Por ello, al decidir qué soporte se escoge, deben tomarse en consideración los siguientes factores<sup>37</sup>:

- (1) Forma física: las propias características del proceso catalizado ayudan a definir la más adecuada. Los soportes granulares son comunes en reactores empaquetados y reacciones en fase vapor, determinando la forma y dimensión del gránulo, la compacidad, flujo y transferencia de calor. Los catalizadores pulverulentos pueden ser más adecuados para procesos en fase líquida en reactores estáticos, requiriendo agitación mecánica para asegurar un buen contacto entre fases.
- (2) Área superficial: los soportes de elevada área superficial suelen influir en la reacción catalizada, bien por su participación directa, bien por condicionar la difusión de reactivos y productos. Dado que en determinados procesos interesa evitar esta circunstancia, no es extraño que en ellos se opte por soportes con menor área superficial, con una estructura macroporosa o no porosa, constituida por partículas discretas.

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

- (3) Porosidad: en soportes de media y alta área superficial es muy importante la homogeneidad de la estructura porosa, con una distribución de meso y macroporos adecuada a la reacción y a las condiciones de la misma. Los cambios en la estructura de los poros del soporte afectan actividad y selectividad en procesos con velocidades de reacción y de difusión de reactivos y productos comparables.
- (4) Propiedades adsorbentes: condicionan el grado y uniformidad de dispersión del metal. Por otra parte, debe tenerse en cuenta la posible retención de reactivos y/o productos.
- (5) Estabilidad física: se trata de una característica esencial del soporte. Muchos procesos se desarrollan en condiciones de elevada presión y temperatura, que pueden modificar la estructura porosa del sólido, y afectar la accesibilidad de los reactivos a los centros activos superficiales. Otro proceso que interesa minimizar es la sinterización del metal soportado, debido a que la selectividad de muchas reacciones está muy influenciada por el tamaño de los cristales metálicos. Para ello es necesario determinar la temperatura Tamman del sólido en cuestión, temperatura a partir de la cual los cristales metálicos adquieren movilidad y se observa coalescencia. A nivel industrial, se requiere que la resistencia del catalizador permita que opere sin sufrir deterioro alguno: en la práctica, es imprescindible determinar las propiedades mecánicas antes de introducirlo en un reactor industrial. Hay muchos ejemplos de catalizadores que, por carecer de la resistencia suficiente, no son aplicables a este nivel, aunque en laboratorio exhiben una actividad y selectividad óptimas<sup>38</sup>.
- (6) Estabilidad química: es necesario determinar si el soporte experimentará algún tipo de reacción al ser expuesto a las condiciones de operación, y si éstas afectan a la población de centros activos o modifican la naturaleza de los mismos. Ha de considerarse asimismo el papel del soporte en el mantenimiento de las características del catalizador: la elección del soporte está condicionada en parte por su contribución a ralentizar la desactivación del mismo.
- (7) Reactividad: deben conocerse las reacciones que puede promover el soporte, bien por si solo, bien en conjunción con los centros metálicos superficiales. El soporte no debe catalizar reacciones indeseables.

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

- (8) Otros factores: además de los principales ya expuestos, existen otros ingredientes o circunstancias a tener en cuenta en la elección<sup>39</sup>, cuya influencia es variable, como son los económicos, los medioambientales, o los relacionados con la salud de los trabajadores de una planta.

Una vez seleccionado el soporte a utilizar para un catalizador, la preparación del mismo puede involucrar un gran número de pasos, tales como: disolución, precipitación, filtración, mezclado, lavado, secado, impregnación, calcinación, activación, moldeo y/u otras operaciones unitarias, cuya influencia en el resultado final ha de ser determinada previamente y controlada. En todo caso, el requisito imprescindible de un método de preparación es la reproducibilidad del resultado<sup>40</sup>.

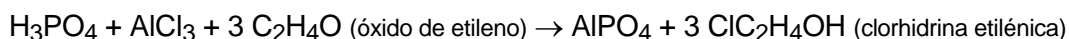
Los soportes más usados son óxidos simples, como alúmina o sílice, óxidos complejos, como sílice-alúmina o zeolitas, y carbones activados<sup>41</sup>. Los óxidos refractarios son los materiales más comúnmente usados como soportes. Se trata de óxidos metálicos con elevados puntos de fusión, y son, por tanto, muy estables bajo las condiciones de operación habituales.

Los soportes empleados en el presente trabajo están basados fundamentalmente en tres materiales: ortofosfato de aluminio, sílice y óxido de magnesio, de los que se presenta a continuación un resumen de su origen, estructura y composición:

### II.1.A.1. Ortofosfato de aluminio.

Su preparación se realiza habitualmente a partir de disoluciones acuosas de sales de aluminio y ácido ortofosfórico, precipitación del fosfato en medio básico y posterior calcinación<sup>42</sup>. Las propiedades del sólido resultante están condicionadas por la sal de aluminio de partida, el agente gelificante empleado y el pH de precipitación.

El procedimiento básico fue descrito en 1961 por Kearby<sup>43</sup> para sintetizar ortofosfatos de aluminio de alta superficie específica. El esquema es el siguiente:





## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Además de óxido de etileno se han empleado otras bases, como óxido de propileno o hidróxido amónico, siendo los ortofosfatos de aluminio obtenidos en medios oxiránicos los que presentan mejores características químico-superficiales<sup>44</sup>.

Se han estudiado también los resultados obtenidos utilizando otras sales de aluminio de partida, como sulfato o nitrato, que dan lugar a sólidos con diferentes propiedades texturales, cristalinidad y acidez superficial<sup>45</sup>. La cantidad relativa de la sal de aluminio y del ácido ortofosfórico de partida determina la relación Al/P, y condiciona la actividad catalítica del sólido.

Existen otros métodos de obtención de ortofosfato de aluminio que dan lugar a sólidos con diferentes características<sup>46-47</sup>. Tanto la preparación como la temperatura de calcinación influyen además decisivamente en la concentración superficial de centros activos.

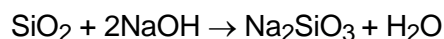
El ortofosfato de aluminio está estructuralmente constituido por unidades de  $[AlO_4]$  y  $[PO_4]$ , ambas con forma tetraédrica, pero con diferente distancia de enlace entre el oxígeno y el átomo central, que se unen entre sí compartiendo un átomo de oxígeno. Igualmente presenta dos tipos de grupos hidroxilo superficiales: Al-OH y P-OH, éste último con mayor carácter ácido<sup>48</sup>.

La investigación de las propiedades ácido-básicas del ortofosfato de aluminio ha puesto de manifiesto la dependencia de las mismas con la relación Al/P y con la concentración superficial de grupos OH. El estudio del ortofosfato de aluminio amorfo estequiométrico (Al/P = 1) mediante espectroscopia infrarroja de amoníaco y piridina adsorbidos, ha revelado la existencia de centros ácidos de Brönsted y Lewis<sup>48</sup>. Su número y fortaleza viene controlado por la composición química (relación Al/P) y por el agente precipitante; así, por ejemplo, se ha encontrado un máximo en muestras preparadas con hidróxido amónico<sup>49</sup> y cuando la relación Al/P es menor que la unidad, y más específicamente cuando se aproxima a 0.33<sup>50</sup>. También se ha confirmado la presencia de centros básicos<sup>48-49</sup>, pero en cualquier caso su número es siempre menor que el de centros ácidos.

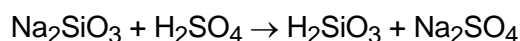
El ortofosfato de aluminio sigue siendo objeto de estudio, como soporte o catalizador por sí mismo o formando parte de materiales que actúan como tamices moleculares<sup>51</sup>.

**II.1.A.2. Óxido de silicio.**

Entre las muchas aplicaciones de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), se encuentra la de servir como soporte de catalizadores. Para este fin se emplea sílice de alta área superficial y un volumen significativo de poros, cuyo procedimiento de síntesis más habitual supone disolver cuarzo en sosa caliente:



El silicato sódico obtenido se hace reaccionar con ácido sulfúrico, para formar ácido silícico y sulfato sódico:



El ácido silícico se polimeriza por condensación para formar largas cadenas de silicato. Las cadenas interaccionan entre sí, formando inicialmente un sol que termina solidificando en geles duros. La velocidad de gelificación depende del pH, la temperatura y las concentraciones iniciales. El volumen y diámetro de poros del sólido obtenido está condicionado por los tratamientos de envejecimiento del gel, de lavado para eliminar el sulfato sódico, y de calcinación para estabilizar el producto final. El resultado es que comercialmente existe una gran variedad de materiales diferentes disponibles<sup>41</sup>.

Estructuralmente, el  $\text{SiO}_2$  es similar al ortofosfato de aluminio, descrito anteriormente. Está constituido por unidades básicas de  $[\text{SiO}_4]$  de forma tetraédrica, que se unen entre sí compartiendo los átomos de oxígeno situados en los vértices del tetraedro. En la superficie hay presentes grupos silanoles ( $\text{Si-OH}$ ), con una acidez intermedia entre los grupos hidroxilos  $\text{P-OH}$  y  $\text{Al-OH}$  del ortofosfato de aluminio<sup>52</sup>.

Entre las sílices de origen natural, sólo el *kieselguhr* es de importancia comercial como soporte catalítico<sup>53</sup>. Este material ofrece un área superficial baja ( $<20 \text{ m}^2/\text{g}$ ), pero su estructura abierta y macroporosa puede ser útil si se requiere el acceso de moléculas grandes al interior del sistema de poros.

Comercialmente son preferibles las sílices sintéticas, pues durante la preparación pueden controlarse su área superficial y porosidad. Las sílices de origen comercial se clasifican generalmente, según su preparación, en sílices pirogénicas y silicageles, perteneciendo a esta última categoría la utilizada en esta Memoria. Su estructura está constituida por una red tridimensional de partículas adyacentes de sílice coloidal. La preparación se puede realizar mediante polimerización de ácido silícico o por agregación de sílice coloidal. El pH durante la

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

polimerización del ácido silícico es el factor que determina el área superficial y el sistema poroso del hidrogel resultante. La deshidratación de éste da lugar a la forma llamada xerogel, proceso que suele conllevar cambios en la estructura. Para evitar el colapso del sistema poroso y la pérdida de área superficial, el agua puede ser reemplazada por otro líquido de menor tensión superficial antes del proceso de secado, o bien llevar a cabo la eliminación de la misma a una temperatura cercana a su punto crítico. El producto resultante se denomina aerogel. El pH de preparación también controla la concentración superficial de grupos silanoles, que aportan un carácter débilmente ácido. Estos geles de sílice presentan áreas superficiales entre 100 y 1000 m<sup>2</sup>/g con diámetros medios de poro de 2 a 10 nm<sup>54</sup>.

### II.1.A.3. Óxido de magnesio.

El MgO está considerado como el catalizador básico de referencia, de forma similar al SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre los sólidos con propiedades ácidas<sup>42</sup>. Se suele sintetizar por descomposición térmica del hidróxido o carbonato de Mg. En nuestro caso, se ha optado por emplear el hidróxido como producto de partida. Aunque se han propuesto hasta tres modelos para explicar la obtención de MgO a partir del Mg(OH)<sub>2</sub><sup>55</sup>, los resultados experimentales soportan el mecanismo de nucleación y crecimiento, en el que se forman microcristales de MgO dentro de la matriz de brucita que expanden la red cúbica progresivamente con el aporte de calor<sup>56-57</sup>. El MgO se detecta con un 68% de deshidratación, produciéndose la transición sobre los 583 K<sup>58</sup>. Se trata de una transición topotáctica, donde se evoluciona sin cambios de la estructura de brucita del hidróxido (idéntica a la del CdI<sub>2</sub>) a la cúbica del óxido<sup>58</sup>. En efecto, el MgO cristaliza como *periclasa* en una estructura idéntica a la del NaCl, donde cada O<sup>2-</sup> es compartido entre seis octaedros Mg - O, y los enlaces Mg - O poseen una valencia electrostática de 1/3, no presentando la estructura vacantes catiónicas<sup>59</sup>. El hidróxido de magnesio, Mg(OH)<sub>2</sub>, cristaliza como *brucita* en una estructura donde los cationes Mg<sup>2+</sup> se coordinan octaédricamente con aniones (OH)<sup>-</sup>, con los octaedros compartiendo las aristas formando una capa. Como cada grupo (OH)<sup>-</sup> es compartido por tres octaedros contiguos, los enlaces Mg<sup>2+</sup> - (OH)<sup>-</sup> poseen una valencia electrostática de 1/3. Así, con tres de estos enlaces el grupo (OH)<sup>-</sup> se neutraliza. Por esta razón las capas de la estructura de la brucita se mantienen unidas únicamente por enlaces residuales débiles<sup>59</sup>.

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

El óxido de magnesio exhibe características básicas de Brönsted y ácidas de Lewis, que se asocia a los especies  $O^{2-}$  y  $Mg^{2+}$  superficiales, respectivamente<sup>60</sup>. Esta basicidad depende de las condiciones de preparación<sup>61-62</sup>, al igual que la morfología del sólido<sup>63</sup>. Durante el tratamiento térmico de síntesis parecen generarse dos tipos de centros básicos: el grupo principal a partir de los 400°C, y un segundo conjunto, de sitios muy activos, a los 600°C<sup>42</sup>. Se ha encontrado que la reactividad de los centros superficiales está relacionada con su potencial Madelung<sup>64</sup>.

El MgO presenta un defecto primario como material sustrato, la alteración superficial debido a la exposición al ambiente durante su preparación, manejo y almacenamiento<sup>65-66</sup>, fundamentalmente por la aglomeración de partículas que provoca el agua, que interacciona de diferentes formas con la superficie del sólido<sup>67</sup>.

### II.1.B. INCORPORACIÓN DEL METAL AL SOPORTE.

A continuación se describen las técnicas más habituales<sup>25, 68-71</sup>

- (1) Impregnación. Es la técnica más usada en la preparación de pequeñas cantidades de catalizador. Se llenan los poros del soporte con una solución de la sal metálica a emplear, eliminando el disolvente a continuación. La evaporación no es instantánea, sino que comienza con la eliminación del disolvente proveniente de los poros de mayor diámetro, mientras que el líquido que se evapora de los poros pequeños es sustituido, por capilaridad, por disolvente proveniente de los poros grandes. Este mecanismo provoca que la disolución impregnante se concentre progresivamente, hasta el punto en que comienza la cristalización del compuesto precursor. Con esta técnica se obtiene una distribución irregular del componente activo sobre el soporte. En el caso de que el volumen de disolvente utilizado sea igual al volumen de los poros del soporte, se habla de impregnación hasta humedad incipiente.
- (2) Deposición metálica. Al soporte se incorpora la partícula metálica ya formada, bien por condensación de vapores metálicos producidos a vacío sobre un soporte pulverizado y sometido a fuerte agitación, bien por reducción de una sal metálica en disolución, que da lugar a partículas metálicas finamente divididas que se depositan en el soporte que se encuentra en suspensión.

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

- (3) Adsorción desde una disolución. Consiste en la adsorción selectiva de sales o iones metálicos de una disolución, mediante fisorción o quimisorción, a los centros activos del soporte. Si se trata de iones, el proceso no es sino un intercambio iónico. Este método permite un mayor control sobre la dispersión y distribución del componente metálico, por lo que se usa habitualmente en la preparación de catalizadores industriales.
- (4) Precipitación y coprecipitación. En esta técnica el componente metálico en solución se incorpora al soporte tras la adición de un agente adecuado que provoque su insolubilización. En la coprecipitación, soporte y componente metálico se encuentran en disolución, y se provoca la precipitación conjunta para obtener una mezcla íntima de ambos.
- (5) Descomposición de clusters metálicos. Normalmente se usan como precursores del metal compuestos organometálicos y metal-carbonilos. Este método admite dos variantes, según se produzca la interacción directa del compuesto metálico con grupos -OH del soporte, o por introducción de grupos funcionales en el mismo capaces de anclar y reaccionar, posteriormente, con los compuestos metálicos. Esta técnica tiene una serie de ventajas: en primer lugar, permite preparar sistemas bi o multimetálicos soportados de manera reproducible; y en segundo lugar, permite alcanzar altas dispersiones, al tiempo que se ajusta la actividad y selectividad del catalizador según el número de átomos metálicos de los clusters superficiales resultantes.
- (6) Otras técnicas. Existen otras vías de incorporación del componente metálico al soporte, como por ejemplo, la evaporación de átomos metálicos en presencia de determinados disolventes complejantes, lo que da lugar a átomos metálicos solvatados metaestables, que por deposición sobre un soporte, evaporación del disolvente y posterior reducción, conducen a catalizadores metálicos sumamente activos.

### II.1.C. TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN Y ESTABILIZACIÓN.

Normalmente el componente metálico se incorpora al soporte en una forma catalíticamente no activa. Así pues, para dotar de “vida” al pre-catalizador se precisa una fase

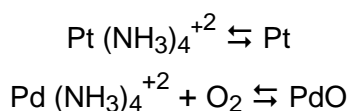
posterior de activación. Esta tiene lugar habitualmente sometiendo al mismo a un tratamiento térmico y/o un proceso de activación:

(1) Tratamientos térmicos:

El pre-catalizador se somete a un secado, o una calcinación, o a ambos de forma consecutiva.

(a) **Secado:** tratamiento térmico suave a bajas temperaturas (75 – 150°C) para eliminar restos de disolvente o agua remanente. Si la interacción del precursor metálico con el soporte es fuerte, la distribución de la fase activa está determinada, principalmente, por la etapa de incorporación del componente metálico. Pero si es débil, este proceso puede influir decisivamente en la dispersión y distribución del metal sobre el soporte, pues algunos precursores pueden descomponerse en cierto grado<sup>37</sup>, o experimentar una redistribución sobre la superficie<sup>72</sup>.

(b) **Calcinación:** tratamiento térmico a temperaturas entre 150 y 500°C, generalmente en atmósferas oxidantes, cuyo objeto es descomponer la especie precursora, con formación de un metal o un óxido metálico. Así, por ejemplo:



En el segundo caso, es necesaria una reducción posterior para llevar el metal al número de oxidación 0.

La calcinación puede tener un notable efecto sobre la reducibilidad del metal<sup>73</sup>, la dispersión y distribución del metal en el catalizador<sup>74</sup>, y la formación de aleaciones en catalizadores bimetálicos<sup>75</sup>. Además, puede producir fenómenos no deseables, que afecten el rendimiento esperado del catalizador. Entre estos destaca la *sinterización*, conjunto de procesos que originan un cambio en la curva de distribución de tamaños de los cristalitas metálicos. Ésta puede tener lugar, al menos, por dos mecanismos diferentes<sup>76</sup>:

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

- Mecanismo de migración de cristales: se produce un movimiento de los mismos sobre la superficie del soporte, seguido de una coalescencia de cristales por colisión.
- Mecanismo de migración iónica o de Ostwald: se produce un desprendimiento de átomos de un cristal que, al colisionar con otro cristal, quedan asociados a éste.

La sinterización se ve favorecida por el incremento del tiempo y la temperatura de tratamiento, así como por la presencia de atmósferas oxidantes o reductoras<sup>77-78</sup>.

### (2) Activación:

El tratamiento más habitual es una reducción, que puede llevarse a cabo, fundamentalmente, por dos vías:

- (a) Mediante  $H_2$  en fase gas, bien en un sistema estático (cuyo inconveniente es no poder eliminar las posibles interferencias de agua u otros iones), o bien en un sistema dinámico o de flujo, haciendo pasar a través de la muestra a reducir una corriente de  $H_2$  de alta pureza. Esta segunda es la opción más usada.
- (b) Mediante reactivos químicos, como K en  $NH_3$  líquido, ciclohexeno, formaldehído, hidrazina, etc<sup>79-81</sup>.

## II.2. EXPERIMENTAL.

### II.2.A. SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES.

Los sistemas inorgánicos  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4 / \text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  han sido empleados como soportes del metal Pt en los catalizadores utilizados en la parte experimental de esta memoria. Estos sistemas han sido y son objeto de estudio en gran número de los trabajos de investigación de nuestro grupo, siendo actualmente de utilidad en una importante serie de procesos de interés industrial y científico.

A continuación se describen sucintamente los procedimientos de síntesis de los soportes usados en este trabajo:

- (1) Soporte  $\text{AlPO}_4$ : se prepara una disolución por mezcla de 145 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  del 85% en peso y 495 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 2.1 L de agua destilada, agitando hasta homogeneidad. La disolución se enfría a  $0^\circ\text{C}$ , y se añade  $\text{NH}_3$  0.1 M en pequeñas cantidades con agitación constante, de forma que el pH sea lo más uniforme posible en la masa de reacción: en el intervalo de pH de 4 a 6.2 precipita completamente el  $\text{AlPO}_4$  en forma de gel. El precipitado se mantiene en reposo durante 12 horas; pasado este tiempo, se lava con agua desionizada, se seca durante 24 horas en estufa a  $100\text{-}110^\circ\text{C}$  y se calcina a  $650 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 3 horas. A este sólido se le denomina soporte **F**<sup>51, 82</sup>.
- (2) Soporte  $\text{SiO}_2$ : se trata de sílice pura (*Merck, referencia 7734*). Tras secado a  $100\text{-}110^\circ\text{C}$  durante 24 horas, se calcina a  $650 \pm 10^\circ\text{C}$  durante 3 horas. A este sólido se le denomina soporte **S**.
- (3) Soporte  $\text{SiO}_2 - \text{AlPO}_4$ : en 50 mL de agua bidestilada y desionizada se ponen en suspensión 17.3 g de  $\text{SiO}_2$ . Se disuelven en la mezcla 1.7 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% en peso. La mezcla, en baño de hielo, se mantiene en agitación durante una hora, y transcurrido este tiempo se añaden 17 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , agitando hasta homogeneidad. Con la mezcla a  $0^\circ\text{C}$  se comienza a añadir  $\text{NH}_3$  0.1 M en pequeñas cantidades con agitación constante, de forma que el pH sea lo más uniforme posible en la masa de reacción: en el intervalo de pH de 4 a 6.2 precipita completamente el  $\text{SiO}_2\text{-AlPO}_4$  en forma de gel. El precipitado obtenido se mantiene en reposo durante 12 horas; pasado este tiempo, se lava con agua desionizada, se seca durante 24



## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

horas en estufa a 100-110°C y se calcina a 650 ±10°C durante 3 horas. A este sólido se le denomina soporte F72<sup>51, 83</sup>, pero en esta memoria se nombrará como **SF**.

(4) Soporte MgO: se utilizó como producto de partida Mg(OH)<sub>2</sub> (*MERCK, referencia 105870*). A partir de este hidróxido, según se tratara previamente o no, se obtuvieron tres soportes diferentes:

(a) Sin tratar el hidróxido, se calcina en aire a 600°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de unos 4°C·min<sup>-1</sup>. Al sólido obtenido se le denomina **Ms**.

(b) Una suspensión de Mg(OH)<sub>2</sub> en agua bidestilada y desionizada se somete a reflujo en un rotavapor durante seis horas. Finalizado este tiempo, se evapora a presión reducida el agua, hasta sequedad, usando temperaturas de baño moderadas. El sólido resultante se calcina a 600 ±10 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de unos 4°C·min<sup>-1</sup>. Al sólido obtenido se le denomina **Mw**.

(c) Una suspensión del hidróxido en acetona (99% de pureza) se somete a reflujo en un rotavapor durante seis horas. Finalizado este tiempo, se evapora a presión reducida la acetona residual, hasta sequedad, usando temperaturas de baño moderadas. El sólido resultante se calcina a 600 ±10 °C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de unos 4°C·min<sup>-1</sup>. Al sólido obtenido se le denomina **Ma**.

A título comparativo se ha usado como referencia en algunas experiencias un MgO comercial (*Aldrich, referencia 24,338-8*), calcinado a 600 ±10 °C durante 2 horas o sin calcinar, a los que se ha denominado **Mc**, **Msc**, respectivamente.

Los soportes MgO se han conservado en estufa a 100-110°C, dada su higroscopicidad.

(5) Soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: se utilizó como producto de partida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básica (*Aldrich, referencia 19,944-3*). Tras secado a 100-110°C durante 24 horas, se calcina a 600 ±10°C durante 3 horas. A este sólido se le denomina soporte **B** en esta memoria.

En la siguiente tabla se resumen los soportes utilizados, así como la composición de los mismos.

**Tabla II.1. Sistemas utilizados como soportes.**

<b>Soporte</b>	<b>Composición</b>
<b>F</b>	AlPO <sub>4</sub> gelificado en NH <sub>3</sub>
<b>S</b>	SiO <sub>2</sub>
<b>SF</b>	SiO <sub>2</sub> - AlPO <sub>4</sub> (80 - 20%) gelificado en NH <sub>3</sub>
<b>Ms</b>	MgO obtenido por calcinación directa de Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Mw</b>	MgO obtenido por reflujo en agua y calcinación de Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Ma</b>	MgO obtenido por reflujo en acetona y calcinación de Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Mc</b>	MgO comercial calcinado
<b>Msc</b>	MgO comercial
<b>B</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial

### II.2.B. INCORPORACIÓN DEL PLATINO AL SOPORTE.

La incorporación del metal al soporte se ha realizado por el ya descrito método de impregnación (apartado II.1.B.1.). A fin de estudiar el efecto de la disolución precursora en las características del catalizador se han usado cuatro (4) sales metálicas diferentes, cuya composición, producto comercial de partida y denominación usada en esta memoria se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla II.2. Sales precursoras de Pt.**

<b>Precursor</b>	<b>Composición</b>	<b>Referencia</b>	<b>Denominación</b>
Ácido hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	807340 Merck	<b>H</b>
Dicloruro de tetraamínplatino (II)	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	27,590-5 Aldrich	<b>C</b>
Dinitrato de tetraamínplatino (II)	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	27,872-6 Aldrich	<b>N</b>
Acetilacetato de Pt (II)	Pt(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	28,278-2 Aldrich	<b>A</b>

Se prepararon cinco disoluciones precursoras diferentes, tres de ellas disolviendo las sales H, C y N en agua destilada, y las otras dos disolviendo los precursores H y A en acetona del 99% de pureza (*Panreac 141007*). Para nombrar las disoluciones se ha añadido un

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

subíndice a la letra que hace referencia al precursor metálico, usando Q para el disolvente agua, y A para el disolvente acetona (**tabla II.3**).

**Tabla II.3. Disoluciones precursoras.**

<b>Precursor</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Denominación</b>
Ácido hexacloroplatínico	Agua	<b>Hq</b>
Ácido hexacloroplatínico	Acetona	<b>Ha</b>
Dicloruro de tetraamínplatino (II)	Agua	<b>Cq</b>
Dinitrato de tetraamínplatino (II)	Agua	<b>Nq</b>
Acetilacetonato de platino (II)	Acetona	<b>Aa</b>

Con el fin de estudiar el efecto del contenido de Pt en los catalizadores, se han preparado muestras con porcentajes en peso teóricos del 0.25, 0.50, 1 y 2 % de metal.

El procedimiento de impregnación del soporte con Pt fue el mismo para todos los catalizadores sintetizados: una vez calculados el peso de soporte y volumen de disolución precursora necesarios para alcanzar un porcentaje de metal determinado, se efectuaba la mezcla, manteniéndose en agitación durante unas seis (6) horas en rotavapor a temperatura ambiente. Posteriormente se evaporaba el disolvente a 50° C con presión reducida hasta sequedad del sólido resultante: el precatalizador.

Los precatalizadores así obtenidos se conservaron en estufa a 100-110°C.

### II.2.C. TRATAMIENTOS DE ACTIVACIÓN DE LOS PRECATALIZADORES.

Para reducir el Pt depositado sobre el soporte hasta el estado de oxidación cero, se han ensayado dos tratamientos diferentes, a fin de estudiar su efecto sobre las propiedades de los catalizadores. Los procedimientos de activación descritos a continuación se realizaron *in situ* tras la introducción del precatalizador en el reactor de ensayo:

- (1) Reducción a 500°C y presión atmosférica, usando un flujo de H<sub>2</sub> (50 mL·min<sup>-1</sup> STP) durante 60 minutos, con una velocidad de calentamiento entre 10 y 20°C min<sup>-1</sup>.
- (2) Calcinación a 500°C y presión atmosférica, usando un flujo de aire sintético (50 mL·min<sup>-1</sup> STP) durante 60 minutos, con una velocidad de calentamiento entre 10 y 20°C·min<sup>-1</sup>. Superado este tiempo, se hacía pasar por el sólido un flujo de N<sub>2</sub> (50 mL·min<sup>-1</sup> STP), manteniendo los 500°C durante 10 minutos más, llevando luego al

## II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

sistema hasta temperatura ambiente. Una vez se estabilizaba la temperatura, se realizaba la reducción del metal del mismo modo que se indica en el apartado 1 anterior.

Además de los sistemas sintetizados conforme se ha descrito, a título comparativo se ha usado como referencia en algunas experiencias un sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (*Aldrich, referencia 20,596-6*), con un contenido de un 1% en Pt, al que se ha denominado de forma abreviada como Pt/A.

Para nombrar los catalizadores empleados en esta memoria se indica en primer lugar el símbolo **Pt** seguido por un subíndice que informa del porcentaje de metal teórico; a continuación, y entre paréntesis, se informa de la disolución precursora utilizada; finalmente, se especifica el tratamiento de activación del metal, añadiendo una **R** en caso de reducción directa, ó **C/R**, si la reducción ha sido precedida por calcinación. Por último, se indica el sólido empleado como soporte:

**Pt**<sub>% METÁLICO</sub> (SAL PRECURSORA)<sub>DISOLVENTE</sub> – ACTIVACIÓN / SOPORTE



### **III**

## **PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES**



### III.1. INTRODUCCIÓN.

Gran parte de la aplicabilidad de los sólidos en Catálisis se debe a su estructura porosa y a la capacidad de adsorción de la misma. Las características de esta estructura se recogen en las llamadas propiedades texturales, que se definen con los siguientes parámetros:

- a) superficie específica, expresada en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;
- b) volumen acumulado de poros ( $V_p$ ), expresado en mL de gas adsorbido por gramo de sólido;
- c) diámetro medio de poro ( $d_p$ ), expresado generalmente en Å;
- d) función de tamaño y distribución de poros, definida como la derivada del volumen acumulado de poros respecto al diámetro de poro:  $f(d_p) = dV_p/d d_p$ , expresada en  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ .

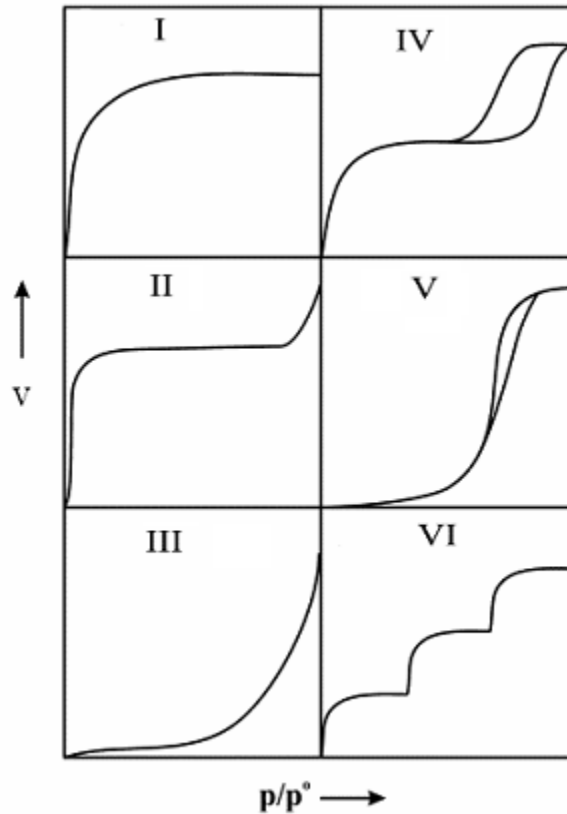
De entre todas las técnicas para la determinación de las propiedades texturales de los soportes, destaca la basada en la adsorción física isoterma de gases<sup>84</sup>, entre otras razones por ser de aplicación en un intervalo más amplio de tamaños de poro (0.35 a 100 nm). El método más frecuentemente utilizado en esta técnica es el que emplea la adsorción de  $\text{N}_2$  a su temperatura de ebullición (77 K)<sup>85</sup>. A tales temperaturas se minimiza el posible error derivado de la adsorción química del adsorbato.



### III. PROPIEDADES TEXTURALES

En la práctica, una isoterma de adsorción muestra la relación entre la cantidad de gas adsorbido (volumen por gramo de sólido) y la variación de presión a temperatura constante, siendo lo más habitual representarla como función de la presión relativa  $p/p_0$  (donde  $p$  es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato y  $p_0$  la presión de vapor de saturación del adsorbato líquido puro), en el intervalo  $0 < p/p_0 < 1$ . A medida que aumenta la presión relativa, el adsorbato recubre la superficie del sólido al tiempo que va rellenando los poros que éste presenta. El orden de llenado de estos poros viene determinado por su tamaño. La IUPAC clasifica la población de poros de un sólido, de acuerdo al ancho interno del poro (coincide con el diámetro en el caso de tener forma de cilindro), dentro de una de las tres clases siguientes: microporos ( $d_p < 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 < d_p < 500 \text{ \AA}$ ) y macroporos ( $d_p > 500 \text{ \AA}$ )<sup>1</sup>. El fenómeno de adsorción es distinto para cada clase: así, mientras que los macroporos se comportan casi como superficies planas debido a su anchura, en el caso de los microporos el proceso está controlado por la interacción entre las moléculas de fluido y las paredes del poro, superficies cuyos potenciales de adsorción solapan. En los mesoporos la interacción fluido – pared no es tan determinante, pues no alcanza el centro del poro, lugar donde cobra importancia la interacción entre las propias moléculas de fluido. Experimentalmente estas condiciones se reflejan en el perfil de la isoterma<sup>86</sup>. Los microporos se llenan a presiones relativas menores de 0.05, lo que se manifiesta en la isoterma por una primera pendiente inicial. A presiones relativas comprendidas entre 0.05 y 0.3 se produce el recubrimiento de la superficie del sólido, y a partir de  $p/p_0 > 0.3$  comenzarían a llenarse los poros de mayor tamaño (condensación capilar), que no dan lugar a pozos de potencial tan intensos. Así, los mesoporos empezarían a llenarse a presiones relativas del orden de 0.3, mientras los macroporos lo harían a partir de presiones relativas de 0.8, aproximadamente.

La forma de la isoterma de adsorción depende de las características del sólido adsorbente y del gas adsorbato. Según la clasificación BDDT<sup>87</sup> admitida por la IUPAC<sup>88</sup>, existen seis tipos diferentes de isothermas modelo, que se describen en la **figura III.1**.



**Figura III.1.** Tipos de isothermas según la IUPAC.

- Tipo I:** cóncava respecto al eje  $p/p_0$ . Es característica de sólidos microporosos con pequeña área superficial, como los carbones activados o las zeolitas, donde el llenado de los poros se produce a bajas presiones parciales.
- Tipo II:** se obtiene con sólidos no porosos o macroporosos. Isotherma reversible con una primera porción cóncava y otra convexa con respecto al eje de abscisas ( $p/p_0$ ), siendo la inflexión (denominada punto B) indicativa del comienzo de la adsorción en multicapa.
- Tipo III:** isotherma reversible convexa respecto al eje  $p/p_0$ , sin inflexión. Es muy poco frecuente. Se obtiene con sólidos no porosos y microporosos, y es indicativa de una débil interacción adsorbente – adsorbato<sup>89</sup>. Esto se manifiesta, a bajas presiones parciales, en la ausencia de la porción lineal propia de la formación de monocapa, y en la ausencia del punto de inflexión que delata la transición entre mono y multicapa. Al aumentar la presión, la interacción adsorbato – adsorbato, más fuerte, condiciona el proceso de adsorción y la forma de la curva, observándose un gran

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

*incremento de la adsorción al aproximarse  $p/p_0$  a la unidad. Este comportamiento se observa, por ejemplo, en la adsorción de vapor de agua sobre carbón no poroso.*

**Tipo IV:** *se asocia a sólidos mesoporos; a bajos valores de  $p/p_0$  su forma es similar al tipo II, pero a altas presiones relativas la adsorción se incrementa por la condensación capilar en los poros del sólido. No es reversible, es decir, presenta histéresis entre la adsorción y la desorción.*

**Tipo V:** *es muy poco frecuente. Se obtiene con sólidos no mesoporosos y microporosos, y, al igual que la isoterma tipo III, es indicativa de una débil interacción adsorbente – adsorbato, con la diferencia de que hay condensación capilar a valores altos de  $p/p_0$ . Como el tipo IV, no es reversible y presenta histéresis.*

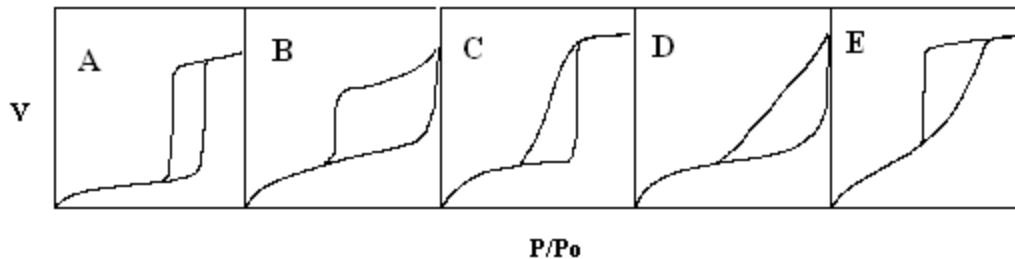
**Tipo VI:** *muestra adsorción en multicapas por etapas sobre superficies no porosas uniformes. En cada escalón, la longitud depende del sistema y la temperatura, y la zona vertical representa la adsorción en monocapa. Uno de los mejores ejemplos de este tipo de isothermas se obtiene con Ar o Kr sobre grafito a la temperatura de ebullición del  $N_2$ .*

En el caso de existencia simultánea de meso y macroporos, el sólido presenta una isoterma de desorción diferente a la de adsorción en el intervalo  $p/p_0$  asociado a la presencia de multicapa, como se muestra en las isothermas tipo IV y V. Existen diferentes teorías que tratan de explicar este fenómeno<sup>90</sup>, al que se denomina histéresis, que puede describirse de forma muy sencilla como sigue: durante la adsorción el llenado de los poros se produce por acumulación paulatina de  $N_2$  en el interior de los mismos, lo que en la isoterma se pone de manifiesto en forma de pendiente; pero, durante la desorción, la tensión superficial generada impide la salida del  $N_2$ , de forma que al ir disminuyendo la presión parcial, la superficie del nitrógeno que llena el poro se va curvando hacia fuera hasta que se rompe y el poro se vacía de golpe, produciendo en la isoterma un camino diferente a la adsorción, que en la representación gráfica se manifiesta en la rama superior del lazo de histéresis.

La forma en que se manifiesta la histéresis en la isoterma está determinada en gran parte por la distribución y forma de los poros. De acuerdo con esto se plantean dos posibles clasificaciones de los ciclos de histéresis, que se presentan en las **figuras III.2 y III.3**. En la mayoría de los casos se observa que la caída brusca de la rama de desorción ocurre a una presión relativa que depende principalmente del adsorbato, y es casi independiente del

adsorbente<sup>88</sup>.

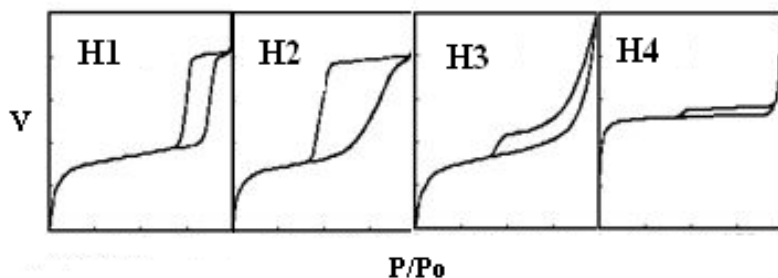
**Figura III.2.** Tipos de histéresis según la clasificación de De Boer<sup>91</sup>.



- Tipo A:** se asocia a poros tubulares abiertos por ambos lados, con una sección poligonal que varía muy poco a lo largo de la longitud del tubo. Este tipo de histéresis es muy frecuente.
- Tipo B:** este tipo de histéresis está relacionado con los poros en forma de hendiduras, es decir, aquéllos que se forman por la superposición de plaquetas cristalinas paralelas entre sí y separadas por pequeñas partículas o por ciertos defectos cristalinos.
- Tipo C:** este tipo de histéresis deriva del tipo A y corresponde a poros cónicos o piramidales. Es muy poco frecuente.
- Tipo D:** deriva del tipo B y corresponde a poros formados entre plaquetas cristalinas no paralelas. Como el anterior, es muy poco frecuente.
- Tipo E:** este tipo de histéresis se encuentra muy a menudo; indica la presencia de poros en forma de botella, es decir, con un cuerpo bastante grande de diámetro y que termina con una boca muy estrecha. Es característico de los sólidos formados por aglomerados de pequeñas partículas esféricas.

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

**Figura III.3.** Tipos de histéresis según la clasificación de la IUPAC<sup>88</sup>.



**Tipo H1:** presenta dos ramas casi verticales con alto grado de paralelismo. Se asocia a sólidos con una estructura bastante homogénea de partículas con forma de esfera organizadas en una red muy regular.

**Tipo H2:** intermedio entre H1 y H4, se asocia a sólidos con una estructura compleja. La influencia de la misma dificulta en grado sumo la interpretación del lazo de histéresis.

**Tipo H3:** intermedio entre H1 y H4, correspondería a sólidos constituidos por agregados de partículas con forma de placa que originan poros como hendiduras o rendijas.

**Tipo H4:** presenta dos ramas casi horizontales con alto grado de paralelismo. Se presentaría en sólidos similares a los descritos en el tipo H3, pero con una presencia considerable de microporos.

Existen diferentes interpretaciones teóricas de las isothermas de fisisorción. Para los sólidos no microporosos destacan las teorías de Langmuir<sup>92</sup> y la de Brunauer, Emmet y Teller (en lo sucesivo BET)<sup>93</sup>. El inconveniente de estos modelos teóricos es que se basan en estructuras porosas modelo, que no representan un sólido real, por lo que los resultados derivados de las mismas deben emplearse con precaución: no existe aún teoría capaz de proporcionar una descripción matemática de una isoterma experimental en todo el intervalo de presiones, debido a la complejidad de las interfases gas/sólido reales, y de los diferentes mecanismos implicados en la fisisorción. La vía más directa para el estudio de la heterogeneidad superficial de un sólido es la determinación de la energía de adsorción por calorimetría, aunque la entidad del dispositivo experimental necesario invita al empleo de la información parcial que proporcionan las isothermas de fisisorción<sup>85</sup>. Un complemento ideal en el estudio de las propiedades texturales de un sólido son las técnicas microscópicas, que permiten una aproximación directa a su estructura porosa.

Como se expuso inicialmente, es posible determinar los parámetros que definen la estructura porosa del sólido a partir de una isoterma de adsorción – desorción. Se describe a continuación cómo se obtienen los mismos.

#### **III.1.A. ESTRUCTURA POROSA: PARÁMETROS DEFINITORIOS.**

##### **III.1.A.1. Superficie específica.**

La superficie específica se define como el área que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido adsorbente. Se determina a partir de la cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre la superficie a medir.

En sólidos no microporosos, la teoría BET es la más utilizada para estimar el área superficial. Esta teoría se basa en las siguientes premisas:

- (a) No existen sitios preferenciales de adsorción, es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial.
- (b) No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- (c) Las fuerzas activas presentes en la condensación son también responsables de los enlaces de adsorción en multicapa.

La aplicabilidad de esta teoría queda restringida, en la mayoría de los casos, a una zona de la isoterma, en el intervalo de presiones relativas entre 0.05 y 0.35, donde pueden obtenerse líneas rectas con la ecuación BET. Aunque en la determinación de la superficie por este método se puede utilizar cualquier gas inerte condensable, se consigue mayor exactitud cuando las moléculas de gas son pequeñas y aproximadamente esféricas. Así, utilizando N<sub>2</sub> como adsorbato y restringiendo su aplicabilidad a materiales porosos finamente divididos, el método BET se ha mostrado muy adecuado para la determinación del área superficial total. Para la determinación de pequeñas áreas superficiales ( $< 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), se emplean Kr ó Xe a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub><sup>88</sup>.

En el caso de sólidos microporosos o no porosos los valores de área superficial obtenidos por este método no deben aceptarse como verdaderos. En estos sistemas, el área superficial se determina haciendo uso de isotermas de adsorción estándar obtenidas con sólidos de referencia

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

no porosos. Este procedimiento permite calcular, en los casos favorables, el área superficial total para los sólidos mesoporosos, macroporosos y no porosos, y la superficie externa y microporosa para el caso de sólidos microporosos. El método *t* se basa en la comparación de las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas para un sólido poroso, y una isoterma estándar, en forma reducida, correspondiente a un sólido de referencia no poroso<sup>94-95</sup>.

#### III.1.A.2. Volumen de poros.

El volumen de poros puede determinarse a partir del análisis de las isothermas de adsorción de gases, mediante el cálculo del volumen de gas adsorbido a la presión de saturación, es decir, a valores de  $p/p_0$  cercanos a la unidad. Si la cantidad de gas adsorbido en la superficie externa es pequeña comparada con la cantidad total adsorbida, lo cual es habitual en el caso de catalizadores con alta superficie específica, el volumen de poros es esencialmente igual al volumen de gas adsorbido.

En caso de que existan microporos, es necesario recurrir a herramientas específicas, como el método *t* comentado en el apartado III.1.A.1, el de Dubinin – Raduschkewitsch<sup>96</sup> (que trata de explicar el tramo de isoterma de adsorción en el intervalo de presiones relativas  $10^{-5}$  - 0.2), o el de Harkins y Jura<sup>97</sup>, que puede ser utilizado incluso cuando el sólido presenta micro y mesoporos.

#### III.1.A.3. Forma y distribución de tamaño de poros.

La distribución del tamaño de poro puede determinarse experimentalmente a través de las medidas de adsorción de gases. En concreto, para sólidos mesoporosos, la distribución de tamaño de poros puede calcularse a partir de la región de histéresis en la isoterma mediante la ecuación de Kelvin<sup>88</sup>. Se utilizan para ello métodos de integración numérica, como el desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda<sup>98</sup> (en lo sucesivo método BJH), o el de Pierce, modificado por Orr y Dalla Valle<sup>90</sup>.

La determinación de la forma de los poros es un problema más complejo, puesto que la mayoría de los sólidos no presentan estructuras porosas simples y homogéneas. La elección de un modelo de poro correcto depende del ajuste de los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa con una configuración geométrica general, que permita describir superficie y volumen de poro de manera adecuada. Como el tratamiento cuantitativo del sistema exige fijar de antemano la estructura principal, se han desarrollado varios modelos de estructuras, que se

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

pueden resumir en tres tipos fundamentales: cilíndricos, en cuello de botella y platos paralelos. La elección del sistema poroso se puede efectuar basándose en dos posibles criterios:

- (1) De acuerdo a los criterios de Lippens, Linsen y De Boer<sup>94, 99</sup>, utilizando el análisis detallado de las isotermas de adsorción-desorción:

- (a) Poros cilíndricos o en cuello de botella, que cumplen:

$$S_{ACUM}^{ads} = S_{BET} \qquad S_{ACUM}^{des} > S_{BET}$$

- (b) Poros en forma de platos paralelos, que cumplen:

$$S_{ACUM}^{des} = S_{BET} \qquad S_{ACUM}^{ads} > S_{BET}$$

donde  $S_{BET}$  es la superficie obtenida por el método BET, y  $S_{ACUM}^{ads}$  y  $S_{ACUM}^{des}$  las superficies acumuladas por adsorción y desorción, respectivamente, que resultan de la aplicación del modelo de poro a las isotermas correspondientes.

- (2) De acuerdo con el criterio de Barrer<sup>100</sup>, basado en el análisis detallado del ciclo de histéresis de las isotermas de adsorción-desorción.

#### III.2. EXPERIMENTAL.

Las propiedades texturales de los catalizadores y soportes se han determinado a partir de las isotermas de adsorción - desorción de  $N_2$  a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K), obtenidas en un analizador *Micromeritics ASAP 2010*. A partir de estas, se ha determinado la superficie específica mediante el método BET, en el intervalo de presiones relativas 0.05-0.35, mientras que el volumen y la distribución del tamaño de poro se han calculado con el método BJH, aplicado a la rama de adsorción suponiendo poros cilíndricos con un único lado abierto. Previamente al análisis, las muestras han sido sometidas a un proceso de desgasificación a 120° C, con un nivel de vacío de 0.02  $\mu\text{m Hg}$  durante un mínimo de 12 horas, para asegurar que la superficie de los sólidos estuviera libre de cualquier sustancia adsorbida.



### III. PROPIEDADES TEXTURALES

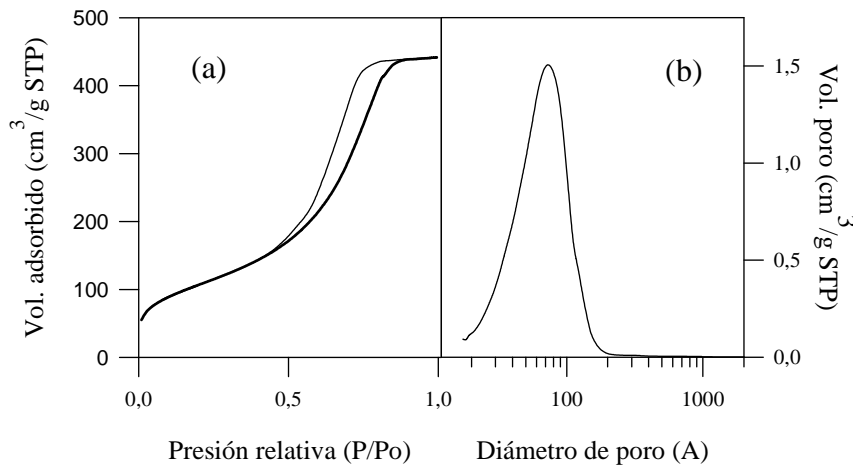
#### III.3. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

##### III.3.A. **ISOTERMAS Y FUNCIONES DE TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.**

Las **figuras III.4 - III.16** muestran las isotermas de adsorción - desorción junto con las funciones de tamaño y distribución de poros correspondientes a varios de los sólidos empleados como soportes metálicos o catalizadores de Pt en este Proyecto. El análisis de Harkins – Jura revela que ninguna de las muestras estudiadas presenta microporosidad.

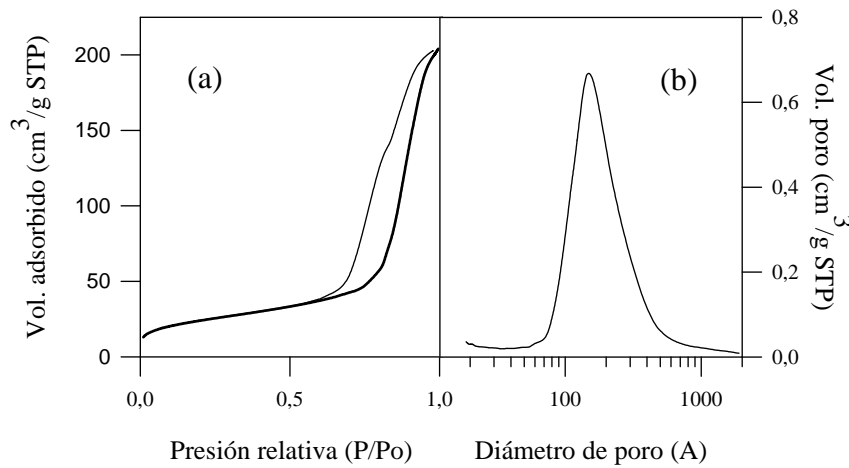
**Figura III.4.**

Soporte S. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*



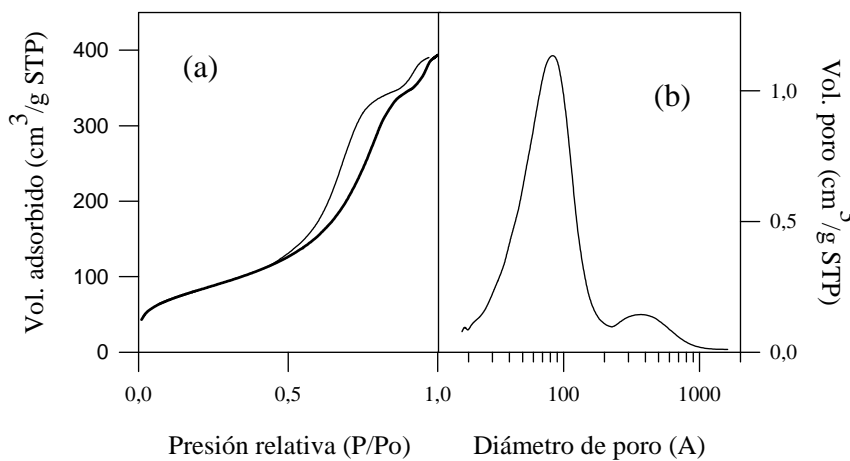
**Figura III.5.**

Soporte F. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*

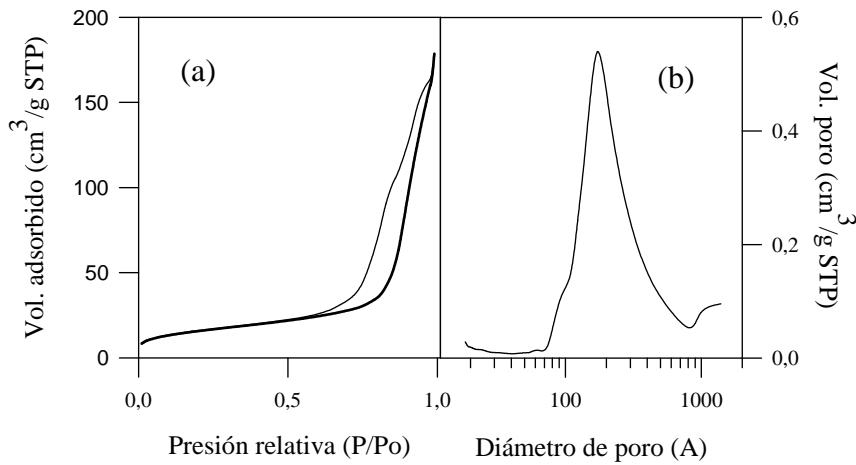


**Figura III.6.**

Soporte SF. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*

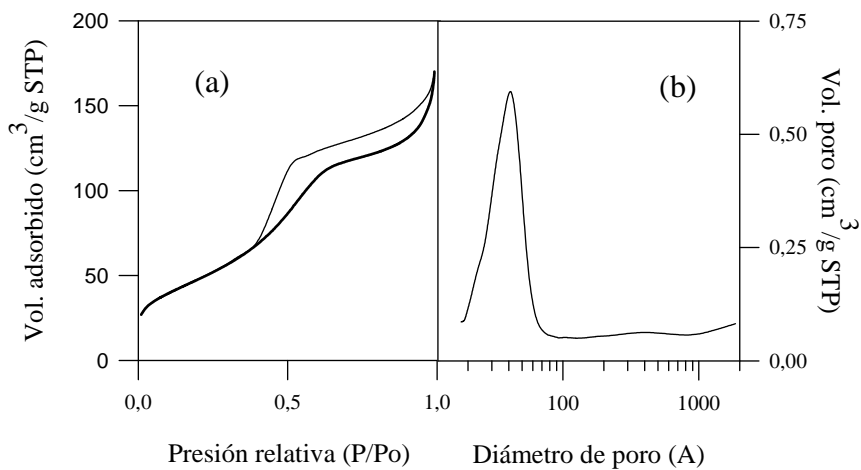


III. PROPIEDADES TEXTURALES



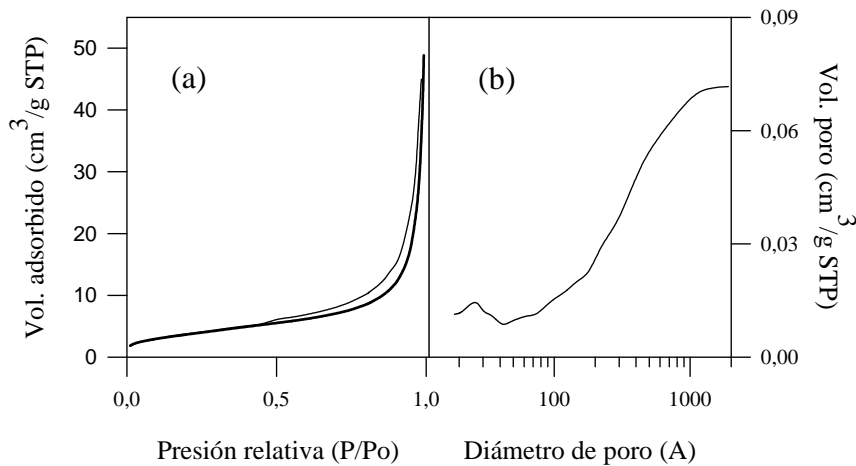
**Figura III.7**

Pt<sub>1</sub>(Hq)/F-R. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*



**Figura III.8.**

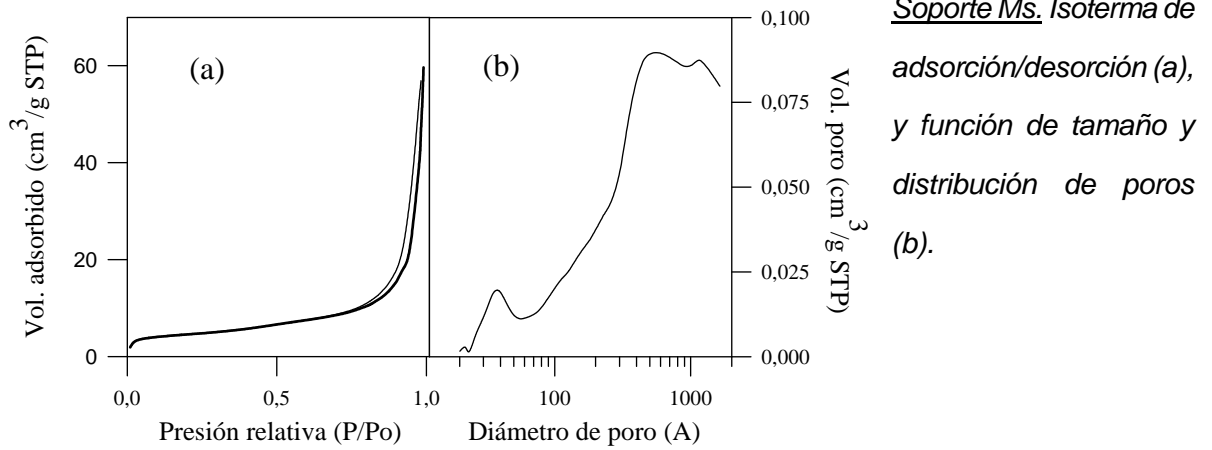
Soporte B. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*



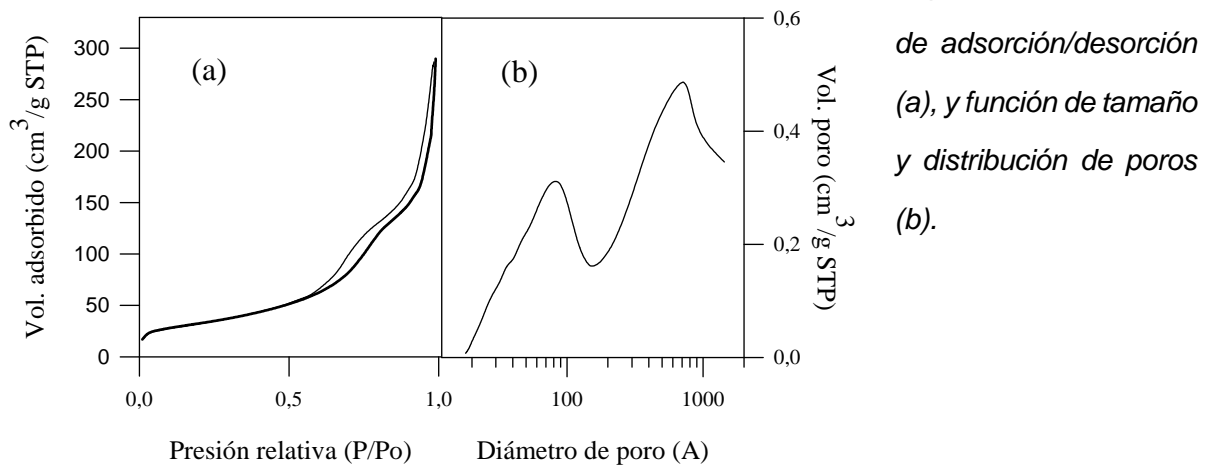
**Figura III.9.**

Mg(OH)<sub>2</sub>. *Isoterma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*

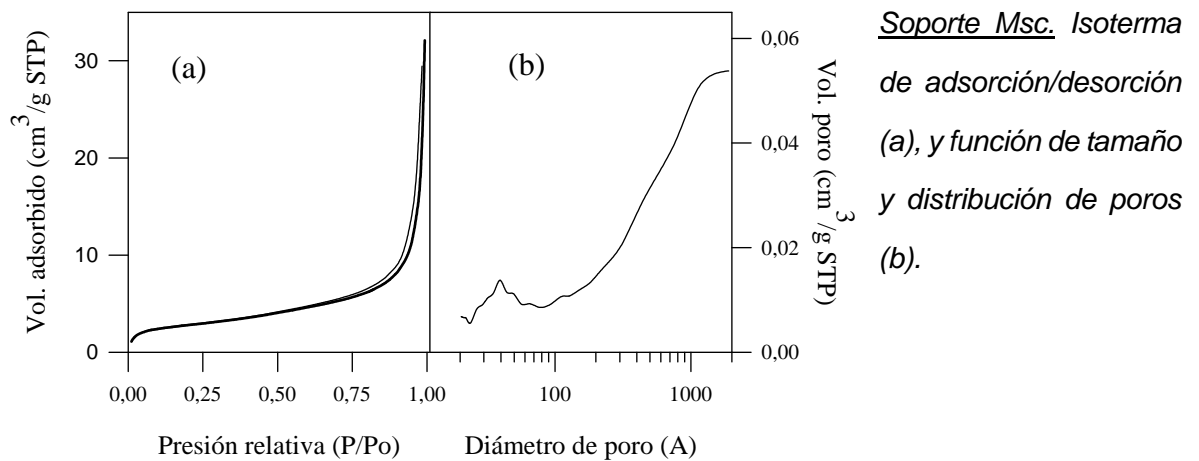
**Figura III.10**



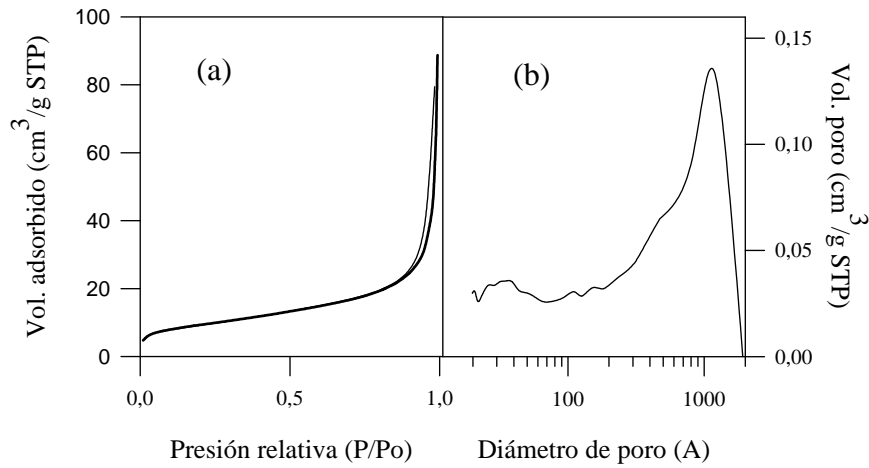
**Figura III.11.**



**Figura III.12.**

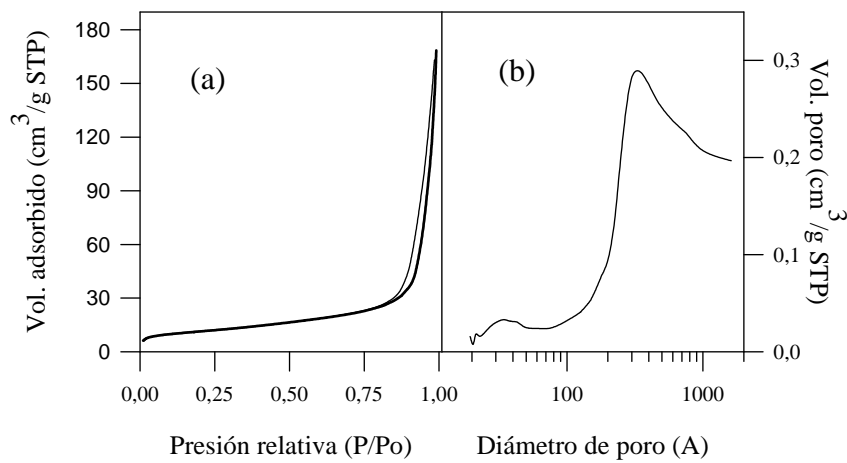


### III. PROPIEDADES TEXTURALES



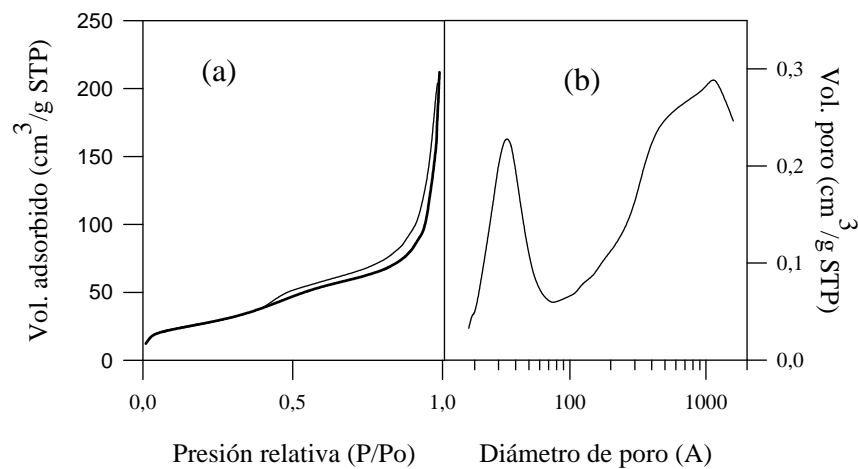
**Figura III.13.**

*Pt<sub>1</sub>(Hg)/M-R. Isotherma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*



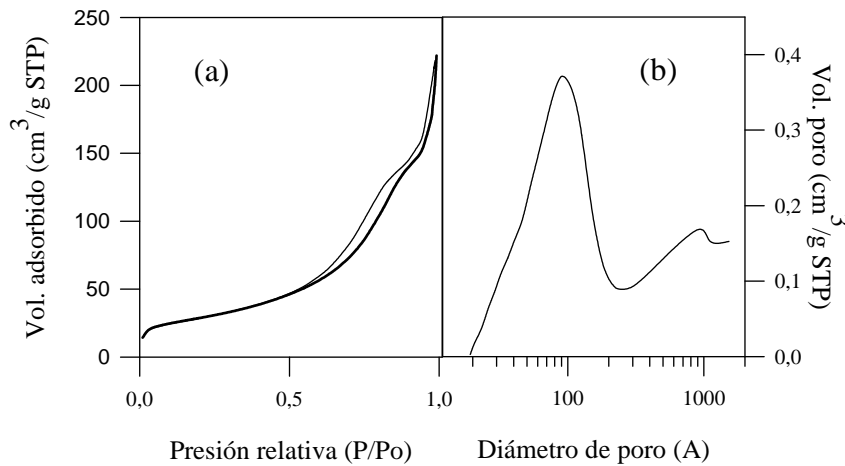
**Figura III.14.**

*Pt<sub>1</sub>(Ha)/M-R. Isotherma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*



**Figura III.15.**

*Pt<sub>1</sub>(Nq)/M-C/R. Isotherma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*

**Figura III.16.**

*Pt<sub>1</sub>(Aa)/M-R. Isotherma de adsorción/desorción (a), y función de tamaño y distribución de poros (b).*

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- (1) El soporte S, constituido por SiO<sub>2</sub>, presenta una isoterma del tipo IV (**figura III.4.a**), característica de sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis parece intermedio entre los tipos A (ramas de adsorción y desorción paralelas) y E (el tramo horizontal de la isoterma de desorción es más largo y luego cae bruscamente), lo que indicaría la existencia de poros tubulares junto a otros en forma de botella. Según la IUPAC, este sólido presenta una histéresis intermedia entre H1 y H2. A la vista de la función de tamaño y distribución de poros (**figura III.4.b**) se puede concluir que este sólido presenta un sistema poroso uniforme, estando todos los poros agrupados en torno a un diámetro aproximado de 72 Å. Estas propiedades no experimentan una modificación perceptible tras el proceso de impregnación, ni tras los subsecuentes tratamientos de activación del metal, motivo por el que no se muestran las isotermas y distribuciones de tamaño de poro correspondientes.
- (2) El soporte F, constituido por AlPO<sub>4</sub>, presenta una isoterma del tipo IV, con un tramo horizontal final prácticamente imperceptible, lo cual indica que la saturación del sólido ocurre a presiones relativas muy próximas a la unidad. El ciclo de histéresis parece intermedio entre los tipos A y C (**figura III.5.a**), indicativo de la presencia simultánea de mesoporos tubulares, junto con otros de forma cónica o piramidal. Según la IUPAC el lazo de histéresis se asimila en gran medida a los tipos H1 y H3. La distribución de tamaño de poro del soporte F (**figura III.5.b**), indica que la mayor parte de los poros se concentraría alrededor de los 143 Å. El tratamiento de impregnación y posterior

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

reducción, precedida o no de calcinación, producen un cambio en la estructura porosa del sólido. Efectivamente, la isoterma presenta ahora rasgos de los tipos II y el IV (**figura III.7.a**), lo cual puede atribuirse a la aparición de macroporos en la estructura, tal y como revela la distribución de tamaño de poros, cuyo máximo se desplaza a los 172 Å, con un hombro por encima de los 1000 Å (**figura III.7.b**). No se muestran las isotermas y distribuciones de tamaño de poro del sólido preparado con calcinación previa a la reducción, por ser virtualmente idénticas.

- (3) El soporte SF, constituido por  $\text{AlPO}_4 - \text{SiO}_2$ , presenta una isoterma de tipo IV (**figura III.6.a**) con un ciclo de histéresis intermedio entre los tipos A/E, y H1/H2, de forma similar al soporte S. Respecto a la distribución de tamaño de poros (**figura III.6.b**), se observa que la gran mayoría de poros se agrupa en torno a un máximo situado sobre los 80 Å, con una pequeña población sobre los 400 Å. Esta sería la razón de que la isoterma de este sólido presente claramente, en el tramo correspondiente a la condensación capilar, dos escalones, correspondientes a conjuntos de poros bien diferenciados. La incorporación y posterior activación del Pt sobre el soporte SF, independientemente del precursor utilizado, no altera apreciablemente ni la isoterma ni la distribución de poros del soporte original, por lo que no se han incluido en el texto las correspondientes representaciones.
- (4) La **figura III.8.a** muestra la isoterma de tipo IV obtenida con el soporte B, alúmina. El ciclo de histéresis se asimila a los tipos B/E y H2/H4. Los poros se distribuyen de manera uniforme alrededor de los 40 Å de diámetro (**figura III.8.b**). Estas características no parecen verse afectadas tras impregnación y reducción del metal.
- (5) En las **figuras III.9 a III.12** se pueden comparar las isotermas y distribuciones de tamaño de poro del hidróxido de magnesio y de tres MgO, preparados de diferente manera. El  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  presenta una isoterma de tipo II, característica de sólidos macroporosos, aunque aparece un pequeño lazo de histéresis que le confiere cierto carácter de tipo IV (**figura III.9.a**). De acuerdo con esto, en la **figura III.9.b** la práctica totalidad de sus poros presentan diámetros superiores a los 200 Å, aunque también aparece una pequeña población con diámetros cercanos a los 30 Å. La calcinación directa del hidróxido no altera la forma de la isoterma, pero si la distribución de tamaño de poros (**figura III.10**), aunque la mayoría de estos sigue

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

manteniendo tamaños de centenares de Å. El procedimiento de síntesis del MgO denominado Mw si produce un cambio notable en las propiedades del óxido. Así, la isoterma es ahora claramente de tipo IV (**figura III.11.a**), con un ciclo de histéresis tipo A, característico de sólidos con poros tubulares, cuya población se agrupa en dos clases de tamaños, una menos numerosa centrada en torno a los 80 Å (mesoporos), y otra mayoritaria, con máximo en los 750 Å (**figura III.11.b**).

En la **figura III.12** se puede observar que tanto la isoterma como la distribución de tamaño de poros de un MgO comercial (Msc) son similares a las del hidróxido de Mg (**figura III.9**). La calcinación de este óxido (Mc) no introduce cambios apreciables en ambas curvas.

- (6) En las **figuras III.13 a III.16** se pueden comparar los diferentes efectos que ejerce sobre el soporte Mw la incorporación del Pt y los tratamientos posteriores. Así, la impregnación en medio acuoso con  $H_2PtCl_6$ , seguida por reducción directa o precedida de calcinación, conduce a una isoterma de tipo II (**figura III.13.a**) característica de un sólido macroporoso, donde la mayoría de los poros posee un diámetro superior a los 500 Å, con un máximo cercano a los 1000 Å (**figura III.13.b**). El empleo de este mismo precursor, con acetona como disolvente (Ha), no cambia el tipo de isoterma obtenida (**figura III.14.a**), aunque la distribución del tamaño de poros aparece desplazada hacia diámetros inferiores, con el máximo situado sobre los 350 Å (**figura III.14.b**). Con los sólidos  $Pt_1(Hq)/M-C/R$  y  $Pt_1(Ha)/M-C/R$  se han obtenido parecidos resultados. El empleo de los precursores amoniacaes Nq, Cq produce idéntico efecto sobre el MgO, de forma que tras la impregnación las propiedades texturales del sólido son similares a las del  $Mg(OH)_2$  de partida, pero tras la reducción del metal, se recuperan en parte las propiedades del Mw: así, en la **figura III.15.a**, la isoterma obtenida para el  $Pt_1(Nq)/M-C/R$  parece intermedia entre los tipos II y IV. Efectivamente, la **figura III.15.b** muestra que una parte importante de la población son mesoporos, distribuyéndose sus diámetros en torno a un máximo situado en los 60 Å; este catalizador presenta, no obstante, una gran parte de poros con tamaños de varios centenares de Å.

El catalizador  $Pt_1(Aa)/M-R$  presenta una isoterma de tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo A (**figura III.16.a**). En su estructura aparecen, por tanto, mesoporos



### III. PROPIEDADES TEXTURALES

tubulares, agrupados en torno a los 80 Å de diámetro (**figura III.16.b**). Existe una cierta proporción de macroporos, los cuales se manifiestan en la isoterma como el segundo escalón que aparece a partir de  $P/P_0$  0.8. El resto de sólidos preparados con la disolución precursora de acetilacetonato de Pt(II) en acetona (Aa) presentan propiedades muy similares a las mencionadas, resultado coherente con publicaciones previas<sup>66</sup>.

#### III.3.B. PARÁMETROS CALCULADOS A PARTIR DE LAS ISOTERMAS.

En las **tablas III.1 a III.5** se muestran, para los diferentes soportes y catalizadores, los valores obtenidos de área superficial calculada por el método BET, así como el volumen acumulado y diámetro medio de poros, determinados por el método BJH a partir de la rama de adsorción de las isotermas. La incertidumbre en los valores es inferior en todos los casos al 3%.

**Tabla III.1.** *Propiedades texturales de los sistemas soportados sobre sílice.*

Sólido	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (mL/g)	d (Å)
S	397	0.67	66
Pt <sub>1</sub> (Hq)/S	373	0.69	57
Pt <sub>1</sub> (Hq)/S – R	383	0.69	57
Pt <sub>1</sub> (Hq)/S – C/R	390	0.70	57

**Tabla III.2.** *Propiedades texturales de los sistemas soportados sobre ortofosfato de aluminio.*

Sólido	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (mL/g)	d (Å)
F	86	0.32	143
Pt <sub>1</sub> (Hq)/F	63	0.26	172
Pt <sub>1</sub> (Hq)/F – R	57	0.28	186
Pt <sub>1</sub> (Hq)/F – C/R	60	0.32	201

**Tabla III.3.** *Propiedades texturales de los sistemas soportados sobre alúmina.*

<b>Sólido</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>P</sub> (mL/g)</b>	<b>d (Å)</b>
B	173	0.25	53
Pt <sub>1</sub> /A - R	99	0.26	99
Pt <sub>1</sub> (Nq)/B	174	0.25	46
Pt <sub>1</sub> (Nq)/B – R	180	0.26	46
Pt <sub>1</sub> (Nq)/B – C/R	176	0.27	49

**Tabla III.4.** *Propiedades texturales de los sistemas soportados sobre sílice - ortofosfato de aluminio.*

<b>Sólido</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>P</sub> (mL/g)</b>	<b>d (Å)</b>
SF	290	0.62	69
Pt <sub>0.25</sub> (Hq)/SF – R	318	0.63	67
Pt <sub>0.25</sub> (Hq)/SF – C/R	321	0.63	66
Pt <sub>0.50</sub> (Hq)/SF – R	294	0.60	68
Pt <sub>0.50</sub> (Hq)/SF – C/R	322	0.62	64
Pt <sub>1</sub> (Hq)/SF – R	295	0.59	67
Pt <sub>1</sub> (Hq)/SF – C/R	314	0.62	66
Pt <sub>2</sub> (Hq)/SF – R	325	0.63	65
Pt <sub>2</sub> (Hq)/SF – C/R	323	0.63	64
Pt <sub>1</sub> (Cq)/SF	294	0.59	68
Pt <sub>1</sub> (Cq)/SF – R	308	0.65	69
Pt <sub>1</sub> (Cq)/SF – C/R	303	0.60	66
Pt <sub>1</sub> (Nq)/SF	292	0.60	67
Pt <sub>1</sub> (Nq)/SF – R	314	0.61	63
Pt <sub>1</sub> (Nq)/SF – C/R	311	0.63	66

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

**Tabla III.5.** *Propiedades texturales de los sistemas soportados sobre MgO.*

<b>Sólido</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>P</sub> (mL/g)</b>	<b>d (Å)</b>
Mg(OH) <sub>2</sub>	14	0.08	204
Mg(OH) <sub>2</sub> tratado	11	0.07	232
Mg(OH) <sub>2</sub> tratado / c200	10	0.06	198
Mg(OH) <sub>2</sub> tratado / c400	41	0.28	234
Mw	113	0.37	103
Mg(OH) <sub>2</sub> tratado / c800	27	0.22	303
Ms	16	0.10	235
Ma	20	0.14	250
Msc	10	0.05	207
Mc	11	0.04	175
Pt <sub>0.25</sub> (Aa)/M – R	99	0.44	118
Pt <sub>0.25</sub> (Aa)/M – C/R	111	0.31	86
Pt <sub>0.5</sub> (Aa)/M – R	117	0.40	101
Pt <sub>0.5</sub> (Aa)/M – C/R	119	0.45	107
Pt <sub>1</sub> (Aa)/M	101	0.32	97
Pt <sub>1</sub> (Aa)/M – R	103	0.35	105
Pt <sub>1</sub> (Aa)/M – C/R	105	0.36	106
Pt <sub>2</sub> (Aa)/M – R	102	0.55	156
Pt <sub>2</sub> (Aa)/M – C/R	104	0.39	111
Pt <sub>1</sub> (Ha)/M	92	0.31	94
Pt <sub>1</sub> (Ha)/M – R	41	0.26	259
Pt <sub>1</sub> (Ha)/M – C/R	42	0.28	258
Pt <sub>1</sub> (Hq)/M	27	0.16	219
Pt <sub>1</sub> (Hq)/M – R	33	0.14	179
Pt <sub>1</sub> (Hq)/M – C/R	45	0.35	295

Tabla III.5 (continuación)

Sólido	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (mL/g)	d (Å)
Pt <sub>1</sub> (Nq)/M	33	0.22	247
Pt <sub>1</sub> (Nq)/M – R	98	0.33	112
Pt <sub>1</sub> (Nq)/M – C/R	148	0.63	127
Pt <sub>1</sub> (Cq)/M – R	119	0.45	102
Pt <sub>1</sub> (Cq)/M – C/R	63	0.45	186

De estos resultados hemos de destacar lo siguiente:

- (1) El soporte S experimenta una pequeña disminución de área superficial tras el proceso de impregnación, pero tras los tratamientos de activación posteriores se alcanzan valores comparables al inicial del soporte (**tabla III.1**). Los valores de V<sub>P</sub> son similares en todos los casos, siendo el diámetro medio de poro idéntico, e inferior al del óxido de partida, tras la impregnación. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de agua fuertemente retenida en la estructura porosa tras la impregnación con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en medio acuoso, agua que no es eliminada durante el proceso de limpieza previo a la realización de los análisis, pero si durante la activación del Pt, por utilizarse temperaturas mucho más altas.
- (2) De acuerdo con los datos de la **tabla III.2**, el área superficial del soporte F disminuye tras la impregnación con ácido hexacloroplatínico. Este resultado, coherente con publicaciones previas<sup>51</sup>, podría atribuirse a una redisolución parcial del soporte durante este proceso, que modifica la estructura porosa original del AlPO<sub>4</sub>, como delata el cambio en la distribución de poros ya comentado (**figura III.7.b**). Los tratamientos de activación posteriores no parecen afectar las propiedades texturales del sólido, que no recupera los valores del soporte de base.
- (3) En la **tabla III.3** se han incluido los resultados obtenidos para los sólidos basados en el soporte alúmina comercial. Puede observarse que apenas hay variación de los diferentes parámetros durante el proceso de incorporación del metal, y su activación posterior. El catalizador comercial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta menor área superficial que el resto de sólidos en la tabla.

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

- (4) Los catalizadores y sistemas sintetizados usando como soporte sílice – ortofosfato de aluminio no ven afectadas sus propiedades texturales tras la impregnación y posterior activación del Pt (**tabla III.4**), independientemente del precursor metálico usado. No obstante, cabe señalar que el soporte impregnado con los precursores Cq y Nq no parece experimentar la pequeña disminución de área superficial que ocurre al impregnar con Hq, según resultados previamente publicados<sup>51</sup>.
- (5) En la **tabla III.5** se muestran los datos correspondientes a los sistemas basados en óxido de magnesio. En cuanto al proceso de síntesis del soporte MgO, se obtiene un área superficial máxima con el procedimiento que conduce al sólido Mw: i.e., suspendiendo hidróxido de magnesio en agua, manteniendo la mezcla en reflujo durante unas 6 horas, para posteriormente evaporar el agua hasta sequedad, secar a 110°C, y finalmente calcinar a 600°C. Con los restantes procedimientos de síntesis de MgO ensayados, se llega a valores muy inferiores de área superficial. Por este motivo se ha escogido el MgO denominado Mw como soporte para la preparación de catalizadores de Pt soportado, de forma coincidente con resultados previos<sup>66</sup>.

Se han incluido en la tabla los valores obtenidos para diferentes muestras de Mg(OH)<sub>2</sub> en etapas intermedias de la preparación del Mw, así como el efecto de la temperatura de calcinación. Así, se puede observar que tras el reflujo acuoso no se produce un aumento del área superficial, y que la temperatura de calcinación óptima, para los valores ensayados, es la de 600°C. De acuerdo con Yoshida et al.<sup>58</sup> el área superficial obtenida está directamente relacionada con el nivel de deshidratación alcanzado, siendo máxima para un 87%, con cristales de óxido pequeños no agregados.

La impregnación del Mw con acetilacetonato de Pt(II) usando una disolución de acetona, así como la posterior activación del metal por reducción directa o precedida de calcinación, no parecen afectar significativamente las propiedades texturales del soporte, resultado ya publicado<sup>66</sup>. No ocurre así cuando el precursor metálico es el ácido hexacloroplatínico, aún empleando acetona como disolvente; en este caso, el área superficial disminuye ligeramente tras el proceso de

impregnación, pero la pérdida llega a superar el 50% tras los tratamientos de activación del metal.

En el caso de emplear agua como disolvente de la sal metálica precursora, los efectos son diferentes para cada uno de los compuestos de Pt empleados. Así, con ácido hexacloroplatínico (Hq), la impregnación produce una brusca disminución de  $S_{BET}$ , y sólo tras calcinación y reducción se observa cierta recuperación. Con las sales amoniacaes de Pt, tras la impregnación y secado se produce una disminución de área superficial de casi un 75%, pero tras el tratamiento de activación del metal, se observa una recuperación hasta valores incluso superiores a los originales. De estos resultados parece desprenderse también que la presencia de cloruro o nitrato como contraión es decisiva; así, cuando el precursor metálico es  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ , la reducción directa conduce a valores de  $S_{BET}$  como los del soporte original, pero esto no ocurre si la reducción es precedida por calcinación; si se emplea nitrato de tetraamínplatino (II), la reducción directa conduce a un valor de área superficial algo inferior a la del sólido de partida, pero si se calcina previamente, se obtiene el catalizador Pt/MgO con mayor  $S_{BET}$  de todos los estudiados. Este fenómeno de recuperación de las propiedades texturales originales en un MgO de alta área superficial, tras rehidratación y tratamiento térmico, ha sido descrito anteriormente<sup>101</sup>, y se ha asociado al carácter topotáctico de la transición  $MgO \rightleftharpoons Mg(OH)_2$ <sup>102</sup>. La IUPAC<sup>1</sup> cataloga así aquellas transiciones en las que el retículo cristalino del producto final conserva parte de la estructura cristalina del de partida. En las experiencias realizadas, este “efecto memoria” se ve claramente influenciado por la presencia de la sal metálica precursora en el medio acuoso usado para rehidratar el MgO. Tal es el caso comentado para las dos sales amoniacaes de Pt empleadas. Sin embargo, este efecto desaparece por completo si se utiliza ácido hexacloroplatínico como precursor metálico, lo que puede suponerse que ocurre debido a la interacción entre el soporte MgO y el ácido, quedando descartada que la disminución de área superficial se deba exclusivamente al efecto del cloruro<sup>102</sup>, ya que en el caso del catalizador Pt(Cq)/Mw permanece el “efecto memoria”.

### III. PROPIEDADES TEXTURALES

A la vista de los resultados expuestos, puede concluirse que los catalizadores basados en sílice, sílice – ortofosfato de aluminio y alúmina estudiados, no modifican aparentemente las propiedades texturales del soporte durante el proceso de preparación. La única excepción es el caso del catalizador Pt/F estudiado, donde el empleo de una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico para la impregnación produce una pérdida permanente de área superficial en el soporte F, fenómeno que no se observa en el soporte mixto SF, con un 20% de  $\text{AlPO}_4$  en su composición.

Por otra parte, se ha escogido el sólido Mw como el MgO soporte a utilizar para la deposición de Pt, por poseer mayor área superficial que el resto de MgO comparados. Las propiedades texturales de este soporte no se van afectadas por el acetilacetonato de Pt(II) en acetona. Se ha observado la existencia del llamado “efecto memoria” al emplear  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  disuelto en agua como precursor metálico, de forma que tras el tratamiento de activación del Pt, el catalizador recupera las propiedades del soporte original, en mayor o menor medida dependiendo de la presencia de nitrato o cloruro como contraión del complejo amoniacal de Pt. Por último, el ácido hexacloroplatínico modifica notablemente las propiedades del MgO, independientemente del disolvente utilizado.

**IV**

**CARACTERIZACIÓN MEDIANTE  
DIFRACCIÓN DE RAYOS X  
DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO  
SOBRE ÓXIDO DE MAGNESIO**





#### IV.1. INTRODUCCIÓN.

Utilizada desde principios de la pasada centuria, la difracción de rayos X (XRD en lo sucesivo) es una más de las técnicas que se han beneficiado del desarrollo acaecido en el último tercio del siglo XX en materia de ingeniería e informática<sup>103</sup>. Está basada en someter una muestra a una irradiación de rayos X, que es difractada por la misma, interfiriendo los diferentes haces luminosos y entrando en resonancia aquellos que, al reflejarse en varios planos paralelos (h l k) de la estructura cristalina de la muestra, cumplen la ley de Bragg (siendo h, l, y k, los índices de Miller de dicho plano):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad \text{[IV.1]}$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda del haz, n un número entero, d la distancia atómica entre los planos paralelos y  $\theta$  es la mitad del ángulo de difracción.

Desde su introducción a mediados del pasado siglo<sup>104</sup>, la técnica XRD ha ofrecido un amplio panorama de aplicaciones en la investigación en el campo de la catálisis heterogénea<sup>105</sup>, especialmente en la caracterización de fases sólidas. Así, se ha utilizado de manera cualitativa para la identificación de estructuras pobremente cristalinas y dispersiones de metales en catalizadores<sup>103</sup>. Por otra parte, la técnica XRD se ha ido sofisticando, como

#### IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

por ejemplo con la técnica XRS-sincrotrón "in situ"<sup>106</sup>. El desarrollo de técnicas complementarias relacionadas, como el análisis del ensanchamiento de banda de difracción de rayos X (ó XLBA, *X-ray Line Broadening Analysis*) y la espectroscopia de rayos X de bajo ángulo (ó SAXS: "*Small Angle X-ray Spectroscopie*"), permitió ampliar el número de aplicaciones en este campo y, concretamente en estos casos, ofreció nuevas herramientas para la determinación del tamaño de partícula y área superficial específica de catalizadores<sup>107-109</sup>.

El XLBA es una de los métodos más antiguos usados en la determinación del tamaño de pequeños cristales. Se basa en el fenómeno de que los pequeños cristales, del tamaño de nanopartículas, provocan un ensanchamiento de los picos de difracción en una manera no prevista por la ley de Bragg<sup>110</sup>. En 1918 Scherrer descubrió que existe una relación entre el diámetro medio de esos cristales y la anchura media de una banda de difracción<sup>111</sup>. Posteriormente, Stokes y Wilson mejoraron la ecuación de Scherrer ampliando su aplicabilidad<sup>112</sup>.

El XLBA se utiliza para cristales y óxidos metálicos con tamaños de partícula entre 35 y 600 Å: por debajo de 35 Å la banda es demasiado ancha y difusa, e incluso puede no aparecer, mientras que por encima de 600 Å el cambio en la forma de la línea es demasiado pequeño. Otros factores que pueden contribuir al ensanchamiento de la banda son las tensiones y deformaciones de la red cristalina, aunque su contribución puede calcularse aplicando un análisis matemático completo, lo que permite estimar el tamaño de partícula<sup>107</sup>. Aunque este método está restringido a la medida directa del tamaño de partícula, también permite obtener información sobre el grado de dispersión e incluso distribuciones de tamaño de partícula de metales soportados. Su aplicabilidad, no obstante, está limitada por diferentes factores, como la escasa sensibilidad para detectar fases en muy baja proporción o altamente dispersas, o la posibilidad de superposición de las reflexiones provenientes de diferentes fases sólidas.

La segunda técnica relacionada con XRD aplicable a la determinación del tamaño de cristales en catalizadores metálicos soportados, SAXS, está basada en el análisis de las radiaciones con ángulos de difracción muy pequeños ( $<4^\circ$ ) con respecto al haz incidente, y

#### IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

permite extraer información sobre las imperfecciones de la muestra<sup>107</sup>. Con esta técnica se han determinado estructuras porosas no homogéneas en el rango de 3 a 1000 Å<sup>113</sup>, y mediante SAXS *in situ* se ha estudiado el estado de adsorción de moléculas en nanoporos<sup>114</sup>. Uno de los principales inconvenientes que presenta esta técnica es la interferencia que aparece cuando existen en el soporte poros de un tamaño aproximado al de los cristales metálicos, que actúan también como centros de difracción.

En la actualidad, conforme se acaba de indicar, siguen desarrollándose nuevas aplicaciones de la técnica de XRD, como su empleo en la caracterización *in situ* de catalizadores, durante su actuación en una reacción; en combinación con otras técnicas complementarias; y en el análisis detallado de defectos<sup>115</sup>. No obstante, esta técnica tiene varias desventajas en la caracterización de catalizadores heterogéneos, que limitan los beneficios de su empleo<sup>116-117</sup>: la principal es que la superficie del sólido, aquella donde reside la actividad catalítica, es virtualmente invisible para XRD.

#### IV.2. EXPERIMENTAL.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado con dos difractómetros SIEMENS D5000, uno con lámpara de cobre y otro con lámpara de cobalto. Para la representación del difractograma, se ha adaptado la escala de doble ángulo a la radiación de la lámpara de cobalto, despejando la distancia interplanar en la ley de Bragg:

$$n / d = \frac{2 \cdot \text{sen } \lambda_{\text{Co}}}{\lambda_{\text{Co}}} = \frac{2 \cdot \text{sen } \lambda_{\text{Cu}}}{\lambda_{\text{Cu}}} \quad \text{[IV.2]}$$

donde  $\lambda_{\text{Co}}$  y  $\lambda_{\text{Cu}}$  son las longitudes de onda de las lámparas de cobalto y cobre, que son de 1,79 y 1,55 Å, respectivamente. Los difractogramas se obtuvieron en el intervalo de 5 a 80° de la escala 2θ.

Antes de la realización de los experimentos, las muestras se mantenían a 100-110°C durante, como mínimo, las 12 horas previas.

#### IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

### IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El propósito de este estudio es analizar la influencia que sobre las propiedades cristalinas del soporte ejercen: a) el procedimiento de síntesis del soporte MgO, b) el procedimiento de impregnación del soporte con las disoluciones precursoras de Pt, y c) el tratamiento de activación del Pt.

#### IV.3.A. SOPORTES MgO.

En la **figura IV.1** se comparan los espectros de rayos X de Mg(OH)<sub>2</sub> comercial (IV.1.A), MgO comercial (**Msc**, IV.1.B), y MgO, obtenido bien por calcinación directa del hidróxido (**Ms**, IV.1.C), bien por reflujo en agua o acetona y posterior calcinación del hidróxido de magnesio de partida (**Mw**, IV.1.D, y **Ma**, IV.1.E), de acuerdo con lo descrito en el apartado II.2.A.4 de esta memoria. Puede comprobarse que el espectro del hidróxido comercial (**figura IV.1.A**) coincide con el esperado para una fase brucita Mg(OH)<sub>2</sub> (con picos en  $2\theta = 18.6, 32.9, 38.1, 50.9, 58.7, 62.1, 68.3, 72.1$ )<sup>66</sup>. Los espectros de MgO (**figuras IV.1.B - E**) presentan un patrón común, coherente con el esperado para periclase MgO (con picos en  $2\theta = 37.0, 43.0, 62.4, 74.8, 78.7$ )<sup>66</sup>. El espectro del MgO comercial es prácticamente idéntico al del MgO obtenido por calcinación del hidróxido de partida (**figuras IV.1.B, C**). Por otra parte, el tratamiento previo del hidróxido con agua o acetona no introduce nuevas fases cristalinas, pero en el caso del agua tiene una fuerte influencia sobre la cristalinidad, que se ve considerablemente disminuida, según se deduce de la intensidad relativa de los picos. Esta apreciación cualitativa queda confirmada por los valores de cristalinidad relativa, calculada por el método Wilson – Scherrer<sup>112</sup>, que permiten establecer la secuencia **Ms** (1.55) > **Ma** (1.60) > **Mw** (1.96).

Las óptimas propiedades superficiales que presenta el óxido de magnesio **Mw**, respecto al resto de sistemas con los que se comparó, fundamentalmente su mayor basicidad y área superficial, hicieron que fuera este el soporte escogido para depositar Pt y realizar las experiencias recogidas en esta memoria.

La elección de la temperatura de calcinación del Mg(OH)<sub>2</sub>, 600°C, se basó en resultados previos, donde se mostraba que la calcinación del hidróxido a 600°C o temperaturas superiores producía un óxido de magnesio periclase de alta cristalinidad<sup>118-120</sup>. Para corroborar este hecho, se obtuvieron los espectros de rayos X en muestras de

Mg(OH)<sub>2</sub> (**figura IV.2.A**) tras reflujo en agua y calcinación a 200, 400, 600, u 800°C (**figura IV.2.B – E**): se observa que el sólido calcinado a 200°C (**figura IV.2.B**) aún conserva la estructura de brucita, pero el tratamiento a 400°C y temperaturas superiores lleva a la estructura de periclasa (**IV.2.C, D, E**). Esto está de acuerdo con los resultados de Mackenzie et al.<sup>56</sup>, que mostraron que el hidróxido de magnesio se transforma en óxido en el intervalo de temperatura 350-400°C, sin intervención de ninguna otra fase. Esto confirma la validez de la elección de la temperatura de calcinación, en lo que atañe a la estructura cristalina de la muestra.

IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

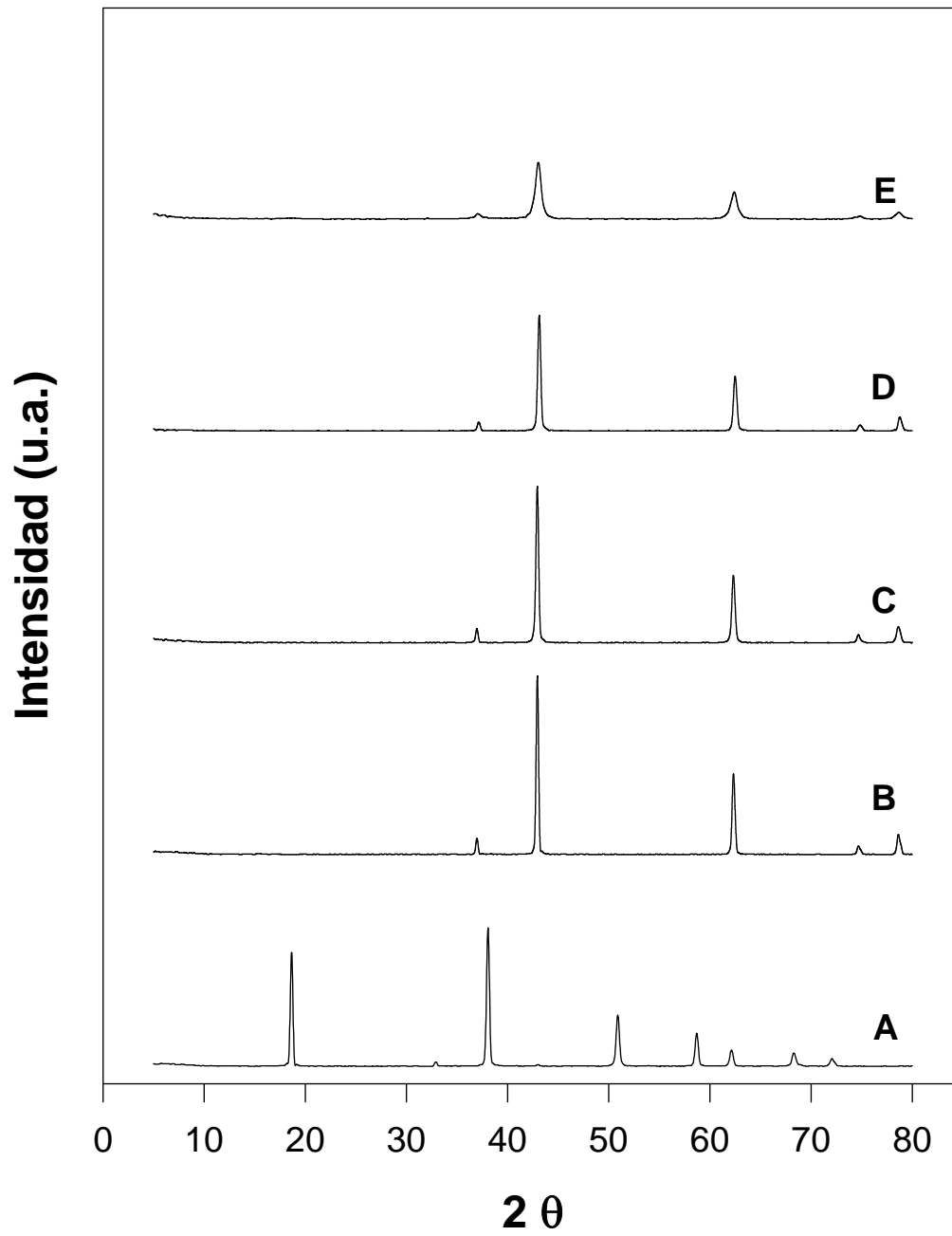


Figura IV.1.

A)  $Mg(OH)_2$  comercial, B)  $M_{SC}$ , C)  $M_S$ , D)  $M_W$ , E)  $M_A$ .

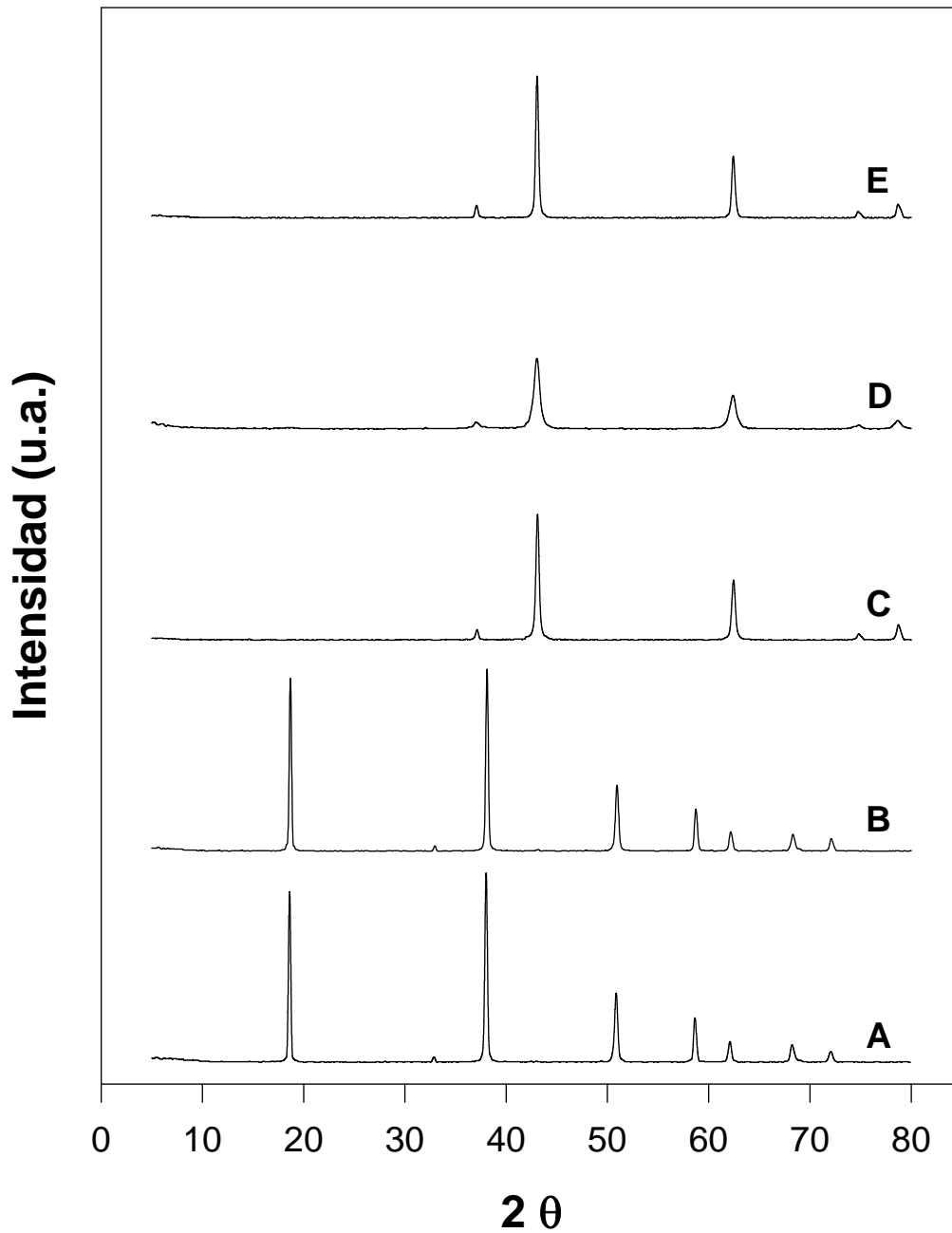


Figura IV.2.

**A)**  $Mg(OH)_2$  comercial; **B)**  $Mg(OH)_2$  tras reflujo en agua y calcinar a 200°C; **C)**  $Mg(OH)_2$  tras reflujo en agua y calcinar a 400°C; **D)**  $Mg(OH)_2$  tras reflujo en agua y calcinar a 600°C; **E)**  $Mg(OH)_2$  tras reflujo en agua y calcinar a 800°C.



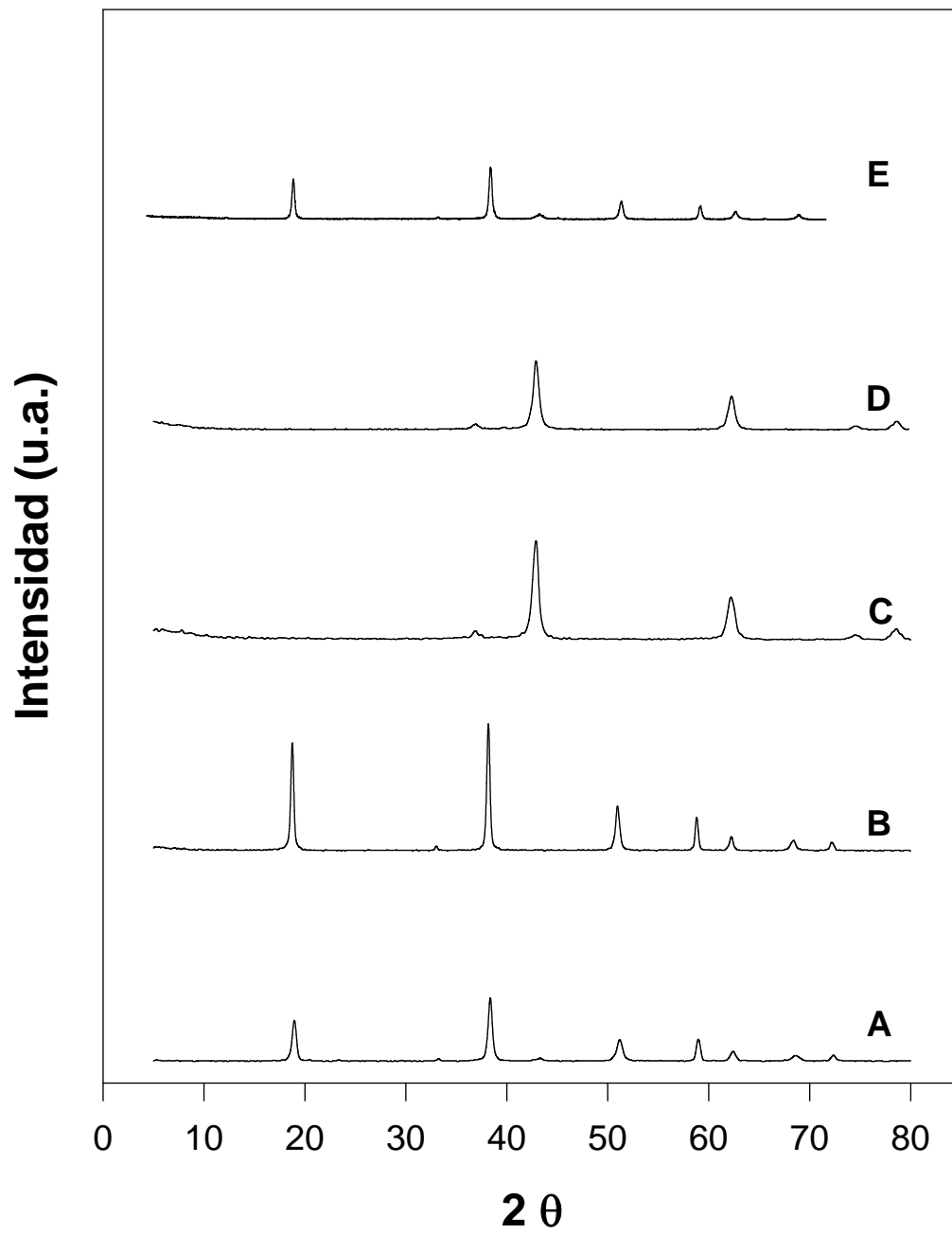
#### IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

##### IV.3.B. PREPARACIÓN DE Pt / MgO.

En la **figura IV.3** se muestran los difractogramas obtenidos para los precatalizadores, tras impregnación del soporte Mw con las diferentes disoluciones precursoras de Pt, como se describe en el apartado II.2.B de esta memoria. Se observa que tras impregnar el óxido de magnesio con disoluciones acuosas de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (**figura IV.3.A**),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (**figura IV.3.B**), y  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (**figura IV.3.E**), el sólido recupera la estructura de brucita, mientras que si el disolvente empleado es acetona (**figuras IV.3.C, D**), se mantiene la estructura de periclase. Este cambio en la estructura del óxido de magnesio puede atribuirse exclusivamente al disolvente, como se demuestra al comparar las **figuras IV.3.B y C**, en las que el precursor metálico es el mismo (ácido hexacloroplatínico), en un caso disuelto en agua (**figura IV.3.B**), y en el otro en acetona (**figura IV.3.C**). Se observa asimismo como la impregnación con soluciones acuosas conduce a estructuras de brucita con diferente grado de cristalinidad (**figuras IV.3.A, B, E**).

En la **figura IV.4** se muestran los difractogramas obtenidos tras la reducción de los precatalizadores con  $\text{H}_2$ , y en todos los casos el perfil coincide con el de la periclase  $\text{MgO}$ , aunque la cristalinidad resultante es variable. En el caso del catalizador  $\text{Pt}_1(\text{Nq})/\text{Mw}$  (**figura IV.4.A**), el de más baja cristalinidad relativa, se conserva parte de la estructura de brucita, lo cual puede atribuirse a la influencia del precursor metálico en el proceso de transformación de la estructura durante la impregnación y posterior reducción del sólido. Este “efecto memoria”, por el que el óxido de magnesio recupera la estructura de hidróxido tipo brucita al ser puesto en contacto con medio acuoso, y vuelve a adoptar la estructura tipo periclase tras tratamiento térmico, ya ha sido comentado en el apartado III.3.B, y ha sido estudiado con anterioridad en compuestos tipo hidrotalcita<sup>121</sup> utilizados como soporte de Pt<sup>122</sup>.

En las **figuras IV.3**, y **IV.4**, no existe indicio alguno de la presencia de Pt, debido a la baja concentración en que se encuentra en las muestras, aproximadamente un 1% en peso.



**Figura IV.3.**

**A)**  $Pt_1(Nq) / Mw$ ; **B)**  $Pt_1(Hq) / Mw$ ; **C)**  $Pt_1(Ha) / Mw$ ;

**D)**  $Pt_1(Aa) / Mw$ ; **E)**  $Pt_1(Cq) / Mw$ .

IV. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE XRD

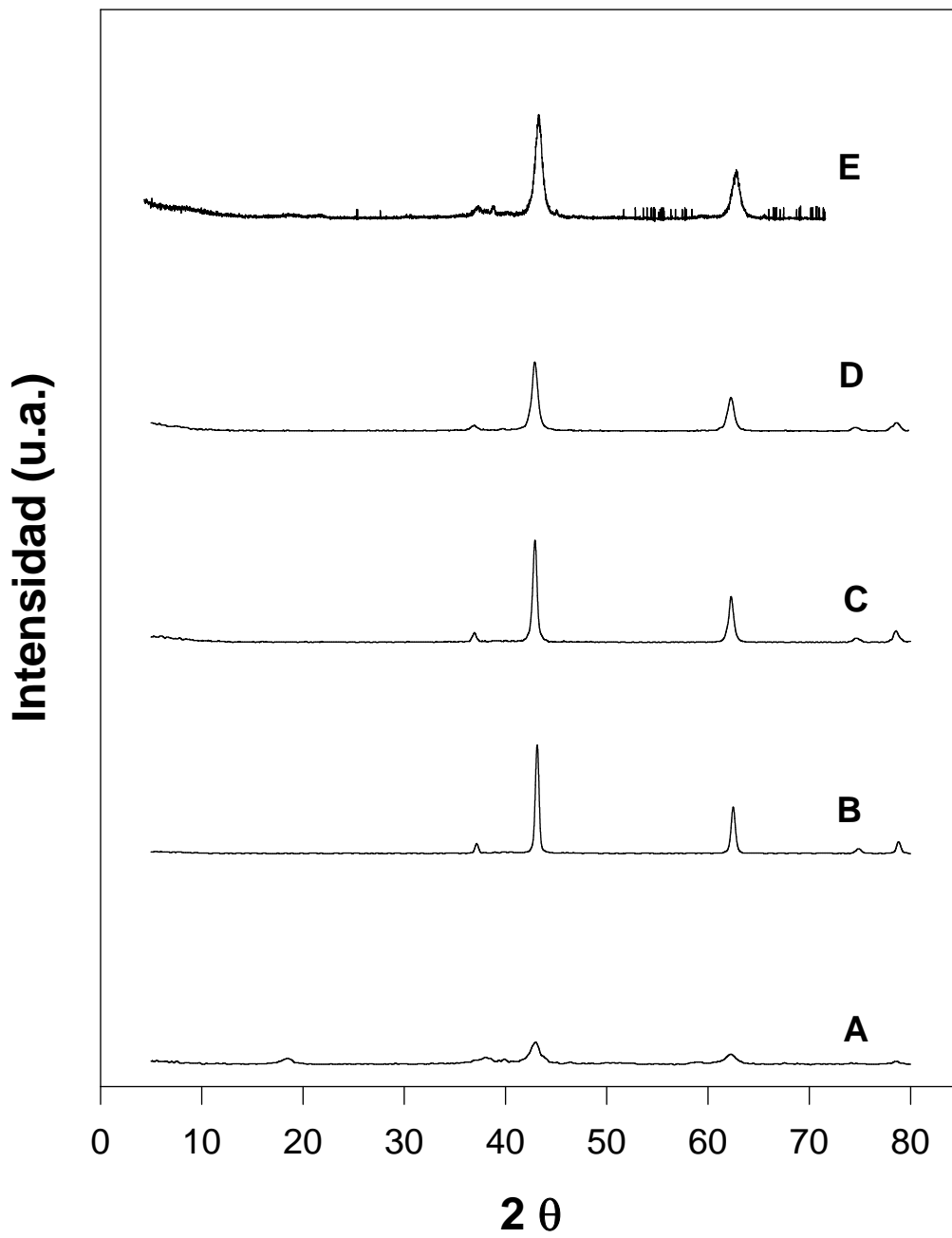


Figura IV.4.

**A)**  $Pt_1(Nq) / Mw - r$ ; **B)**  $Pt_1(Hq) / Mw - r$ ; **C)**  $Pt_1(Ha) / Mw - r$ ;  
**D)**  $Pt_1(Aa) / Mw - r$ ; **E)**  $Pt_1(Cq) / Mw - r$ .

En caso de exposición prolongada de los catalizadores a la humedad ambiental, se produce una lenta transformación de periclasa a brucita por adsorción de  $H_2O$ <sup>65</sup>, como muestran los difractogramas, si bien las características originales son recuperables en virtud del “efecto memoria”<sup>66</sup>.



**V**

**CARACTERIZACIÓN DE LOS  
CATALIZADORES MEDIANTE REDUCCIÓN A  
TEMPERATURA PROGRAMADA**



### V.1. INTRODUCCIÓN.

La técnica de reducción a temperatura programada (*Temperature Programmed Reduction*, TPR) se basa en el registro de la velocidad de reducción de las especies reducibles presentes en un sólido (que en el caso de los catalizadores objeto de estudio se trata del precursor metálico), mientras pasa a través del mismo un flujo de gas reductor, al tiempo que es sometido a un aumento lineal de temperatura.

En la caracterización de sólidos, las técnicas de reacción con temperatura programada, entre las que se clasifica la TPR, presentan a su favor su amplia aplicabilidad y la sencillez de su concepción y ejecución<sup>123-124</sup>. En particular, la TPR se ha convertido en una técnica “clásica” en la caracterización de catalizadores sólidos, pues su alta sensibilidad permite extraer información sobre los componentes activos presentes en pequeñas cantidades, como es el caso de los catalizadores metálicos soportados. Esta cualidad, unida a su bajo coste (consecuencia de requerimientos instrumentales relativamente simples), uso sencillo, y mínimo mantenimiento, han contribuido a la difusión de esta técnica<sup>12</sup>. Estas prestaciones se completan con su gran versatilidad, que permite aumentar considerablemente su potencial mediante combinación con otras técnicas termoanalíticas.



## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR

No obstante, esta técnica no es la panacea y tiene limitaciones: no facilita una interpretación directa de la estructura o estado químico de las especies analizadas, y aunque proporciona una valoración cuantitativa de la extensión de la reducción, no es posible asociar ésta a especies concretas<sup>125</sup>.

En la práctica, para obtener un perfil TPR se miden la concentración o los cambios de presión en la fase gaseosa (reactivos o productos), o los cambios de peso del sólido que está siendo reducido. Comúnmente se usa H<sub>2</sub> gas para la reducción, y se mide mediante un sensor adecuado la cantidad del mismo que se consume durante la reacción. Con objeto de aumentar la sensibilidad se usan bajas concentraciones de H<sub>2</sub> en Ar ó N<sub>2</sub>, aunque normalmente se prefiere el primero debido a su mayor carácter inerte. En su configuración clásica, y más económica, el sensor empleado es un detector de conductividad térmica (*Thermal Conductivity Detector*, TCD). Para evitar las interferencias ocasionadas por las especies volátiles formadas durante la reducción del precursor catalítico (e.g., agua, ácido clorhídrico, etc.), se intercala una trampa de frío antes del TCD, en la que se condensan y quedan retenidos los productos de la reacción. La alternativa más completa, si existe disponibilidad, es el empleo como detector de un espectrómetro de masas (EM), que permite la detección simultánea de varias especies sin interferencias<sup>126</sup>.

El resultado final es una representación gráfica de la velocidad de reducción (proporcional a la disminución de la concentración de hidrógeno respecto a la mezcla gaseosa original, y por tanto a la respuesta del detector) frente a la temperatura. En esta representación la reducción se manifiesta como un "pico" que aparece a una temperatura característica, función tanto la naturaleza química como del entorno del componente reducible. El área del "pico" refleja la cantidad de gas consumido durante la reducción. Este registro puede asimilarse a una "huella dactilar" de la fracción reducible del catalizador, que muestra, más fielmente que otras técnicas, las características químicas y estructurales del mismo<sup>125</sup>. Esto ha permitido que la técnica TPR se convierta en una importante herramienta en el control de calidad de los procesos de preparación de catalizadores industriales.

Existen varios parámetros de operación que deben ser optimizados, pues aunque ofrecen un amplio margen de variación que no altera los resultados, afectan a la sensibilidad de la técnica<sup>127-128</sup>:

- (a) Concentración de gas reductor: un aumento en la misma produce una disminución de la temperatura a la que aparecen los picos de reducción.
- (b) Cantidad de muestra: si es demasiado elevada se puede rebajar la resolución del espectro; además puede ocasionar procesos de reducción no homogéneos, debido a la existencia de gradientes de temperatura entre el sensor y el material sólido, y de concentración del reductor.
- (c) Velocidad de calentamiento: cuanto mayor es, más agudos son los picos, que se desplazan hacia mayores temperaturas.
- (d) Velocidad de flujo de gas reductor: cuanto mayor es, más agudos son los picos; este parámetro afecta además a la posición de los picos cuando se trata de procesos en los que el orden de reacción es mayor de cero, apareciendo los mismos a menor temperatura cuando la velocidad de flujo aumenta.

La técnica TPR, en su forma conocida actualmente, fue empleada por vez primera en 1975, por Robertson et al.<sup>129</sup>, para identificar aleaciones en catalizadores metálicos soportados de Cu-Ni. Desde entonces, ha sido frecuentemente usada en el estudio de catalizadores metálicos, permitiendo la obtención de información que ha ampliado notablemente el conocimiento de su naturaleza: entre los aspectos de mayor interés estudiados por medio de esta técnica se encuentran la interacción metal-soporte, la formación de aleaciones o núcleos bimetálicos en catalizadores con dos o más componentes metálicos, y la determinación de la estequiometría y estado de oxidación del precursor catalítico o del componente activo del catalizador.

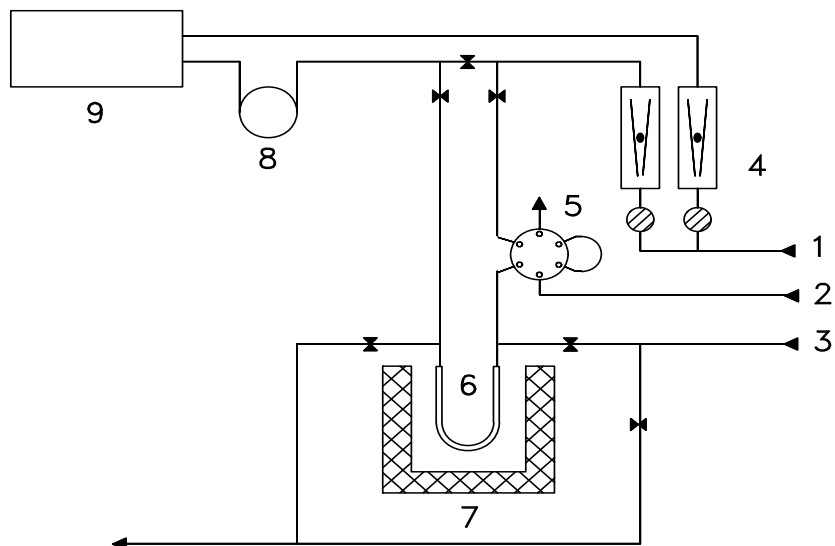
### V.2. EXPERIMENTAL.

Para obtener los registros TPR de los catalizadores metálicos estudiados se utilizó un aparato *Micromeritics TPD/TPR 2900* equipado con detector de conductividad térmica (TCD). Las condiciones de trabajo se basaron en las recomendadas por el fabricante. Así, entre 50 y

## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR

150 mg. del sólido objeto del experimento eran introducidos en un portamuestras constituido por un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra se medía constantemente merced a un termopar tipo K, introducido en el lecho de la misma. Con carácter previo a cada experiencia, se hacía pasar un flujo de Ar por el sólido mientras se enfriaba hasta 4°C con un baño de hielo. Alcanzada y estabilizada esa temperatura, el flujo de Ar se sustituía por el de gas reductor, constituido por una mezcla de H<sub>2</sub> al 10% en Ar, con un caudal de 50 mL/min. Una vez estabilizada la señal del detector, el catalizador se sometía a un aumento lineal de temperatura de 10°C/min, y comenzaba el registro simultáneo del tiempo, la temperatura y la señal del detector, parámetros con los que se elaboraron los perfiles TPR. Una trampa de frío constituida por una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol, emplazada en la línea de gases a la salida del portamuestras, retenía productos secundarios de reducción —generalmente agua— impidiendo que llegaran al detector y ocasionaran interferencias.

La **figura V.1** muestra un esquema simplificado del dispositivo experimental utilizado para la caracterización de los catalizadores mediante TPR. Este mismo dispositivo permite, tras el proceso de reducción del catalizador, la inyección de pulsos de H<sub>2</sub> para determinar la dispersión metálica, de acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el capítulo VI.



**Figura V.1.** Esquema del dispositivo experimental usado para llevar a cabo TPR.

1. gas portador; 2. gas de valoración; 3. gas de preparación; 4. control de flujo; 5. bucle de inyección; 6. portamuestras; 7. horno; 8. trampa de frío; 9. TCD.

Siguiendo las recomendaciones del fabricante, para la determinación del consumo de H<sub>2</sub> se utilizó una recta de calibrado preparada con CuO (*Micromeritics*, referencia 004-16828-00), cuyo perfil TPR presenta un único pico estrecho y bien definido correspondiente a la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>.

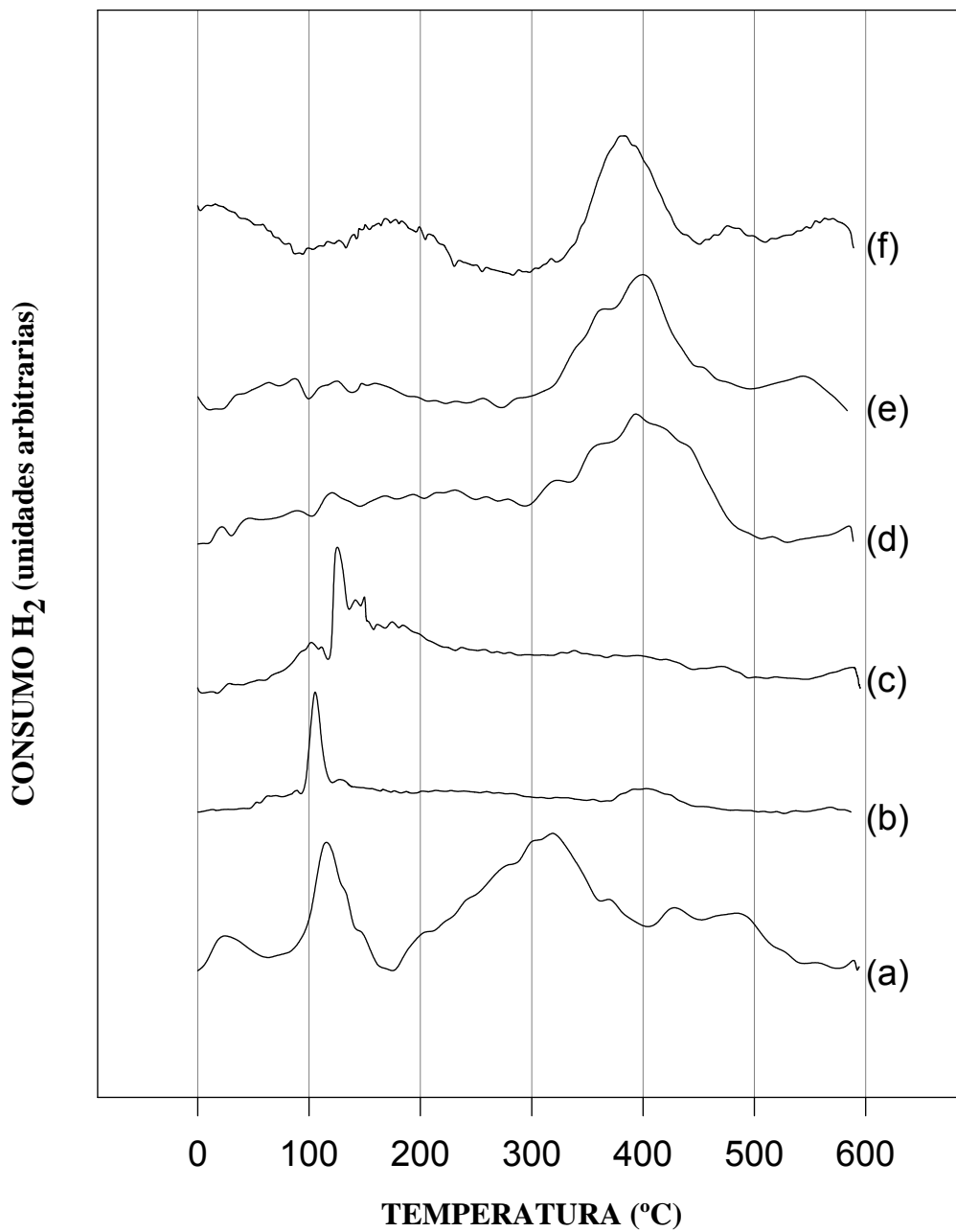
### V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las **figuras V.2 – 6** se muestran los perfiles TPR obtenidos con varios de los sólidos empleados como catalizadores de Pt en esta memoria. Previamente se han realizado ensayos en blanco, y se ha comprobado que no hay consumo de H<sub>2</sub> en ausencia de muestra. Asimismo, se ha comprobado que tampoco lo consume ninguno de los soportes en ausencia de Pt.

A pesar de la dificultad en la medida del área de los picos de reducción, debido a la forma de muchos de ellos, y a la deriva de la línea base, se ha comprobado que el consumo de H<sub>2</sub> se corresponde con la total reducción del metal presente en los sólidos cuyos perfiles TPR se presentan en este apartado. Asimismo, tras el proceso de reducción descrito en el apartado II.2.C no se ha detectado consumo de H<sub>2</sub> en los catalizadores empleados en esta memoria.

En la interpretación de los resultados, ha de tenerse en cuenta que la temperatura de reducción depende fuertemente del ambiente iónico, por lo que cabe esperar un máximo por cada sitio de reducción<sup>130</sup>. Los diferentes precursores con diferentes tipos de Pt (grado oxidación, número y naturaleza de los ligandos en su esfera de coordinación, simetría del complejo,...) determinan a su vez el comportamiento en el origen y crecimiento de fases metálicas (como PtO<sub>2</sub> ó Pt) en función de la movilidad de las especies superficiales y la capacidad de algunas de envejecer como germen cristalino<sup>131</sup>. Así, cabe esperar que cada sistema exhiba una “huella dactilar” propia.

## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR



**Figura V.2:** Perfiles TPR de Pt<sub>1</sub>/SF con diferente precursor metálico:

(a) Hq, (b) Cq, (c) Nq, (d) Hq calcinado, (e) Cq calcinado, (f) Nq calcinado.

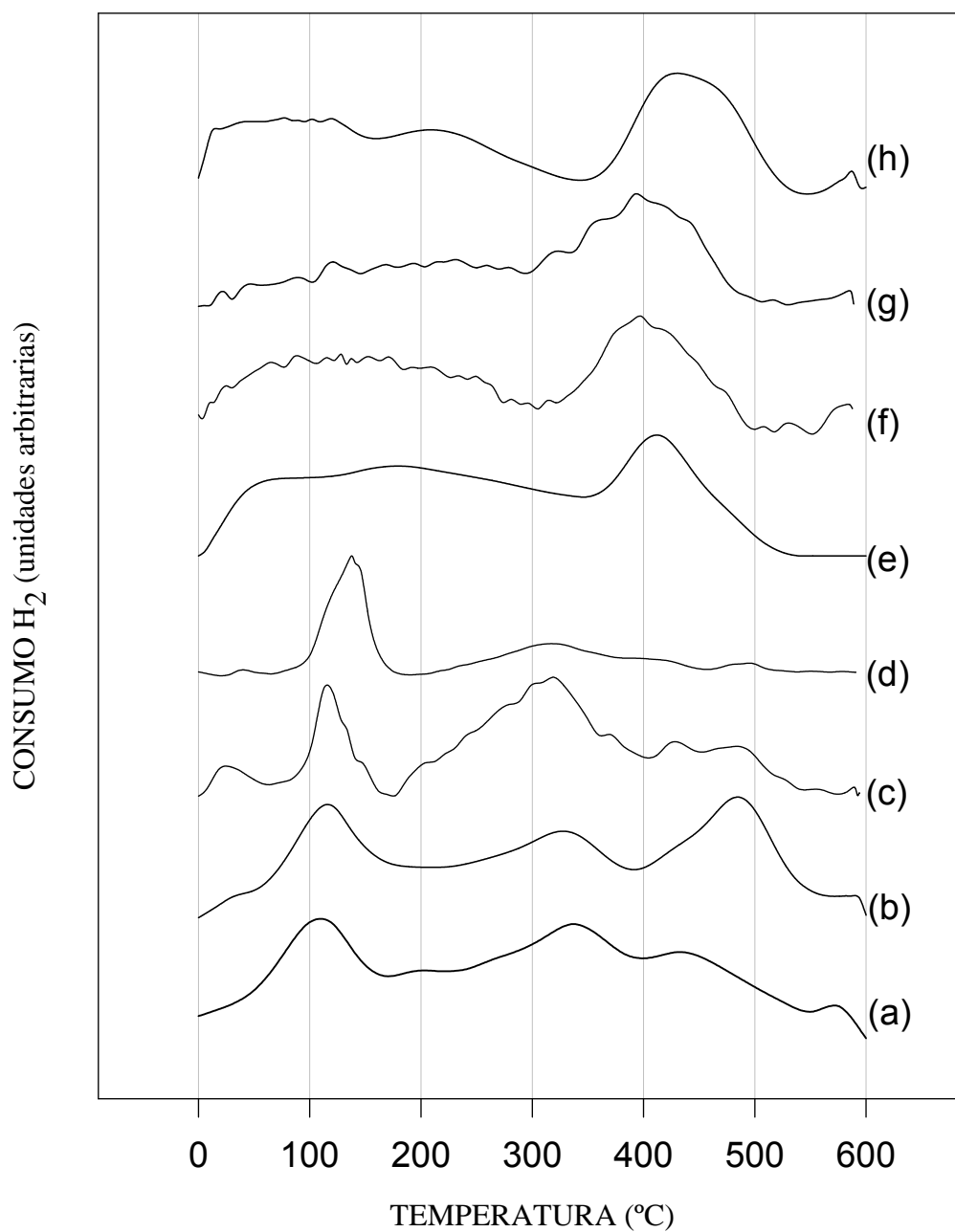
- (1) En la **figura V.2** se muestran los perfiles obtenidos con catalizadores de Pt soportado (1% en peso) sobre sílice–ortofosfato de aluminio (SF). Los catalizadores sometidos a calcinación previa (**figura V.2.d, e y f**) muestran perfiles muy similares, con una banda principal de unos 100–200°C de ancho cuyo máximo se sitúa en o muy próximo a los 400°C, independientemente del precursor utilizado. Esto hace suponer que, para las tres disoluciones precursoras utilizadas, el tratamiento de calcinación conduce a un mismo compuesto de Pt que interacciona de similar forma con el soporte. En el caso de no haber realizado una calcinación previa, se hacen patentes ciertas diferencias: así, el catalizador impregnado con hexacloroplatínico en agua (**figura V.2.a**) presenta dos bandas de reducción principales, una más aguda con máximo en los 120-130°C, y otra más ancha, que representa un mayor porcentaje del contenido metálico, centrada sobre los 320°C; los catalizadores preparados a partir de complejos amoniacales de Pt (**figura V.2.b, c**) muestran una banda principal aguda, a 110° C en presencia del anión cloruro, y a 130°C en el caso de que el anión sea nitrato. De estos resultados se puede inferir que, al impregnar SF con  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  en medio acuoso, permanece sobre la superficie del soporte la misma especie precursora de Pt, en cuya temperatura de reducción parece influir ligeramente el contraión presente en la sal precursora; no obstante el catalizador preparado con ácido hexacloroplatínico muestra también una banda sobre los 120°C, que podría atribuirse a la misma especie comentada. Dado que el estado de oxidación del Pt en el compuesto precursor de partida del Pt es diferente (4+, y 2+), es conveniente la aplicación de otras técnicas para determinar la naturaleza de las especies presentes en la superficie del soporte. En catalizadores de Pt preparados con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se ha encontrado que las especies presentes sobre el soporte son función del pH de la disolución de impregnación, encontrándose que  $\text{PtCl}_6^{2-}$  es dominante en soluciones con pH inferior a 6, mientras que a pH próximo a 7 existen diversos complejos<sup>132</sup>. Tras secado a 150°C, el precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{TiO}_2$ , da lugar a la especie  $\text{PtCl}_4$ <sup>133</sup>. Asimismo, se ha hallado que cuando el precursor metálico es un cloruro de Pt, en el proceso de adsorción durante la impregnación hay una única esfera de hidratación, mientras que los compuestos catiónicos tetramina de Pt parecen retener hasta 2 esferas<sup>132</sup>.

## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR

La presencia en el TPR del catalizador Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF de dos bandas principales coincide con los resultados obtenidos al impregnar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub><sup>134</sup>, que se han justificado por la existencia de dos especies precursoras cuya interacción con el soporte es diferente: una especie, la que se reduce antes, que forma una fase tridimensional en la que las partículas de Pt se reparten sobre la superficie a modo de islotes, en los que sólo una minoría de los átomos metálicos está directamente en contacto con el soporte, por lo que es precisa una menor inversión energética para la reducción; y una segunda especie, que se reduce a mayor temperatura (máximo a 320°C), evidenciando una mayor interacción precursor – soporte, resultado coherente con la presencia del precursor sobre la superficie en agregados o estructuras bidimensionales. Estudios sobre catalizadores de Pt realizados mediante TPR y RMN<sup>131</sup>, concluyen que cada banda TPR corresponde a la reducción completa de Pt<sup>4+</sup> a Pt<sup>0</sup>, i.e., que quedaría descartada la posibilidad de que la reducción completa se diera en dos pasos, correspondiendo la primera banda a la reducción parcial de Pt<sup>4+</sup> a Pt<sup>2+</sup>, y la segunda al proceso Pt<sup>2+</sup> a Pt<sup>0</sup>.

- (2) El efecto que sobre el perfil TPR ejerce el contenido de Pt, en los catalizadores preparados por impregnación acuosa con ácido hexacloroplatinico del soporte SF, se puede observar en la **figura V.3**. Los registros obtenidos para los catalizadores sin calcinación previa se modifican al aumentar el porcentaje de metal en el intervalo 0.25-2% de Pt (**figuras V.3.a, b, c, d**), observándose como al aumentar el contenido metálico cobra peso la banda aguda en 125-150°C. Con porcentajes inferiores al 1% se aprecian al menos tres bandas de reducción, con una banda principal ancha centrada en 300-350°C, que persiste de forma tenue en el sistema con un 2% de metal. Este comportamiento, coherente con resultados previos<sup>51</sup>, puede asimilarse al ya citado del Pt sobre alúmina, de forma que la adición de metal supone, fundamentalmente, un incremento del tamaño de los islotes tridimensionales cuya interacción con el soporte es más débil.

En el caso de someterse a un tratamiento de calcinación previo, los registros TPR cambian (**figura V.3.e, d, e, f**), habiéndose obtenido en todos los casos perfiles muy similares, con una banda principal entre los 400-450°C.

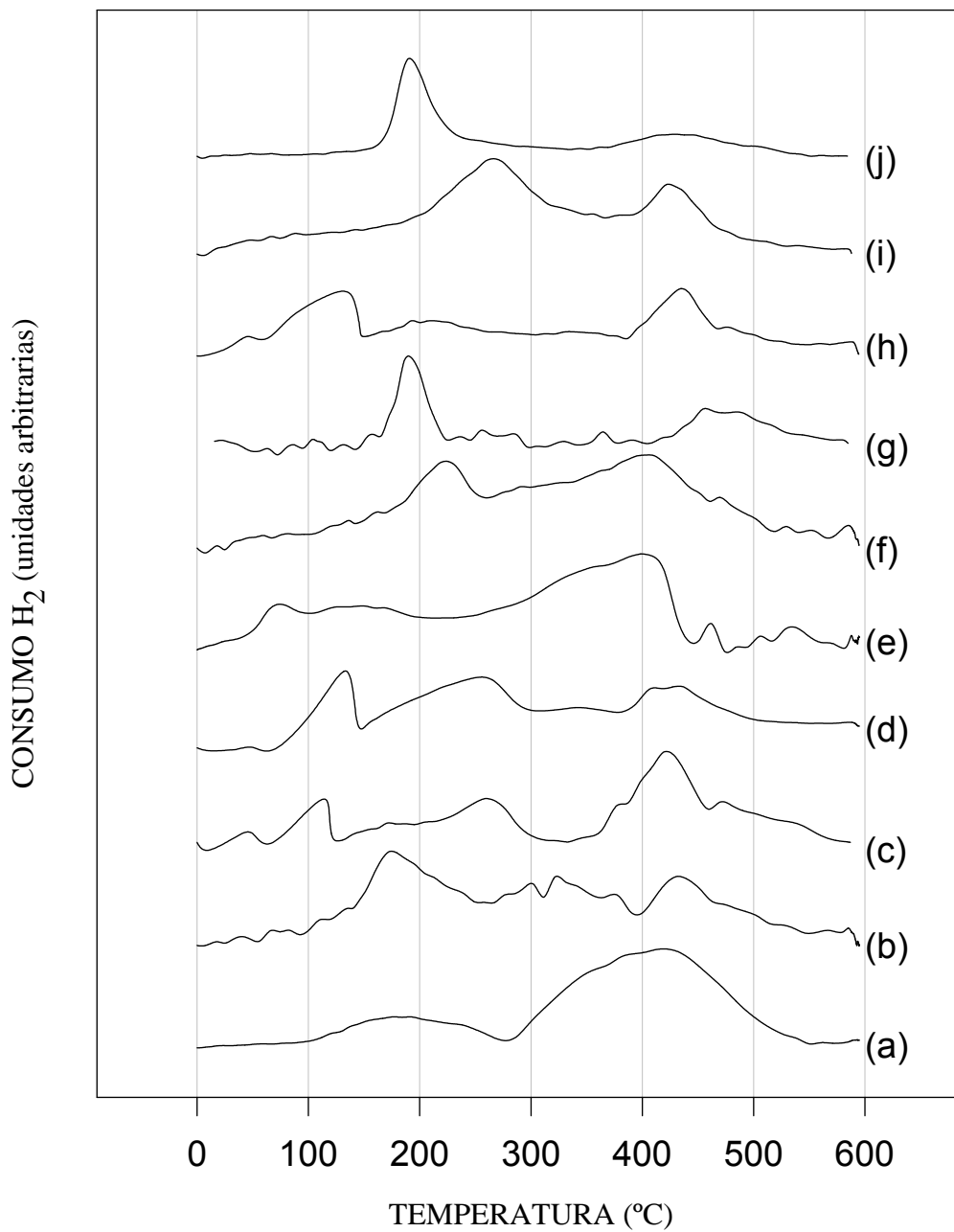


**Figura V.3:** Perfiles TPR de Pt/SF con diferente contenido metálico:

(a) 0.25 % Pt, (b) 0.50 % Pt, (c) 1 % Pt, (d) 2 % Pt, (e) 0.25 % Pt calcinado, (f) 0.50 % Pt calcinado, (g) 1 % Pt calcinado, (h) 2 % Pt calcinado.



## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR



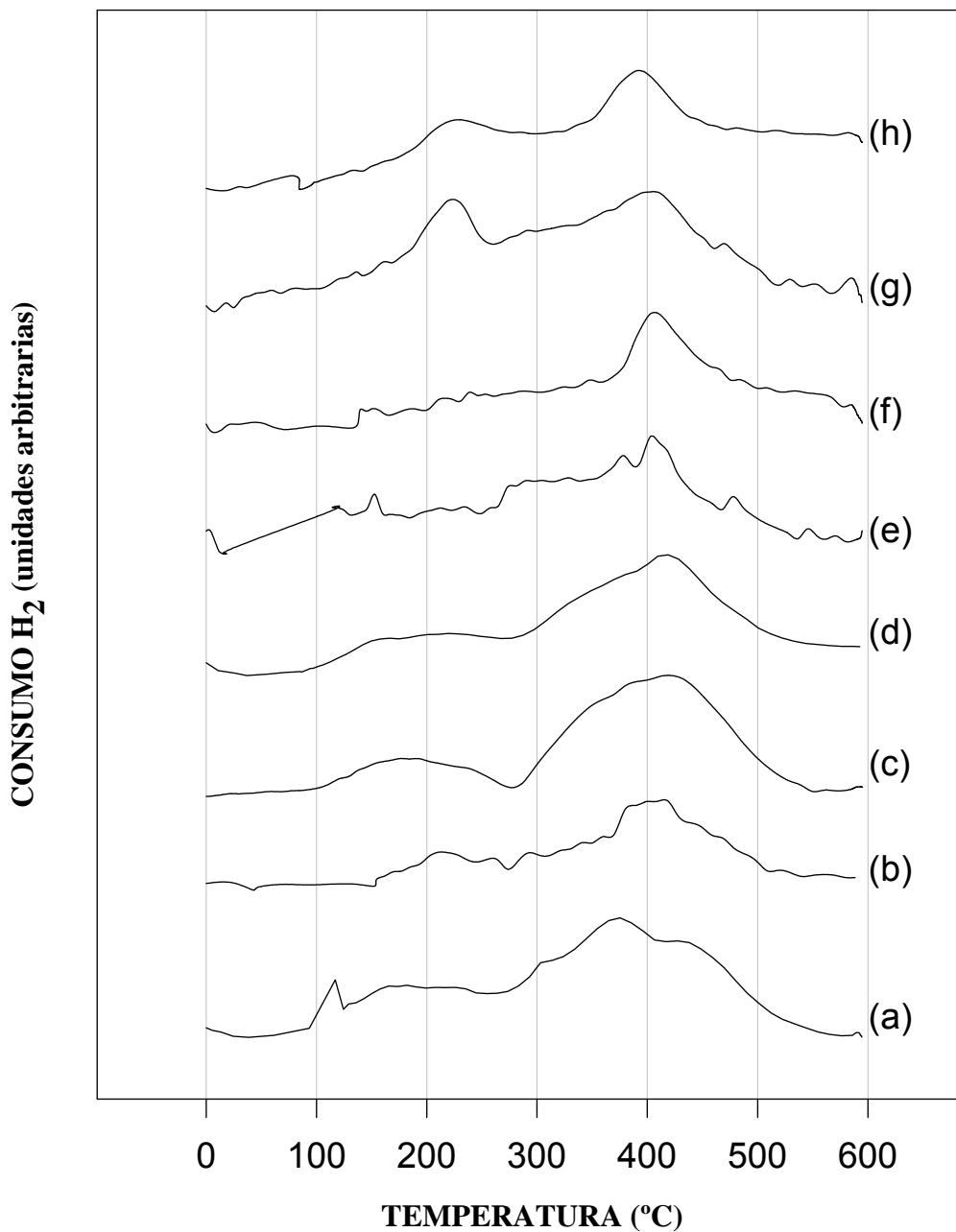
**Figura V.4:** Perfiles TPR de  $Pt_1(X)/Mw$  con diferente precursor metálico:

(a) Aa, (b) Hq, (c) Cq, (d) Nq, (e) Ha, (f) Aa, calcinado, (g) Hq, calcinado, (h) Cq, calcinado, (i) Nq, calcinado, (j) Ha, calcinado.

- (3) En la **figura V.4** se muestra la influencia del precursor metálico sobre los perfiles TPR obtenidos para catalizadores de Pt soportado (1% en peso) sobre MgO. El catalizador impregnado en acetona con acetilacetato de Pt (**figura V.4.a**) muestra una gran banda muy ancha (unos 200°C) con máximo en los 420°C, y una banda de menor área, también muy ancha, con máximo en los 180°C. Este perfil muestra cierta similitud con el del otro catalizador preparado usando acetona como disolvente, con el ácido hexacloroplatínico como precursor del Pt (**figura V.4.e**), aunque en este caso ambas bandas tienen su máximo a menor temperatura. El efecto del disolvente es notorio al comparar este último perfil con el mostrado en la **figura V.4.b**, donde el precursor es el mismo, pero se ha utilizado agua como disolvente: en este TPR aparecen tres bandas principales, centradas en 180, 330 y 440°C. Las dos sales amoniacales de Pt conducen a perfiles muy similares (**figura V.4.c y d**), con tres bandas, la primera entre 110-130°C, la segunda en los 260°C, y una tercera en 430°C. Hay que destacar también el hecho de que los sólidos impregnados en disolución acuosa muestran en todo caso tres bandas, frente a los preparados en disolución de acetona, que presentan sólo dos.

El tratamiento de calcinación previa modifica notablemente los perfiles TPR. Así, el sólido Pt<sub>1</sub>(Aa)/Mw (**figura V.4.f**) presenta dos bandas de parecida magnitud, con máximos en 140° y 440°C, más estrechas que las obtenidas sobre este sólido sin calcinar. Este registro posee gran similitud con el sólido Pt<sub>1</sub>(Nq)/Mw (**figura V.4.i**). Se ha comentado anteriormente que, en los sólidos no calcinados, existe diferencia entre los perfiles de los preparados con disolvente agua o acetona; la calcinación previa elimina esta diferencia, de forma que el perfil del Pt<sub>1</sub>(Ha)/Mw calcinado (**figura V.4.j**) tiene una banda aguda en 190°C y otra muy achatada entre los 380 y los 480°C, de forma parecida al Pt<sub>1</sub>(Hq)/Mw (**figura V.4.g**), que se diferencia únicamente en que la segunda banda es de mayor importancia y está desplazada a mayor temperatura. Los perfiles de los catalizadores preparados con precursores amoniacales de Pt no son tan semejantes ahora, y mientras que Pt<sub>1</sub>(Cq)/Mw (**figura V.4.h**) mantiene tres bandas de reducción, Pt<sub>1</sub>(Nq)/Mw (**figura V.4.i**) presenta sólo dos bandas.

## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR

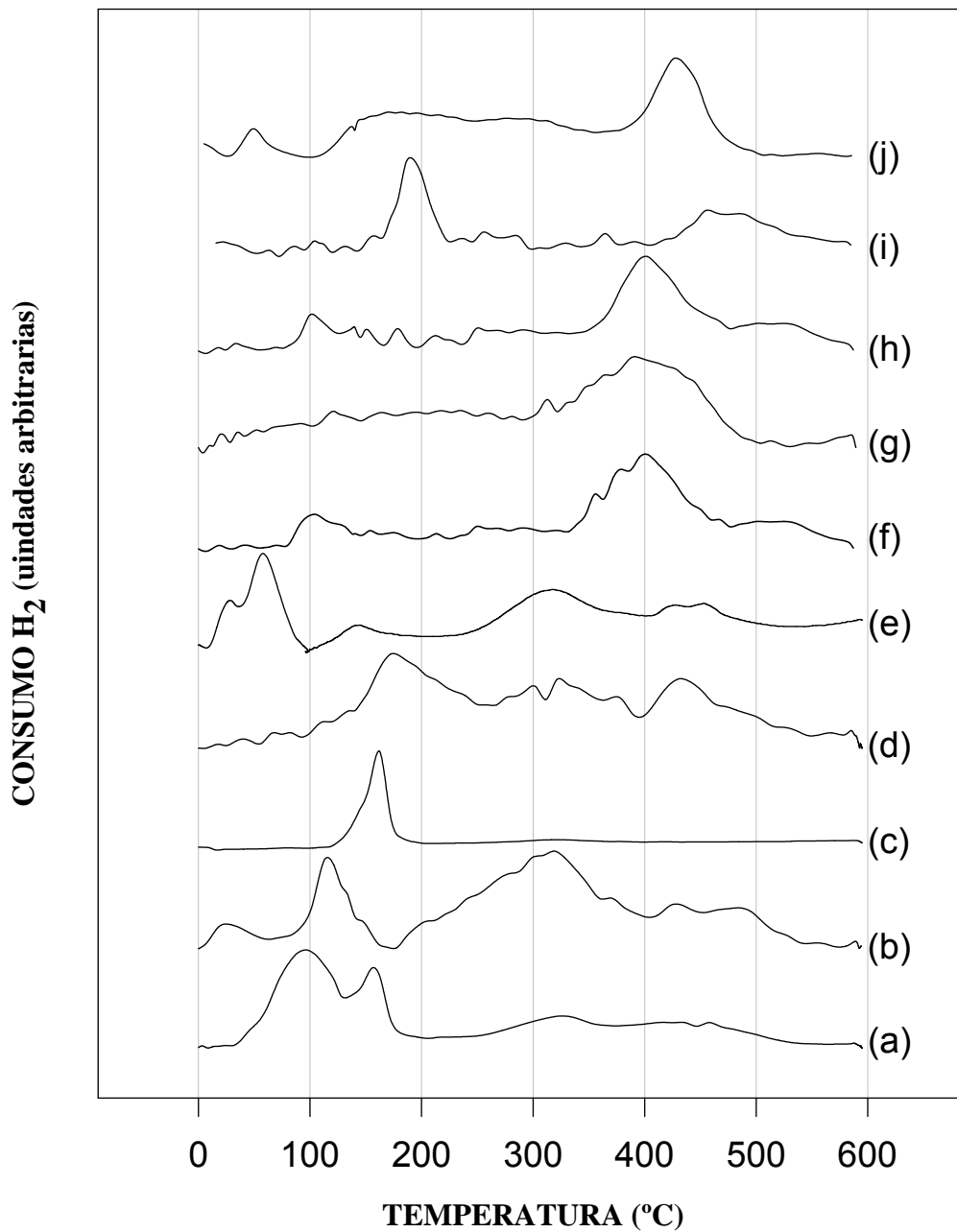


**Figura V.5:** Perfiles TPR de Pt/Mw con diferente contenido metálico:

(a) 0.25 % Pt, (b) 0.50 % Pt, (c) 1 % Pt, (d) 2 % Pt, (e) 0.25% Pt, calcinado, (f) 0.50%, Pt calcinado, (g) 1%, Pt calcinado, (h) 2%, Pt calcinado.

- (4) El efecto de la variación del contenido en Pt sobre los perfiles TPR de catalizadores preparados por impregnación en disolución de acetona con acetilacetato de Pt, se puede observar en la **figura V.5**. El sistema con un 0.25% de metal presenta un pico agudo sobre los 125°C, un gran pico entre 275 y 500°C aproximadamente, y una leve meseta entre ambos. Los sistemas con mayor porcentaje de Pt son muy similares, si se exceptúa la ausencia del pico agudo sobre los 125°C. Si hay calcinación previa, se mantiene la presencia de un pico muy notable sobre los 400°C, mientras que la meseta a baja temperatura no es evidente más que a porcentajes del 1 y el 2% de metal.

## V. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TPR



**Figura V.6:** Perfiles TPR de  $Pt_1(Hq)/X$  con diferente soporte ( $X$ ):

(a) S, (b) SF, (c) F, (d) Mw, (e) Pt/A, (f) S, calcinado, (g) SF, calcinado, (h) F, calcinado, (i) M, calcinado, (j) Pt/A, calcinado.

- (5) Por último, con el fin de analizar la influencia del soporte, en la **figura V.6** se han agrupado los resultados obtenidos al realizar el TPR de diferentes catalizadores preparados por impregnación en medio acuoso con ácido hexacloroplatínico. Estudios de TPR previos muestran que la interacción Pt–soporte es función de este último<sup>135</sup>. Así parece que ocurre en los sólidos sin calcinación previa, destacando el hecho de que el perfil del Pt soportado sobre el soporte mixto SF (**figura V.6.b**) dista de ser el resultado de la mera combinación de los espectros de los soportes puros sílice (**figura V.6.a**) y ortofosfato de aluminio (**figura V.6.c**). El perfil sobre SiO<sub>2</sub> es coherente con resultados de otros autores, que obtienen un pico asimétrico con un máximo agudo a 127-137°C para un 0.76% de metal, con un catalizador preparado también por impregnación con hexacloroplatínico<sup>136</sup>

Asimismo, los registros TPR de los catalizadores Pt<sub>1</sub>(Hq)/MgO y Pt<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**figura V.6.d, e**) son totalmente diferentes, presentando este último una banda principal sobre los 60°C, y otra más aplanada y ancha en 320°C, que corresponderían a la reducción completa hasta Pt (0) de dos fases diferentes de Pt sobre la superficie del soporte<sup>133</sup>.

El tratamiento de calcinación conduce a perfiles TPR semejantes sobre los soportes S, F y el soporte mixto SF (**figura V.6.f, g, h**), con una banda principal, ancha, sobre los 400°C; así, parece que las especies precursoras pasan a ser las mismas. Un perfil similar a los anteriores se obtiene con Pt<sub>1</sub>/B–C (**figura V.6.j**), que presenta una banda principal a una temperatura algo más alta, 430°C. El caso que más difiere del resto es el del Pt<sub>1</sub>(Hq)/Mw-C (**figura V.6.i**), con una banda principal sobre los 190°C, y otra banda ancha por encima de los 400°C, de menor importancia que la que presenta el catalizador reducido directamente, que se desplaza hacia mayores temperaturas.



**VI**

**DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN METÁLICA  
MEDIANTE QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO**





### VI.1. INTRODUCCIÓN.

En el capítulo II, dedicado a la síntesis de los catalizadores, se indicaba que el objetivo básico de dispersar un componente activo metálico sobre un medio poroso no metálico, es alcanzar una relativamente alta área activa. Esta dispersión de la fase activa se define como la relación entre el número de átomos activos superficiales y el número total de átomos activos presentes en el catalizador, de manera que representa a la fracción de átomos del catalizador potencialmente accesibles a los reactivos, líquidos o gases.

Aunque la dispersión se define fácilmente, es casi imposible de medir con precisión: excepto cuando se determina mediante las técnicas de quimisorción que se describen a continuación, se suele estimar aplicando cálculos basados en el tamaño de partícula<sup>125</sup>. En catalizadores metálicos soportados (donde la fracción activa aparece en forma de partículas separadas distinguibles del soporte), partiendo de los supuestos de que a) las partículas tienen una morfología uniforme, y b) la totalidad de las partículas expuestas son activas, es posible deducir que existe una relación directa entre la dispersión y el tamaño de estas partículas<sup>51</sup>. Sería el caso de un catalizador monodisperso, en el que la fase activa la constituye un conjunto de partículas con un alto grado de homogeneidad en tamaño. Sin

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

embargo, en catalizadores metálicos reales lo habitual es encontrar una gran variedad de tamaños de partícula, por lo que se dice que son sistemas polidispersos.

La forma más directa de caracterizar un conjunto de partículas de un catalizador metálico polidisperso es la determinación del diámetro de un cierto número de partículas, que debe ser suficientemente grande como para ser representativo del total. La clasificación en varias clases de los diámetros medidos nos permitiría obtener una distribución del tamaño de partícula, es decir, una relación entre un diámetro dado y el número de partículas con ese cierto diámetro. Un análisis de este tipo, basado en medidas directas del diámetro de una serie de partículas, precisa la ayuda de una técnica como la microscopía electrónica.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, las medidas de dispersión poseen una gran importancia práctica. En efecto, la determinación de la dispersión metálica es un dato fundamental en el desarrollo de nuevos catalizadores metálicos soportados, en la investigación a escala de laboratorio, o en la evaluación de diversos procesos industriales como parámetro para el control de la calidad y reproducibilidad de un catalizador.

Entre las diferentes técnicas desarrolladas para la medida de la dispersión metálica, la más comúnmente empleada es la quimisorción selectiva de un gas apropiado sobre la superficie del componente activo. Otras técnicas habitualmente utilizadas están basadas en la difracción de rayos X (XRD, ya referida en el apartado IV.1), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y la microscopía electrónica. La elección de la técnica a emplear está condicionada por su disponibilidad y por las características del sistema objeto de estudio (tamaño medio de partícula, contenido metálico, tipo de soporte, etc.). No obstante, la experiencia muestra que el valor de dispersión determinado por adsorción de moléculas sonda parece el más útil, cuando se pretende evaluar su relación con la actividad catalítica: de esta forma se pueden discriminar los centros superficiales activos del resto, que no participan en el proceso por ser inaccesibles a los reactivos o no reunir los requisitos estructurales y/o electrónicos necesarios. En todo caso, siempre es aconsejable la comparación de los resultados obtenidos con diferentes técnicas, ya que puede resultar beneficioso para la identificación de fenómenos como la adsorción irreversible del compuesto usado como sonda o el envenenamiento de la fase activa.

Al aplicar en la práctica la técnica de quimisorción selectiva de gases, tanto el método usado (volumétrico, pulsos...) como las condiciones de presión y temperatura ideales para llevar a cabo los ensayos, se escogen de forma que:

- (a) no haya adsorción física del gas sonda ni sobre el metal ni sobre el soporte; y
- (b) el gas sonda sólo se consuma en la quimisorción sobre el metal, sin que se den fenómenos adicionales tales como la formación de compuestos gas/metal, o la interacción fuerte metal - soporte (*strong metal-support interaction*, SMSI).

Experimentalmente se han empleado diversos gases como sonda, siendo H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y CO los más usados. En la elección del compuesto se ha de tener en cuenta que la mayoría de los gases no son específicos para un único metal. La consecuencia es que, mientras que para catalizadores monometálicos soportados la quimisorción selectiva de gases es el método de medida de la dispersión metálica más aplicado, en el caso de catalizadores bimetálicos, o con dos o más componentes que presenten una disposición semejante para la adsorción química de determinados gases, esta técnica se hace inaplicable<sup>137</sup>.

En nuestra memoria se ha utilizado la quimisorción de hidrógeno, que puede considerarse un clásico en la determinación de la dispersión de Pt. Entre las ventajas que se atribuyen a su empleo, sobresale el que se trate de una quimisorción relativamente simple, con ausencia de interferencias debidas a fisisorción o a adsorción sobre los soportes. En su contra, ha de tenerse presente que puede conducir a conclusiones erróneas en la determinación de la dispersión debido a la absorción y formación de hidruros, a su sensibilidad frente a las impurezas, a la presencia de hidrógeno residual sobre el metal debido a limpieza incompletas después de la reducción, o al fenómeno de *spillover* (fenómeno que consiste en la formación de especie/s activa/s sobre una fase superficial del catalizador y su migración a otras fases de esa superficie donde se forman en las mismas condiciones<sup>138-140</sup>), que supone un consumo adicional de H<sub>2</sub> asociado al desplazamiento del mismo desde el metal hasta el soporte.

Aún así, la quimisorción de hidrógeno se considera una técnica fiable para establecer comparaciones entre la dispersión metálica de un metal en diferentes catalizadores de una forma relativa; sin embargo cuando es necesario calcular el área superficial metálica de forma absoluta —lo que permite, por ejemplo, expresar en términos absolutos una velocidad de reacción— se requiere un conocimiento preciso de la estequiometría de adsorción hidrógeno /

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

metal accesible en superficie. En el caso del Pt se ha usado muy frecuentemente la quimisorción de hidrógeno para este fin, habiendo quedado bien establecido en un buen número de estudios una estequiometría de adsorción  $H/Pt_S \approx 1$  para un amplio intervalo de dispersiones<sup>141-143</sup>. Sin embargo, se han detectado desviaciones de este comportamiento en catalizadores muy dispersos, con valores de  $H/Pt_S > 1$ <sup>144</sup>. Así, por ejemplo, se han encontrado estequiometrías  $H/Pt_S$  de 1.25 en catalizadores de  $Pt/Al_2O_3$ <sup>145</sup>, 1.75 en catalizadores  $Pt/SiO_2$ <sup>146</sup>, 2 en catalizadores  $Pt/zeolita$ <sup>147</sup> e incluso 2.5 en catalizadores  $Pt/TiO_2$ <sup>148</sup>, 6.8 sobre  $Pt/SiO_2$  ó 64 sobre  $Pt/Al_2O_3$ <sup>138</sup>. También se han encontrado ejemplos similares en otros metales, como Rh e Ir, cuando el metal se encuentra muy disperso<sup>149</sup>. Se han propuesto varias explicaciones para las estequiometrías de adsorción mayores que la unidad:

- (a) determinación de la dispersión a partir de hidrógeno reversible e irreversiblemente quimisorbido, aunque en ciertos casos se considera sólo a este último importante para la medida de la dispersión<sup>150</sup>;
- (b) *spillover* de hidrógeno al soporte<sup>148, 151-152</sup>;
- (c) alta estequiometría de adsorción  $H/Ms$  sobre átomos situados en esquinas y aristas<sup>153</sup>, siendo este factor especialmente importante en el caso de partículas pequeñas<sup>154</sup>, en las que gran parte de los átomos se encuentran en estas localizaciones;
- (d) ubicación de parte del hidrógeno bajo la superficie de las partículas metálicas<sup>155</sup>.

Aun cuando en el caso del Pt algunos de estos factores puedan ser descartados (exclusión del hidrógeno reversiblemente adsorbido, escasa o nula solubilidad del hidrógeno en el Pt e influencia del *spillover*), sí es posible que, especialmente en el caso de partículas metálicas muy pequeñas, la estequiometría  $H/Pt_S$  presente una incertidumbre que impida la determinación exacta de la dispersión y tamaño de partícula metálica con esta técnica<sup>149</sup>.

En la práctica, y siempre con fines comparativos, está ampliamente asumida una estequiometría de adsorción  $H/Ms = 1$ , tanto en el caso del platino como en el de otros metales.

Antes de realizar la medida de quimisorción, la receta más usual contempla la activación *in situ* del sistema objeto de estudio, para lo que se somete a reducción a elevada

temperatura, siendo preceptivo a continuación un proceso de limpieza de la superficie metálica. El tratamiento de limpieza está determinado por la naturaleza de metal y soporte, el contenido metálico y su distribución, y la presencia tanto de posibles contaminantes como de  $H_2$  adsorbido proveniente de la etapa de reducción. Así por ejemplo, mientras que catalizadores de reformado  $Pt/Al_2O_3$  son sometidos a procesos de reducción seguidos de limpieza a  $500^\circ C$ , otros de Ag soportada o de Pd sobre carbón exigen unas condiciones de pretratamiento más suaves, en prevención de que la dispersión original se vea afectada por la sinterización del metal.

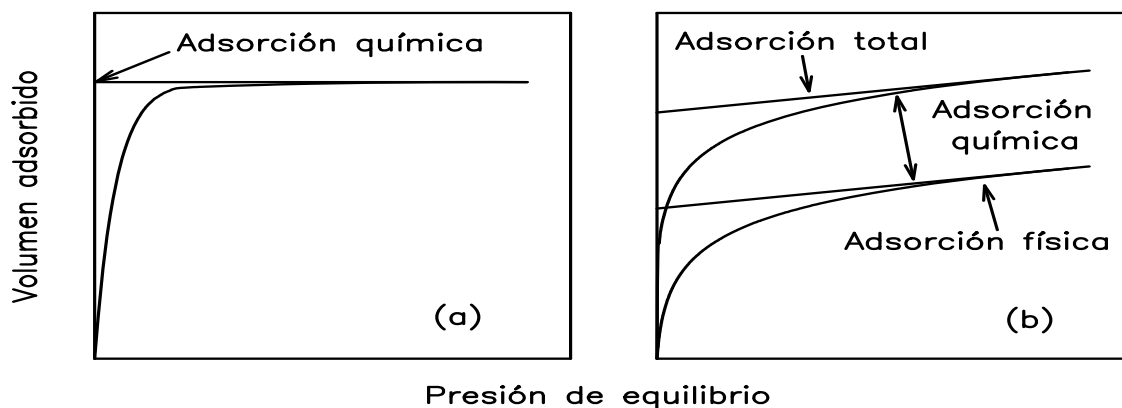
Como parte de la fase experimental de este trabajo, se ha determinado la dispersión metálica del Pt sobre los catalizadores soportados objeto de estudio mediante quimisorción selectiva de hidrógeno, empleando los métodos de pulsos, doble isoterma, y valoración  $H_2-O_2$ , cuyos fundamentos se describen a continuación.

### **VI.1.A. MÉTODOS EMPLEADOS PARA DETERMINAR LA DISPERSIÓN POR QUIMISORCIÓN SELECTIVA DE GASES.**

#### **VI.1.A.1. Método volumétrico.**

El primer empleo de este método data de la década de los 40. Se trata del más antiguo de los métodos empleados en la medida de la quimisorción y es el más utilizado aún hoy. Básicamente consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido sobre la muestra a partir de la variación de la presión de equilibrio de dicho gas en un volumen conocido<sup>156-157</sup>. Realizados los pasos previos de preparación de la muestra, y una vez se estabiliza la temperatura de la misma, una cantidad conocida de gas adsorbato se introduce en el sistema. Una vez alcanzado el equilibrio, conocidas la presión y volumen muerto del sistema, se puede calcular la cantidad de gas que permanece sin adsorber. La diferencia entre el volumen inicial de gas y el que permanece libre nos da la extensión de la adsorción. Este proceso se repite, incrementando la presión del adsorbato en la muestra mientras se mantiene el catalizador a una temperatura constante, hasta que se completa la porción deseada de la isoterma de adsorción. Si se obtiene una isoterma tipo Langmuir (**figura VI.1.a**) es fácil calcular la cantidad de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie metálica, por extrapolación de la isoterma a presión cero.

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA



**Figura. VI.1**

*Medida de quimisorción mediante el método volumétrico: (a) extrapolación a presión cero de una isoterma tipo Langmuir; (b) determinación de la quimisorción mediante isoterma doble.*

Sin embargo, este método raras veces es tan fácilmente aplicable, debido principalmente a los siguientes inconvenientes:

- (a) la isoterma no muestra una parte lineal tan claramente horizontal como aparece en la **figura VI.1.a**;
- (b) existe cierta fracción de adsorbato que experimenta adsorción física sobre soporte, precursores u otros componentes del catalizador, contribuyendo al valor de adsorción total calculado.

Para obviar estas dificultades se puede recurrir al método ideado por Emmet y Brunauer<sup>158</sup>, que consiste en la determinación de la isoterma de adsorción total (quimisorción más fisisorción), evacuar a continuación el gas fisisorbido, y determinar de nuevo la isoterma de adsorción, en la que ya sólo se produce adsorción física, en las mismas condiciones experimentales. La diferencia entre ambas isotermas nos da la extensión de la adsorción química (**figura VI.1.b**).

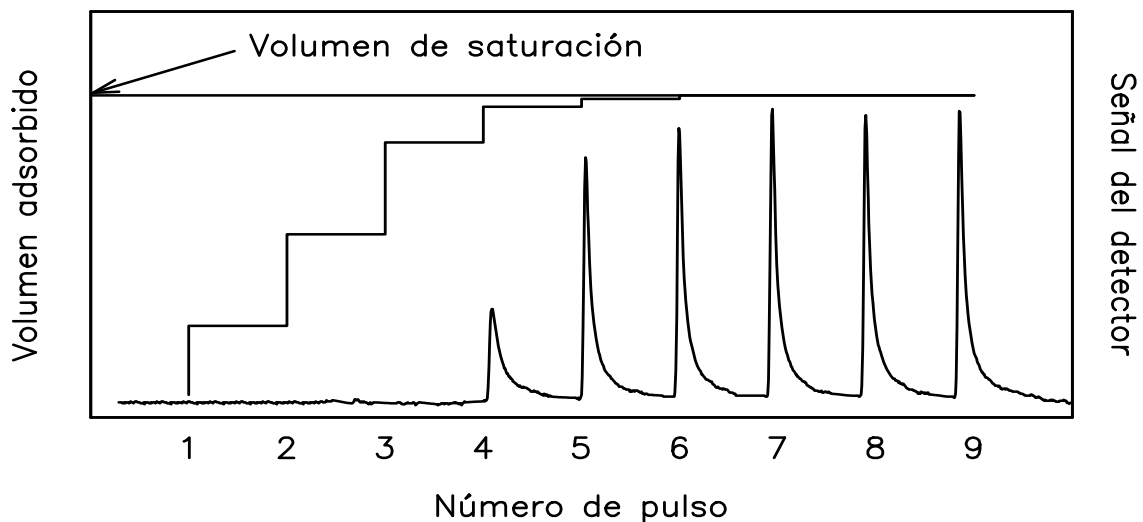
La principal ventaja del método volumétrico es la posibilidad de combinarlo con otros procedimientos de estudio de la adsorción.

### **VI.1.A.2. Método de pulsos.**

Consiste en la inyección de una cantidad precisa de gas (mezcla conocida de adsorbato y otro gas de carácter inerte) en una corriente de gas inerte que pasa a través del catalizador, previamente reducido y con su superficie limpia. Las primeras referencias al mismo se deben

a Freel<sup>159-160</sup> y a Menon et ál.<sup>161</sup>. El volumen de pulso se escoge para que la saturación de la superficie metálica del catalizador no se produzca hasta la inyección de varios pulsos. El gas no adsorbido se registrará en el detector de conductividad térmica como un pico, siendo el área del mismo proporcional al volumen de gas. Cuando varios pulsos consecutivos dan lugar a picos con área constante se considera que el catalizador está saturado (**figura VI.2**), siendo entonces posible determinar la cantidad de gas quimisorbido por el catalizador sobre el área metálica expuesta, suponiendo que forma una monocapa sobre esta.

La poca extensión en que se producen fenómenos de adsorción física sobre el soporte o de absorción sobre el metal, así como la rapidez y sencillez de la medida, son las principales ventajas de este método frente a los métodos estáticos.



**Figura VI.2**

*Método de pulsos: registro típico de un ensayo de quimisorción.*

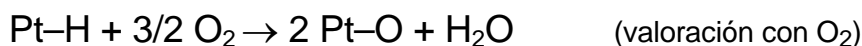
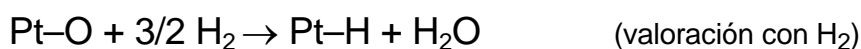
La principal desventaja del método consiste en que, realmente, la fortaleza de la interacción adsorbato - metal varía en un cierto intervalo, por lo que puede ocurrir que la fracción de gas débilmente quimisorbida (quimisorción reversible) no sea retenida sobre el catalizador, obteniéndose bajos consumos de gas. Este proceso de adsorción reversible puede detectarse usando un gas inerte que fluya a través de la muestra, por ejemplo He, y otro diferente, como Ar, en la mezcla con el gas adsorbato. Si existe adsorción reversible, el gas prueba se retrasará con respecto al inerte, con lo que cada pulso dará lugar a dos picos.



## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

### VI.1.A.3. Método de valoración H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.

Este método de valoración superficial desarrollado por Benson y Boudart<sup>162</sup> para la medida de la dispersión metálica de catalizadores de Pt, es aplicable tanto en los métodos dinámicos como estáticos ya descritos. Se basa en la quimisorción de H<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> sobre la fracción metálica expuesta, y la posterior valoración del gas quimisorbido mediante la reacción de éste con otro gas, que sería H<sub>2</sub>, si el gas quimisorbido es O<sub>2</sub>, u O<sub>2</sub>, si el gas quimisorbido es H<sub>2</sub>. La secuencia de reacciones que tiene lugar a temperatura ambiente sería la siguiente:



La estequiometría de las reacciones de valoración permite aumentar la sensibilidad de la detección. El caso más favorable es la valoración con H<sub>2</sub> del O<sub>2</sub> quimisorbido sobre el metal, pues se consume tres veces más H<sub>2</sub> que en el caso de la quimisorción directa del mismo gas. No obstante, han de tenerse en cuenta los inconvenientes de emplear O<sub>2</sub> como sonda: la posibilidad de fisiorción a bajas temperaturas o de oxidación a temperaturas por encima de la ambiente. Además, aunque es admisible una estequiometría de adsorción O/Pt<sub>s</sub>=1, los resultados experimentales muestran que esta oscila entre 0.5 y 1 en función del tamaño de partícula<sup>163</sup>.

Una segunda ventaja que presenta este método es que se minimiza la interferencia derivada de una posible adsorción de H<sub>2</sub> sobre el soporte. Por otra parte, el agua formada en las valoraciones no interfiere en la medida, ya que puede ser retenida por el soporte (ocurre por ejemplo con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o con una trampa de frío cuando el soporte no tenga capacidad de retención de agua (por ejemplo el TiO<sub>2</sub>).

La exactitud de la medida puede verse afectada por procesos secundarios que tengan lugar durante un prolongado pretratamiento del catalizador con hidrógeno<sup>159-160</sup>. En catalizadores de platino soportado sobre alúmina, se ha observado que esto puede producir una reducción parcial del soporte en las inmediaciones del metal, por lo que parte del oxígeno consumido supuestamente en la quimisorción, se emplearía en la oxidación de esta alúmina reducida. Otra posible fuente de errores derivada de un pretratamiento prolongado es la

transformación de parte del soporte. Así, en sistemas Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha obtenido alúmina deficiente en oxígeno, a la cual los cristales de platino quedarían fuertemente enlazados, lo que conduce a un mayor consumo de oxígeno durante la primera etapa de la valoración. Además, si este proceso tiene lugar, es posible que los enlaces químicos entre el metal y el soporte actúen como puentes que facilitarían el *spillover* de hidrógeno<sup>164</sup>, lo que introduciría una nueva distorsión en la medida.

## VI.2. EXPERIMENTAL.

La dispersión metálica de los catalizadores de Pt soportados objeto de estudio ha sido obtenida con la técnica de quimisorción selectiva de gases, empleando tres métodos diferentes: dinámico de pulsos, volumétrico de isoterma doble, y volumétrico de valoración H<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>, basados en los principios descritos en el anterior apartado. Cualquiera que fuera el método, antes de realizar las medidas, los catalizadores se activaban *in situ* siguiendo el procedimiento descrito en el apartado II.2.C. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente: el intervalo -73/27°C es el mejor para separar quimisorción de adsorción física de H<sub>2</sub><sup>165</sup>.

### VI.2.A. MÉTODO DINÁMICO DE PULSOS.

Las experiencias se han realizado en un aparato *Micromeritics TPD/TPR 2900 analyzer* equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), siguiendo las recomendaciones del fabricante. Un esquema simplificado del dispositivo experimental utilizado se muestra en la **figura V.I**. Se emplearon cantidades de sólido entre 50 y 200 mg, que se introducían en un portamuestras constituido por un tubo de cuarzo en forma de U. La temperatura de la muestra era conocida en todo momento gracias a un termopar con sonda tipo K, introducido en el lecho del catalizador. Previamente a cada ensayo, y con el fin de eliminar los restos de gas que pudieran quedar adsorbidos sobre la muestra, ésta era sometida a un tratamiento en flujo de gas Ar a temperatura idéntica a la de reducción, durante 20-30 minutos; posteriormente, y con el mismo flujo de Ar, se llevaba la temperatura hasta el valor en que se realizaba el análisis. Una vez estabilizada la temperatura, se administraban pulsos de H<sub>2</sub> diluido en Ar (al 10%) hasta saturación. El volumen de pulso

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

(100 - 200  $\mu\text{L}$ ) y el peso de catalizador empleados han permitido que la muestra adsorba varios pulsos completos antes de que se produzca la saturación. La cantidad de hidrógeno quimisorbido se determinó a partir de una recta de calibrado obtenida relacionando el área de los pulsos con el volumen de gas inyectado. La incertidumbre en las medidas es inferior en todos los casos a  $\pm 0.05$ .

### VI.2.B. MÉTODO VOLUMÉTRICO MEDIANTE ISOTERMA DOBLE.

Las experiencias se han realizado en un aparato *Micromeritics ASAP 2010 analyzer*, siguiendo las recomendaciones del fabricante. Un peso de muestra entre 100 y 300 mg se introducía en un portamuestras constituido por un tubo de cuarzo en forma de U. Un termopar con sonda tipo K, introducido en el lecho del catalizador, permitía conocer permanentemente la temperatura de la muestra. Previamente a cada ensayo, y con el fin de eliminar los restos de hidrógeno que pudieran quedar adsorbidos sobre la muestra, se hacía pasar por esta un flujo de gas Ar (50 mL/min) a temperatura idéntica a la de reducción, durante 20/30 minutos; posteriormente, y con el mismo flujo de Ar, la temperatura se llevaba hasta el valor de análisis. Tras estabilizarse la temperatura, el analizador determinaba el volumen libre en el portamuestras, y tras asegurar que la muestra estaba sometida a vacío, se obtenía una primera isoterma por administración sucesiva de volúmenes conocidos de  $\text{H}_2$  ( $0.010 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ) y medida del volumen adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, hasta alcanzarse presión atmosférica. Finalizado este paso, la muestra era sometida a vacío durante 1 hora, a la misma temperatura, obteniéndose a continuación la segunda isoterma por el mismo procedimiento descrito para la primera. En todos los casos ensayados se obtuvieron isotermas de tipo Langmuir, por lo que la cantidad de hidrógeno quimisorbido se determinó por diferencia entre los volúmenes de  $\text{H}_2$  obtenidos para la primera y segunda isoterma por extrapolación hasta presión cero. La incertidumbre en las medidas es inferior en todos los casos a  $\pm 0.05$ .

### VI.2.C. MÉTODO VOLUMÉTRICO DE VALORACIÓN $\text{H}_2\text{-O}_2$ .

Las experiencias se han realizado en el mismo aparato *Micromeritics ASAP 2010 analyzer* que el método de la doble isoterma descrito en el apartado anterior, empleando las mismas condiciones iniciales, incluido el tratamiento con Ar a temperatura previo a cada

ensayo, y siguiendo las recomendaciones del fabricante. Con la temperatura estabilizada en el valor escogido para el ensayo, y tras determinar el volumen libre en el portamuestras, se hacía pasar por la muestra un flujo de O<sub>2</sub> (50 mL/min) durante 60 minutos. A continuación, tras someter la muestra a vacío 30 minutos, a fin de eliminar el oxígeno no quimisorbido, se obtenía una isoterma por administración sucesiva de volúmenes conocidos de H<sub>2</sub> (0.010 cm<sup>3</sup> STP/g) y determinación del volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, hasta alcanzarse presión atmosférica. Se obtuvieron isotermas de tipo Langmuir en todos los casos ensayados, habiéndose determinado la cantidad de hidrógeno quimisorbido por extrapolación hasta presión cero de la zona recta de la isoterma. La relación molar H/Pt se determinó a partir del peso teórico de metal en la muestra y el hidrógeno consumido en la valoración del oxígeno quimisorbido sobre platino. La incertidumbre en las medidas es inferior en todos los casos a ±0.03.

### **VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

Se han realizado, con carácter previo, experiencias en blanco y con los soportes utilizados para la deposición de Pt, no habiéndose observado adsorción de hidrógeno en ningún caso, en las condiciones de trabajo ensayadas. En las tablas de resultados que se presentan a continuación, se indican los valores de la relación molar H/Pt, calculados según se ha expuesto en el apartado VI.2.

#### **VI.3.A. PLATINO SOPORTADO SOBRE SiO<sub>2</sub> Y/O AIPO<sub>4</sub>.**

En la **tabla VI.1** se han incluido los resultados obtenidos con los catalizadores de Pt soportado sobre sílice, ortofosfato de aluminio y el sistema mixto sílice/ortofosfato de aluminio.

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

**Tabla VI.1.** Relación molar H/Pt obtenida por los tres métodos ensayados. En los resultados para la doble isoterma se ha incluido el cálculo de H/Pt usando sólo la primera isoterma

Catalizador		Método		
		Pulsos	Doble isoterma	Valoración H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>
Pt <sub>1</sub> (Hq)/S	R	<b>0.55</b>	1.10 / <b>0.40</b>	<b>0.80</b>
	C/R	<b>0.16</b>	0.13 / <b>0.06</b>	<b>0.08</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq)/F	R	<b>0.80</b>	1.50 / <b>0.20</b>	<b>0.60</b>
	C/R	<b>0.78</b>	0.08 / <b>0.06</b>	<b>0.16</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq)/SF	R	<b>0.87</b>	0.74 / <b>0.32</b>	<b>0.32</b>
	C/R	<b>0.30</b>	0.26 / <b>0.04</b>	<b>0.10</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq)/SF	R	<b>0.41</b>	0.96 / <b>0.39</b>	<b>0.45</b>
	C/R	<b>0.36</b>	0.90 / <b>0.37</b>	<b>0.66</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq)/SF	R	<b>0.97</b>	0.61 / <b>0.23</b>	<b>0.41</b>
	C/R	<b>0.29</b>	0.74 / <b>0.08</b>	<b>0.24</b>
Pt <sub>0.25</sub> (Hq)/SF	R	<b>0.91</b>	0.64 / <b>0.34</b>	<b>0.33</b>
	C/R	<b>0.36</b>	- / <b>0.12</b>	<b>0.20</b>
Pt <sub>0.50</sub> (Hq)/SF	R	<b>1.26</b>	0.81 / <b>0.40</b>	<b>0.40</b>
	C/R	<b>0.30</b>	0.47 / <b>0.17</b>	<b>0.18</b>
Pt <sub>2</sub> (Hq)/SF	R	<b>1.12</b>	0.39 / <b>0.06</b>	<b>0.15</b>
	C/R	<b>0.25</b>	0.28 / <b>0.12</b>	<b>0.26</b>
Pt <sub>1</sub> /A	R	<b>1.30</b>	-	-
	C/R	<b>0.80</b>	-	-
Pt <sub>1</sub> (Nq)/B	R	<b>0.70</b>	0.41 / <b>0.23</b>	<b>0.29</b>
	C/R	<b>0.44</b>	1.09 / <b>0.66</b>	<b>0.69</b>

De estos resultados cabe destacar lo siguiente:

- (1) Aunque no hay coincidencia en los resultados obtenidos por los tres métodos ensayados, se observa que en más de la mitad de los casos, los métodos de doble isoterma y valoración conducen a valores H/Pt muy similares. Asimismo, se aprecia que, en general, los valores H/Pt siguen la tendencia pulsos > valoración > doble isoterma. Estas diferencias radican, probablemente, en que

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

en la valoración no se usa la misma sonda que en los otros dos, pues se utiliza en primer lugar  $O_2$  y luego  $H_2$ , y en las diferentes condiciones en que se mide la interacción H–Pt en los métodos de pulsos (dinámico) y doble isoterma (estático).

- (2) El catalizador de Pt soportado sobre sílice, reducido, presenta superiores valores H/Pt al calcinado/reducido por cualquier método. En el caso de reducción directa, la más alta dispersión se obtiene por el método de valoración  $H_2-O_2$ , y si esta es precedida por calcinación, los resultados obtenidos por pulsos son superiores a los de los otros dos métodos, que son muy similares.
- (3) En el caso de soportar Pt sobre ortofosfato de aluminio, el tratamiento de activación del metal no produce aparentemente diferencias en la capacidad de adsorción de hidrógeno con el método de pulsos. Para los otros dos, se obtienen valores H/Pt superiores por reducción directa.
- (4) En el catalizador preparado depositando Pt sobre el soporte mixto SF, los sistemas preparados por reducción directa presentan valores H/Pt superiores con los precursores metálicos H y N, tal y como se obtenía con Pt/S. Dado que el soporte SF posee un 80% de sílice en su composición, este comportamiento podría atribuirse al efecto que una calcinación previa produce sobre la dispersión del Pt al depositarlo sobre sílice a partir de los precursores indicados, ácido hexacloroplatínico y nitrato de tetraamínplatino (II). En el caso de utilizar como precursor C, cloruro de tetraamínplatino (II), no se observa esta diferencia, con valores similares H/Pt para los dos procedimientos de activación ensayados con los métodos de pulsos y de doble isoterma, e incluso ligeramente superiores a los de la reducción directa con el método de valoración  $H_2-O_2$ .
- (5) La variación del contenido de Pt no parece establecer una tendencia concreta en los valores H/Pt obtenidos. Por el método de pulsos los catalizadores reducidos directamente muestran valores H/Pt próximos, incluso superiores a la unidad, mientras que en los calcinados antes de reducir, los resultados son muy inferiores, y aparentemente la dispersión disminuye al aumentar el contenido en Pt, si bien las diferencias son muy pequeñas para confirmar que existe esta tendencia. Con los otros dos métodos, tampoco parece existir relación entre los

## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

resultados y la variación del contenido metálico. Los valores H/Pt superiores a la unidad no son anómalos, y son habituales en sistemas muy dispersos, donde se asocian a fenómenos de *spillover* y/o a la existencia de pequeños clusters de Pt donde aparecen átomos metálicos con más alta coordinación<sup>166-167</sup>.

- (6) Con el catalizador comercial Pt/A, el tratamiento de calcinación previo a la reducción provoca también una reducción de la relación H/Pt estimada por el método de pulsos, frente a la obtenida por reducción directa, que es bastante superior a la unidad. El mismo patrón se observa en el catalizador preparado impregnando alúmina básica con el precursor N, que presenta valores de dispersión inferiores a los del catalizador comercial en un 50%.

**VI.3.B. PLATINO SOPORTADO SOBRE MgO.**

En la **tabla VI.2** se muestran los valores de la relación atómica H/Pt obtenidos por los métodos ensayados, con los sistemas soportados sobre MgO.

**Tabla VI.2.** Relación molar H/Pt obtenida por los tres métodos ensayados. En los resultados para la doble isoterma se ha incluido el cálculo de H/Pt para la primera isoterma

Catalizador		Método		
		Pulsos	Doble isoterma	Valoración H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>
Pt <sub>0.25</sub> (Aa)/M	R	<b>0.22</b>	- / -	-
	C/R	<b>0.04</b>	- / -	-
Pt <sub>0.50</sub> (Aa)/M	R	<b>0.11</b>	0.57 / <b>0.41</b>	<b>0.51</b>
	C/R	<b>0.03</b>	- / -	-
Pt <sub>1</sub> (Aa)/M	R	<b>0.26</b>	0.40 / <b>0.23</b>	<b>0.54</b>
	C/R	<b>0.22</b>	1.27 / <b>0.58</b>	<b>0.43</b>
Pt <sub>2</sub> (Aa)/M	R	<b>0.42</b>	0.44 / <b>0.24</b>	<b>0.43</b>
	C/R	<b>0.59</b>	0.37 / <b>0.14</b>	<b>0.51</b>
Pt <sub>1</sub> (Ha)/M	R	<b>0.21</b>	0.32 / <b>0.18</b>	<b>0.30</b>
	C/R	<b>0.25</b>	0.46 / <b>0.20</b>	<b>0.31</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq)/M	R	<b>0.17</b>	0.36 / <b>0.11</b>	<b>0.18</b>
	C/R	<b>0.18</b>	0.10 / <b>0.02</b>	<b>0.27</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq)/M	R	<b>0.36</b>	0.66 / <b>0.19</b>	<b>0.31</b>
	C/R	<b>0.20</b>	0.80 / <b>0.13</b>	<b>0.27</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq)/M	R	<b>0.20</b>	0.86 / <b>0.48</b>	<b>0.27</b>
	C/R	<b>0.63</b>	- / -	-

De estos resultados, cabe destacar lo siguiente:

- (1) Aunque no hay coincidencia en los resultados obtenidos por los tres métodos ensayados, los métodos de pulsos y valoración conducen a valores H/Pt muy similares, en más de la mitad de los casos. Asimismo, se aprecia que, en general, los valores H/Pt siguen la tendencia valoración > pulsos > doble isoterma. Como se indicó en el caso de los soportes ácidos (apartado VI.3.A), las diferencias radican, fundamentalmente, en que en la valoración no se usa la



## VI. DISPERSIÓN METÁLICA

misma sonda, y en las diferentes condiciones en que se mide la interacción H – Pt en los métodos de pulsos y doble isoterma.

- (2) No se observa una tendencia clara en el efecto que produce sobre la relación H/Pt el tratamiento de activación del metal, por reducción directa o precedida por calcinación.
- (3) La variación en el contenido de Pt en el catalizador Pt(Aa)/M tampoco se traduce en una tendencia definida en los valores de H/Pt. Por el método de pulsos, el catalizador con un 2% de Pt presenta la relación H/Pt más alta, tanto reducido como reducido/calcinado, siendo en este último caso donde se ha observado el valor más alto (0.59).
- (4) Si se comparan los catalizadores preparados por impregnación con diferentes disoluciones precursoras de  $Pt^{2+}$ , tampoco se encuentra un patrón claro. Así, en caso de reducción directa, por el método de pulsos, el catalizador preparado con Nq sería el de mayor dispersión metálica (0.36), seguido por el impregnado con Aa (0.26), presentando los demás valores muy similares, entre 0.21 y 0.17; por el método de la doble isoterma, el primer lugar lo ocupa el sólido sintetizado con Cq (0.48), y con el método de valoración, lo ocupa el impregnado con Aa (0.54). La misma ausencia de patrón se observa para los catalizadores activados con calcinación previa a la reducción.
- (5) En cuanto a los sólidos preparados utilizando ácido hexacloroplatínico como precursor de Pt, el catalizador impregnado en disolución de acetona (Ha) presenta en todos los casos mayor dispersión metálica que el impregnado en disolución acuosa (Hq), con cualquiera de los tres métodos. En los dos sólidos impregnados con hexacloroplatínico y acetilacetato de Pt en disolución de acetona, el catalizador obtenido en este último caso presenta también superior dispersión con los tres métodos ensayados; así, podría establecerse que en catalizadores Pt/MgO, la dispersión metálica varía en función del precursor metálico según la secuencia:



Si se comparan los sistemas sintetizados por impregnación en disolución acuosa, se encuentra que con los precursores de Pt basados en el complejo amoniacal  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , se alcanzan superiores valores de la relación H/Pt que cuando se emplea hexacloroplatínico, no quedando claro, no obstante, cuál de los precursores amoniacales supera al otro.

La disolución precursora de Pt que más se emplea para la impregnación de soportes en la síntesis de catalizadores de Pt, de acuerdo con las fuentes bibliográficas consultadas, es el ácido hexacloroplatínico disuelto en agua. No obstante, según los resultados expuestos anteriormente, las disoluciones precursoras de  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  en acetona y  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  en agua permiten alcanzar valores de la relación H/Pt superiores a los obtenidos con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en agua, siendo las dispersiones superiores con acetilacetonato de Pt en prácticamente todos los casos, motivo por el que se escogió este precursor en la preparación de Pt/MgO con diferentes contenidos en Pt.



## **VII**

### **DETERMINACIÓN DE LA BASICIDAD SUPERFICIAL MEDIANTE ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO**



### VII.1. INTRODUCCIÓN.

El conocimiento de las propiedades químico-superficiales de un soporte puede ser decisivo al intentar interpretar el comportamiento de un catalizador en un proceso dado. Las características ácido-base de los soportes han sido las más ampliamente estudiadas a tal fin, ya que la acidez del soporte influye directamente en los procesos carbocatiónicos, y tanto los centros ácidos como los básicos lo hacen en procesos de tipo concertado.

La fortaleza ácida de un sólido puede definirse como la capacidad de su superficie para convertir una base neutra adsorbida en su forma conjugada. De forma similar se puede definir la fortaleza básica de un sólido, pero con un ácido neutro adsorbido. No obstante, una descripción completa de las propiedades ácido-básicas de un sólido requiere, además de conocer el número de centros, determinar la fortaleza y naturaleza de los mismos (Brönsted o Lewis)<sup>168</sup>.

Aunque se ha empleado una gran variedad de técnicas en la determinación de las propiedades ácido-básicas superficiales de un sólido, una de las más usadas quizás sea la quimisorción de gases. Los métodos dinámico de pulsos y volumétrico descritos en el apartado VI.1.A son dos de las vías de aplicación de la técnica. Otra posibilidad, que ha sido empleada en esta memoria para determinar la basicidad superficial de los sistemas objeto

## VII. BASICIDAD SUPERFICIAL

de estudio, es el método de flujo continuo<sup>169</sup>. Se trata de un método dinámico, como el de pulsos, en el que el adsorbato, mezclado con un gas inerte, fluye a través de la muestra. En el método volumétrico, que se clasifica como estático, el gas sonda se pone en contacto con la muestra hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción, momento en que se determina la cantidad de gas adsorbida por medición de la presión o el peso.

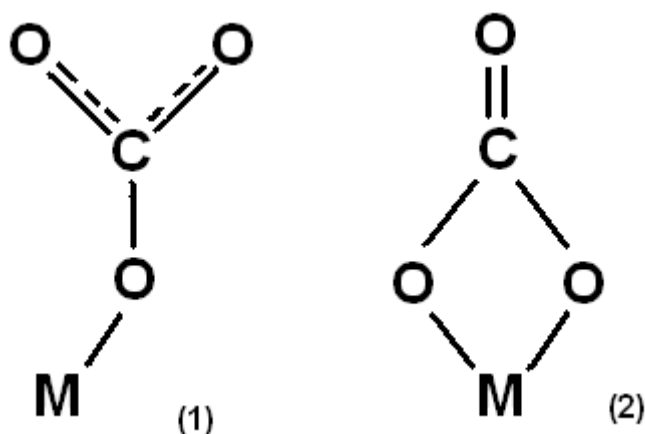
En la práctica, el procedimiento comienza con el pretratamiento del catalizador y una etapa de limpieza para eliminar de la superficie cualquier gas adsorbido, haciendo pasar una corriente de gas inerte. Una vez que el catalizador está convenientemente acondicionado, y se ha estabilizado la temperatura de medida, se cambia el flujo de gas inerte por la mezcla inerte-adsorbato. Cuando la concentración de adsorbato vuelve a ser constante (catalizador saturado), se cambia de nuevo a flujo de gas inerte, con objeto de eliminar las moléculas fisisorbidas, repitiéndose el proceso para determinar la extensión en que se ha producido la adsorción física y el volumen muerto del sistema. Usualmente se utiliza un detector de conductividad térmica para registrar el cambio de la concentración del gas debido a la adsorción sobre la muestra<sup>170</sup>.

Las ventajas de este método son la eliminación de sistemas de vacío y la simplicidad, rapidez y reproducibilidad de la medida. Los inconvenientes más importantes que se presentan son la posibilidad de que no se alcance el equilibrio cuando se trate de una quimisorción lenta o activada, y la posible participación de adsorción física, que se puede minimizar mediante el procedimiento descrito arriba, así como mediante la elección de las condiciones de temperatura y presión apropiadas.

En el apartado II.1.A.3 se anticipaba que el MgO exhibe características básicas de Brønsted y Lewis, que se asocia a los especies  $O^{2-}$  y  $Mg^{2+}$  superficiales, respectivamente. Si el óxido se prepara por calcinación del hidróxido, la población de centros básicos se genera a los 400°C, al eliminarse  $H_2O$  y  $CO_2$ , obteniendo valores de  $H_- = 26$ . Pueden generarse centros de superior basicidad si el tratamiento térmico de síntesis se realiza en vacío<sup>171</sup>.

El  $CO_2$  es la molécula sonda más comúnmente usada para la caracterización de catalizadores básicos, y ha sido escogida para evaluar las propiedades básicas superficiales de los sistemas basados en MgO objeto de estudio, dada la facilidad de este sólido para

adsorber al dióxido<sup>172-175</sup>. En los primeros estudios de este fenómeno, se concluía que el dióxido se podía adsorber sobre MgO como carbonato en dos posibles formas<sup>176</sup>: unidentada, cuando hay gran cobertura superficial, y bidentada, con baja cobertura (**figura VII.1**).



**Figura. VII.1:** Adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre MgO, (1) monodentada, y (2) bidentada

Empleando IR se comprobó que estas formas de adsorción eran comunes en superficies de varios óxidos metálicos<sup>177</sup>, y que aparecían especies carbonato y bicarbonato<sup>178</sup>. Existe una diferencia entre ambos tipos de adsorción, pues en la forma bidentada actúan como centros básicos tanto  $\text{O}^{2-}$  superficiales como  $\text{Mg}^{2+}$ . Actualmente se sabe que el dióxido de carbono reacciona en superficie con los grupos hidroxilo básicos para formar bicarbonatos o con los aniones  $\text{O}^{2-}$  para formar carbonatos, especies superficiales que adoptan diversas estructuras, en función del ambiente cercano del centro básico<sup>179</sup>. Así, por TPD e IR se han identificado hasta cinco especies diferentes de  $\text{CO}_2$  quimisorbido<sup>172</sup>, entre las que predomina la disposición lineal, unidentada y bidentada, siendo esta última la mayoritaria y más estable en condiciones ambientales.

Las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{AlPO}_4$  ha sido objeto de estudio previo por nuestro Grupo de Investigación<sup>180</sup> empleando el método de pulsos cromatográfico, mucho más rápido, económico y sencillo que otros métodos convencionales, estáticos o dinámicos.



## VII. BASICIDAD SUPERFICIAL

### VII.2. EXPERIMENTAL

Para estimar la basicidad superficial de los diferentes catalizadores y sistemas se ha determinado la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida por los sólidos a temperatura ambiente mediante un método dinámico. Las experiencias se han realizado en un aparato *Micromeritics TPD / TPR 2900 analyzer* equipado con un detector de conductividad térmica, de acuerdo con el siguiente procedimiento: tras una limpieza previa de la muestra en flujo de Ar a 610°C durante 1 hora, y con la temperatura estabilizada en 35°C, se hacía pasar por el sólido un flujo (50 mL·min<sup>-1</sup>) de Ar conteniendo un 5% de CO<sub>2</sub>, el tiempo necesario para que se alcanzase el equilibrio entre el CO<sub>2</sub> adsorbido por la muestra y el presente en la fase gas; superado este tiempo, se hacía pasar de nuevo por la muestra un flujo de Ar puro, produciéndose la desorción del CO<sub>2</sub> cuya interacción con la muestra no era suficientemente fuerte. Una vez se alcanzaba el estado estacionario, se hacía pasar de nuevo por la muestra Ar conteniendo un 5% de CO<sub>2</sub>, luego Ar puro, y así sucesivamente hasta asegurar la igualdad de las cantidades adsorbidas/desorbidas. La cantidad de dióxido adsorbido se determinó a partir de una recta de calibrado obtenida relacionando el área de los picos con volumen de gas inyectado.

En la **figura VII.2** se muestra un ejemplo del cromatograma obtenido registrando la variación de la señal del TCD con el tiempo. La alternancia en el flujo de gas con y sin CO<sub>2</sub>, se manifiesta en el cromatograma en forma de picos de adsorción y desorción. La cantidad de gas adsorbida por la muestra se ha determinado por diferencia entre el primer pico de adsorción y los siguientes, diferencia que se ha supuesto corresponde a la cantidad de CO<sub>2</sub> quimisorbida por la muestra en las condiciones ensayadas. Previamente se han realizado experiencias en blanco, en ausencia de muestra, no observándose adsorción de dióxido de carbono alguna. Del mismo modo, se han realizado ensayos con diferentes flujos y pesos de muestra para asegurar que, en las condiciones utilizadas, la adsorción de CO<sub>2</sub> no está controlada por fenómenos de transporte.

La basicidad de los diferentes soportes y catalizadores se ha expresado como  $\mu\text{moles}$  de CO<sub>2</sub> adsorbidos por gramo (Nb, número total de centros básicos), y por m<sup>2</sup> de sólido (Db, densidad de centros básicos). La estimación de la Db ( $\mu\text{moles} / \text{m}^2$ ) en la superficie del sólido se ha calculado utilizando los valores de área superficial obtenidos por el método BET

a partir de las isotermas de adsorción / desorción de  $N_2$  (capítulo III). La incertidumbre en las medidas de Nb es inferior en todos los casos a  $\pm 3$ .

La validez de este método para la estimación de la basicidad superficial queda apoyada al contrastar los resultados obtenidos con los ya existentes para el  $MgO^{181-182}$ , del mismo orden de magnitud, aunque algo superiores a los aquí reportados.

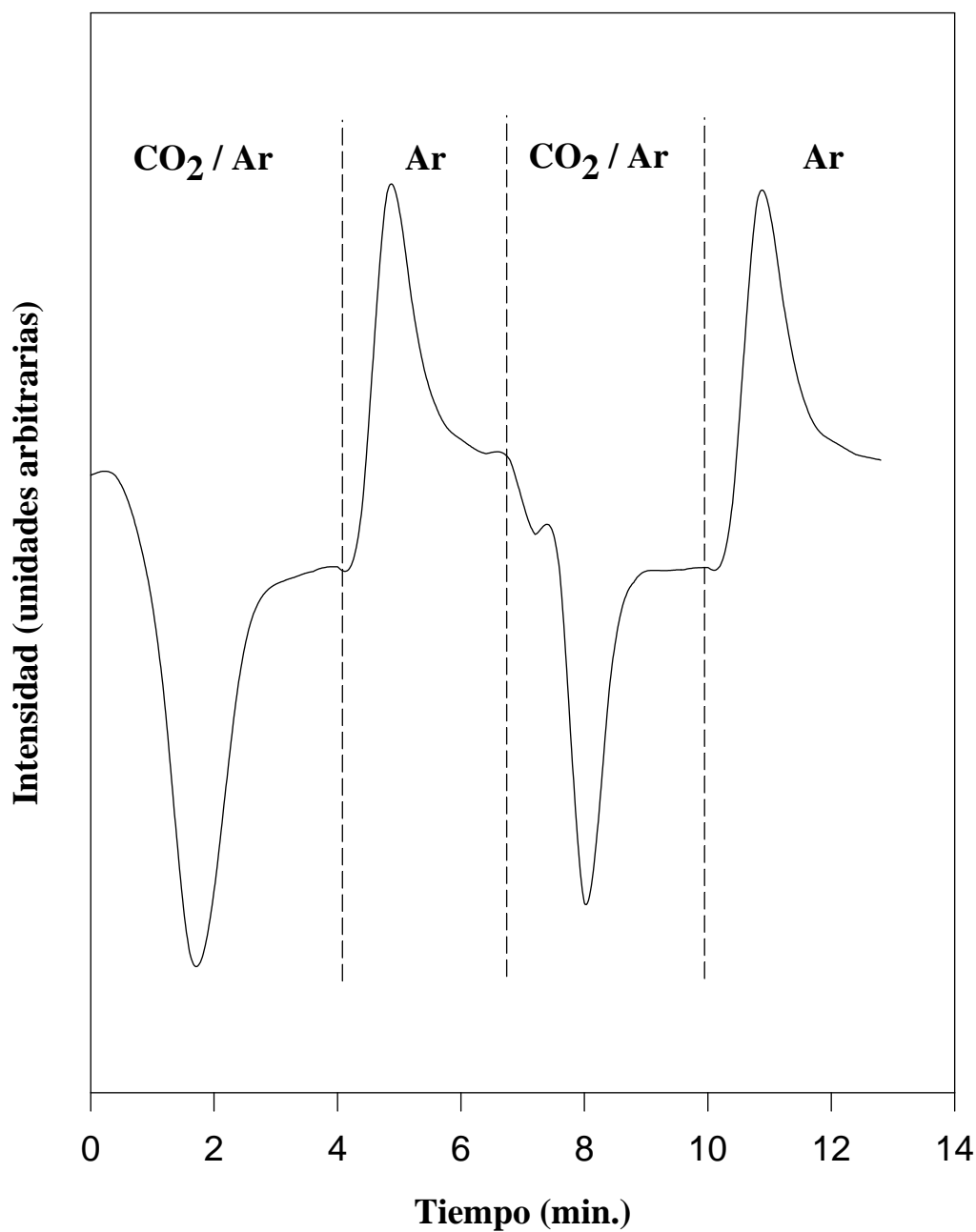


Figura. VII.2

*Método de flujo continuo: registro típico de un ensayo de quimisorción de  $CO_2$ .*

## VII. BASICIDAD SUPERFICIAL

### VII.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la **tabla VII.1** se recogen los resultados obtenidos sobre los diferentes sistemas utilizados como soportes:

**Tabla VII.1.** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre soportes.

SÓLIDO	Nb ( $\mu\text{mol CO}_2 / \text{g sólido}$ )	Db ( $\mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \text{ sólido}$ )
Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0
Mw	276	2.40
Ma	29	1.45
Mc	30	2.73
Msc	15	1.50
Bsc	185	1.02
Bc	168	1.10
S	4	0.01
F	11	0.13
SF	36	0.12

De estos resultados, cabe destacar lo siguiente:

- (1) Si se comparan los datos de dióxido de carbono adsorbido por gramo, el MgO obtenido a partir del hidróxido tras reflujo en agua y calcinación a 600°C (Mw), es el sólido cuya superficie presenta mayor carácter básico. Se observa que la adsorción de CO<sub>2</sub> por el hidróxido de partida es despreciable, y que la calcinación directa del mismo (Ms) o precedida por tratamiento con acetona (Ma), no conducen a un incremento espectacular de la basicidad, como ocurre en el caso comentado del Mw. La comparación con un MgO comercial, calcinado y sin calcinar (Mc y Msc, respectivamente) lleva a la misma conclusión.
- (2) Si se compara la densidad de centros básicos superficiales de los soportes MgO, se observa que el óxido obtenido tras calcinación de un MgO comercial presenta valores superiores incluso al Mw.
- (3) Los soportes basados en alúmina básica muestran valores Nb elevados, si bien la Db resulta inferior a la de los soportes MgO en todos los casos. El tratamiento de calcinación produce aparentemente cierta disminución de la basicidad total,

pero incrementa levemente la densidad de centros, debido a la disminución de área superficial que produce este tratamiento térmico en el óxido.

- (4) Los soportes basados en sílice y/u ortofosfato de aluminio presentan valores de basicidad superficial más modestos, habiéndose obtenido una densidad de centros similar entre el ortofosfato de aluminio y el soporte mixto  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$  (0.13 y 0.12, respectivamente). El  $\text{SiO}_2$  es el soporte con menor  $D_b$  superficial de los utilizados en esta memoria.

Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados utilizando MgO como soporte se han recogido en la **tabla VII.2**.

**Tabla VII.2.** Adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre catalizadores soportados sobre MgO.

<b>SÓLIDO</b>	<b><math>\mu\text{mol CO}_2 / \text{g sólido}</math></b>	<b><math>\mu\text{mol CO}_2 / \text{m}^2 \text{ sólido}</math></b>
Pt <sub>0.25</sub> (Aa) / Mw – R	<b>214</b>	<b>2.16</b>
Pt <sub>0.25</sub> (Aa) / Mw - C / R	<b>190</b>	<b>1.76</b>
Pt <sub>0.50</sub> (Aa) / Mw – R	<b>239</b>	<b>2.04</b>
Pt <sub>0.50</sub> (Aa) / Mw - C / R	<b>208</b>	<b>1.79</b>
Pt <sub>1</sub> (Aa) / Mw - R	<b>192</b>	<b>1.86</b>
Pt <sub>1</sub> (Aa) / Mw - C / R	<b>184</b>	<b>1.72</b>
Pt <sub>2</sub> (Aa) / Mw - R	<b>184</b>	<b>1.84</b>
Pt <sub>2</sub> (Aa) / Mw - C / R	<b>210</b>	<b>2.02</b>
Pt <sub>1</sub> (Ha) / Mw - R	<b>8</b>	<b>0.19</b>
Pt <sub>1</sub> (Ha) / Mw - C / R	<b>14</b>	<b>0.33</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / Mw - R	<b>12</b>	<b>0.36</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / Mw - C / R	<b>16</b>	<b>0.35</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq) / Mw - R	<b>87</b>	<b>0.75</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq) / Mw - C / R	<b>82</b>	<b>0.77</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / Mw - R	<b>365</b>	<b>3.72</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / Mw - C / R	<b>347</b>	<b>3.54</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / B – R	<b>144</b>	<b>0.80</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / B - C / R	<b>159</b>	<b>0.90</b>

## VII. BASICIDAD SUPERFICIAL

De estos resultados, señalar que:

- (5) El disolvente utilizado para la impregnación del soporte, los tratamientos ensayados de activación del metal (reducción directa o precedida de calcinación), y el porcentaje de metal depositado no parecen influir de manera apreciable en la basicidad superficial obtenida.
- (6) La sal precursora de Pt parece ser el agente decisivo en la modificación de las características ácido-base superficiales de los catalizadores respecto al soporte original; así, el ácido hexacloroplatínico, disuelto en agua o acetona (Hq y Ha respectivamente), provoca la casi total neutralización de los centros básicos; también el cloruro de tetraamínplatino (II) produce una brusca disminución de la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida, mientras que el acetilacetonato de Pt la rebaja sólo levemente<sup>183</sup>. El nitrato de tetraamínplatino (II), por el contrario, incrementa notablemente la basicidad original del MgO, pero la disminuye al impregnar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que este efecto de aumento del carácter básico debe asociarse exclusivamente a los cambios que ocurren en la superficie del MgO durante la impregnación acuosa con Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y los posteriores tratamientos térmicos. En efecto, tal y como se indicaba en el apartado IV.3.B, el catalizador Pt1(Nq)/Mw conserva algo de la estructura de brucita aún tras el proceso de reducción.

Es de destacar la influencia que, según los resultados, parece ejercer el anión que acompaña al complejo tetraamínplatino (II) sobre la basicidad superficial del MgO; en el caso del cloruro produce una disminución de la basicidad, mientras que en el caso del nitrato se observa un incremento<sup>183</sup>.

Por último, en la **tabla VII.3** se han recogido los resultados obtenidos con los catalizadores preparados utilizando como soporte sílice y/o ortofosfato de aluminio.

**Tabla VII.3.** Adsorción de CO<sub>2</sub> sobre catalizadores soportados sobre SiO<sub>2</sub> y/o AlPO<sub>4</sub>.

<b>SÓLIDO</b>	<b>μmol CO<sub>2</sub> / g sólido</b>	<b>μmol CO<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> sólido</b>
Pt <sub>0.25</sub> (Hq) / SF - R	<b>14</b>	<b>0.04</b>
Pt <sub>0.25</sub> (Hq) / SF - C / R	<b>12</b>	<b>0.04</b>
Pt <sub>0.50</sub> (Hq) / SF - R	<b>9</b>	<b>0.03</b>
Pt <sub>0.50</sub> (Hq) / SF - C / R	<b>30</b>	<b>0.09</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / SF - R	<b>14</b>	<b>0.05</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / SF - C / R	<b>23</b>	<b>0.07</b>
Pt <sub>2</sub> (Hq) / SF - R	<b>47</b>	<b>0.14</b>
Pt <sub>2</sub> (Hq) / SF - C / R	<b>8</b>	<b>0.02</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / SF - R	<b>0</b>	<b>0</b>
Pt <sub>1</sub> (Nq) / SF - C / R	<b>0</b>	<b>0</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq) / SF - R	<b>14</b>	<b>0.04</b>
Pt <sub>1</sub> (Cq) / SF - C / R	<b>32</b>	<b>0.11</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / S - R	<b>6</b>	<b>&lt; 0.01</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / S - C / R	<b>3</b>	<b>&lt; 0.01</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / F - R	<b>0</b>	<b>0</b>
Pt <sub>1</sub> (Hq) / F - C / R	<b>0</b>	<b>0</b>
Pt <sub>1</sub> / A - R	<b>97</b>	<b>0.98</b>
Pt <sub>1</sub> / A - C / R	<b>107</b>	<b>1.08</b>

Resultados de los que se puede concluir que:

- (7) Al igual que se observaba en los catalizadores soportados sobre MgO, ni los tratamientos de activación del metal (reducción directa o precedida de calcinación), ni el porcentaje de metal depositado parecen influir de manera apreciable en la basicidad superficial obtenida.
- (8) Los catalizadores preparados sobre sílice (el soporte menos básico) apenas presentan variación respecto al valor original obtenido para SiO<sub>2</sub>.

## VII. BASICIDAD SUPERFICIAL

- (9) En el caso del  $\text{AlPO}_4$ , el proceso de impregnación con ácido hexacloroplatínico acuoso seguido de activación de la fase metálica produce la pérdida de la basicidad superficial que posee el soporte.
- (10) Sobre el soporte mixto SF, los catalizadores preparados tanto con ácido hexacloroplatínico como con dicloruro de tetraamínplatino (II) registran una leve disminución, de la misma magnitud, en la basicidad original. Dado que el soporte S no ve afectadas sus características básicas por el hexacloroplatínico, frente al soporte F, donde este ácido provoca la pérdida de tales características, podría atribuirse la ligera disminución del valor de  $\text{CO}_2$  adsorbido sobre un soporte mixto SF al efecto que produce el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sobre la fracción superficial de  $\text{AlPO}_4$ . El tercer precursor ensayado, el nitrato de tetraamínplatino (II) hace desaparecer la capacidad de adsorción de dióxido de carbono, lo que contrasta con el enaltecimiento de la basicidad superficial que produce sobre el  $\text{MgO}$ . En el caso de la alúmina básica también se observaba esta disminución de la basicidad al utilizar como precursor metálico el  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ .
- (11) El catalizador comercial  $\text{Pt}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta la mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , y aunque su basicidad total,  $N_b$ , es inferior a la que se encuentra sobre el catalizador  $\text{Pt}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir de alúmina básica (soporte B) y nitrato de tetraamínplatino (II), la densidad de centros básicos sobre su superficie,  $D_b$ , es algo superior.

# **VIII**

## **ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA**





### VIII.1. INTRODUCCIÓN.

Una de las herramientas más utilizadas en el estudio de los catalizadores a escala de laboratorio es la realización de ensayos de actividad con determinadas reacciones, bien conocidas, que permiten interrelacionar las propiedades del sólido catalítico. Estas reacciones test son una parte muy importante en la caracterización de un catalizador, puesto que las propiedades de estos deben determinarse en la mayoría de las ocasiones en condiciones muy diferentes a aquellas en que ofrece su respuesta útil.

Los estudios conducentes al establecimiento de correlaciones entre estructura y propiedades catalíticas no son, sin embargo, abundantes, debido al grado de dificultad que presentan. En el caso de las reacciones catalizadas sobre metales, siguiendo un criterio basado en la relación entre estructura y actividad, se ha propuesto una clasificación en dos grandes grupos<sup>184</sup>: sensibles e insensibles a la estructura, denominadas también "demandantes" o "fáciles", respectivamente.

Una reacción catalizada se considera insensible si la actividad catalítica es proporcional a la superficie metálica expuesta, independientemente del tamaño y características cristalográficas de las partículas metálicas, esto es, de la diferente proporción en que puedan aparecer determinadas

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

estructuras, como planos cristalográficos concretos, aristas o vértices. Otra característica propia en estas reacciones es la nula influencia del soporte sobre la actividad catalítica. Las reacciones catalizadas por Pt que afectan al enlace C-H (hidrogenación o deshidrogenación), son habitualmente clasificadas como insensibles a la estructura<sup>184-187</sup>. Así lo han mostrado los resultados experimentales en la hidrogenación de benceno<sup>188-189</sup> y en la deshidrogenación de ciclohexano<sup>190-192</sup>.

Las reacciones que afectan a los enlaces C-C y otras, como las de oxidación, se consideran genéricamente como sensibles a la estructura (demandantes), ya que la actividad catalítica específica sí se ve influida por la naturaleza del soporte y por el tamaño de partícula metálica.

No obstante, una reacción catalizada no debe clasificarse de manera incondicional dentro de un grupo u otro, pues las condiciones experimentales tienen una influencia decisiva sobre el carácter de la reacción; así, se han publicado resultados que muestran que el carácter insensible desaparece para las altas dispersiones metálicas, por ejemplo, en la hidrogenación de benceno sobre un catalizador de Ni<sup>193</sup>. Por estos motivos, algunos autores<sup>194</sup> prefieren hablar de reacciones de alta y baja sensibilidad a la estructura.

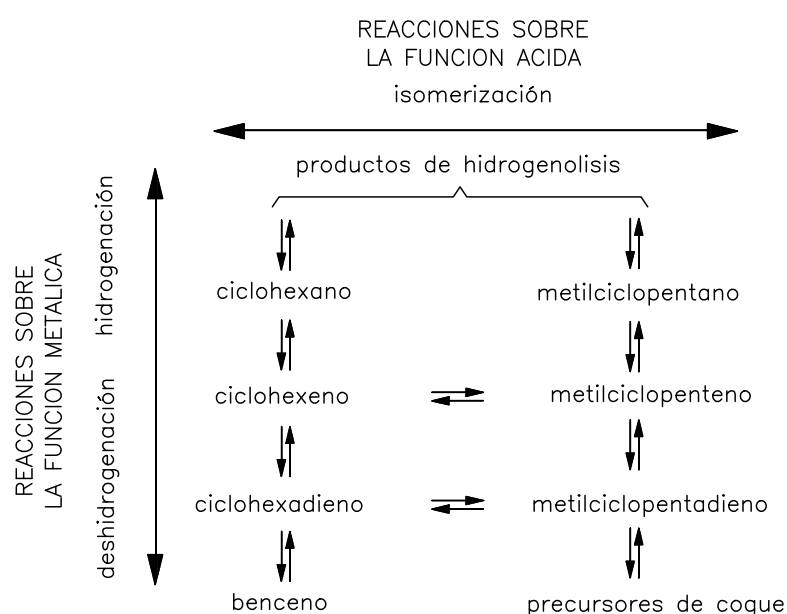
### VIII.1.A. DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO.

El empleo de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano en el estudio de catalizadores se remonta hasta la época en que Balandin<sup>195</sup> propuso la primera teoría científica sobre Catálisis. Como ya se ha indicado, es comúnmente aceptado que cuando esta reacción es catalizada por Pt nos encontramos con un típico caso de reacción insensible a la estructura. En consecuencia, en esta reacción la actividad catalítica depende de la superficie metálica expuesta, y por tanto, conocida la cantidad total de metal presente, los valores de actividad pueden utilizarse para obtener una estimación de la dispersión metálica. Partiendo de este supuesto, en este estudio se ha utilizado la deshidrogenación de ciclohexano como proceso test para comparar los resultados de actividad frente a los valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción con los tres métodos ensayados, según se ha descrito en el capítulo VI.

Otra de las finalidades originales de este estudio era usar esta reacción como herramienta para explorar el estado de la función metálica en los sólidos tras su empleo como catalizadores en otros procesos, el reformado de n-hexano, por ejemplo, en esta memoria. De hecho, se han realizado muchos estudios acerca de la deshidrogenación del ciclohexano para caracterizar la

actividad deshidrogenante de los catalizadores de reformado, y no es sorprendente encontrar referencias a esta reacción en diferentes trabajos, empleando como catalizadores sistemas mono, bi o multimetálicos<sup>196-206</sup>.

En la **figura VIII.1** se muestra parte de un esquema global de reacción de catalizadores bifuncionales aplicado al reformado de hidrocarburos cíclicos de seis átomos de carbono<sup>207</sup>, basado a su vez en el más general propuesto en 1953 por Mills et ál.<sup>23</sup> para el reformado de hidrocarburos sobre el catalizador bifuncional Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura VIII.1.**

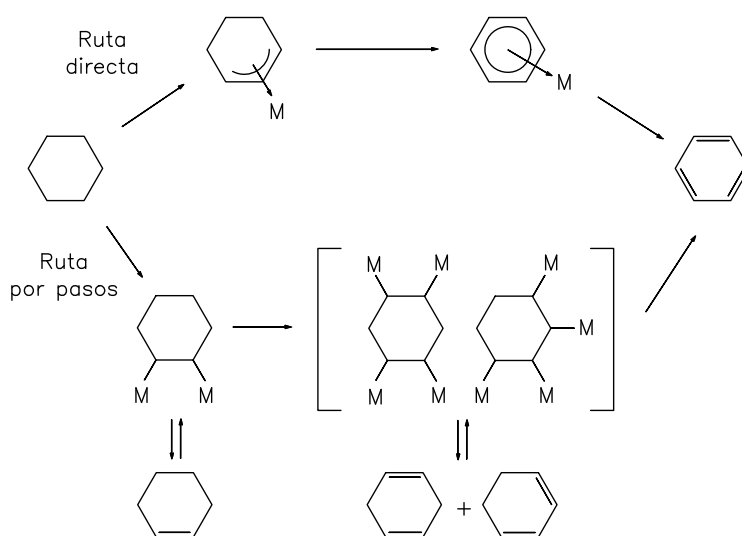
*Esquema de reacción del ciclohexano sobre un catalizador bifuncional.*

En este esquema se muestra cómo la deshidrogenación del ciclohexano a benceno es una reacción totalmente controlada por la función metálica, mientras que la formación de metilciclopentano a partir de ciclohexano tiene lugar mediante un mecanismo bifuncional, donde tras la formación de ciclohexeno sobre la función metálica, tiene lugar el cierre del anillo de 6 a 5 carbonos sobre la función ácida.

Se ha propuesto un mecanismo de reacción para la deshidrogenación de ciclohexano catalizada por metales del grupo VIII con dos rutas<sup>208</sup>, según se muestra en la **figura VIII.2**: una ruta directa mediante una adsorción 1,3 de tipo  $\pi$ -alílico, y una ruta por pasos. El mecanismo contempla la adsorción de ciclohexano sobre el metal, seguida de la disociación, simultánea o

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

consecutiva, de 6 átomos de hidrógeno. La deshidrogenación conduce a la formación de una estructura aromática, unida a través de una interacción  $\pi$ -electrónica con los orbitales d del metal<sup>209</sup>. En el caso de algunos metales, como Co y Ni, los resultados experimentales evidencian el predominio de la ruta por pasos, con ciclohexeno como intermedio de reacción. Este camino implica especies 1,2-diadsorbidas que pueden desorberse como ciclohexeno. Con Pt, Pd, Ru y Rh la vía por pasos es más importante y su contribución crece con el tiempo de reacción<sup>210</sup>. Se ha encontrado una correlación entre el diámetro del metal y la proporción en que se dan las dos rutas: átomos grandes favorecen la vía directa, mientras en el caso de los más pequeños la deshidrogenación se da por pasos.



**Figura VIII.2.**

*Esquema de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno catalizada por metales del grupo VIII.*

Estudios de deshidrogenación de ciclohexano sobre catalizadores de Pt soportado parecen mostrar que la escisión del primer átomo de hidrógeno comienza con la interacción de éste con un átomo de metal, y la adquisición de una carga neta negativa por parte del átomo de hidrógeno, que se separaría finalmente como ión hidruro<sup>211</sup>. Según este modelo, un solo átomo de Pt inicia la deshidrogenación; sin embargo a medida que avanza el proceso, la molécula de ciclohexano se “tiende”, y adopta una posición horizontal sobre la superficie metálica, disposición que permite la interacción con otros átomos del metal. Desde ese momento la eliminación del resto de átomos de hidrógeno, de intermedios de reacción adsorbidos sobre la superficie metálica, se realiza con mucho menor requerimiento energético, con lo que la deshidrogenación de especies intermedias, como ciclohexeno y ciclohexadienos es, de hecho, mucho más rápida.

Las experiencias realizadas con monocristales de Pt conducen a resultados concordantes con los expuestos. En un primer paso, lento, el ciclohexano se convierte en ciclohexeno, proceso insensible a la estructura. El segundo paso, la deshidrogenación de ciclohexeno a benceno, es muy sensible a la estructura, siendo su velocidad función de las caras de los cristales del Pt donde se produce: puede ocurrir rápidamente o puede pasar a transformarse en la etapa limitante de la velocidad de reacción global<sup>212</sup>.

### VIII.1.B. REFORMADO DE N-HEXANO.

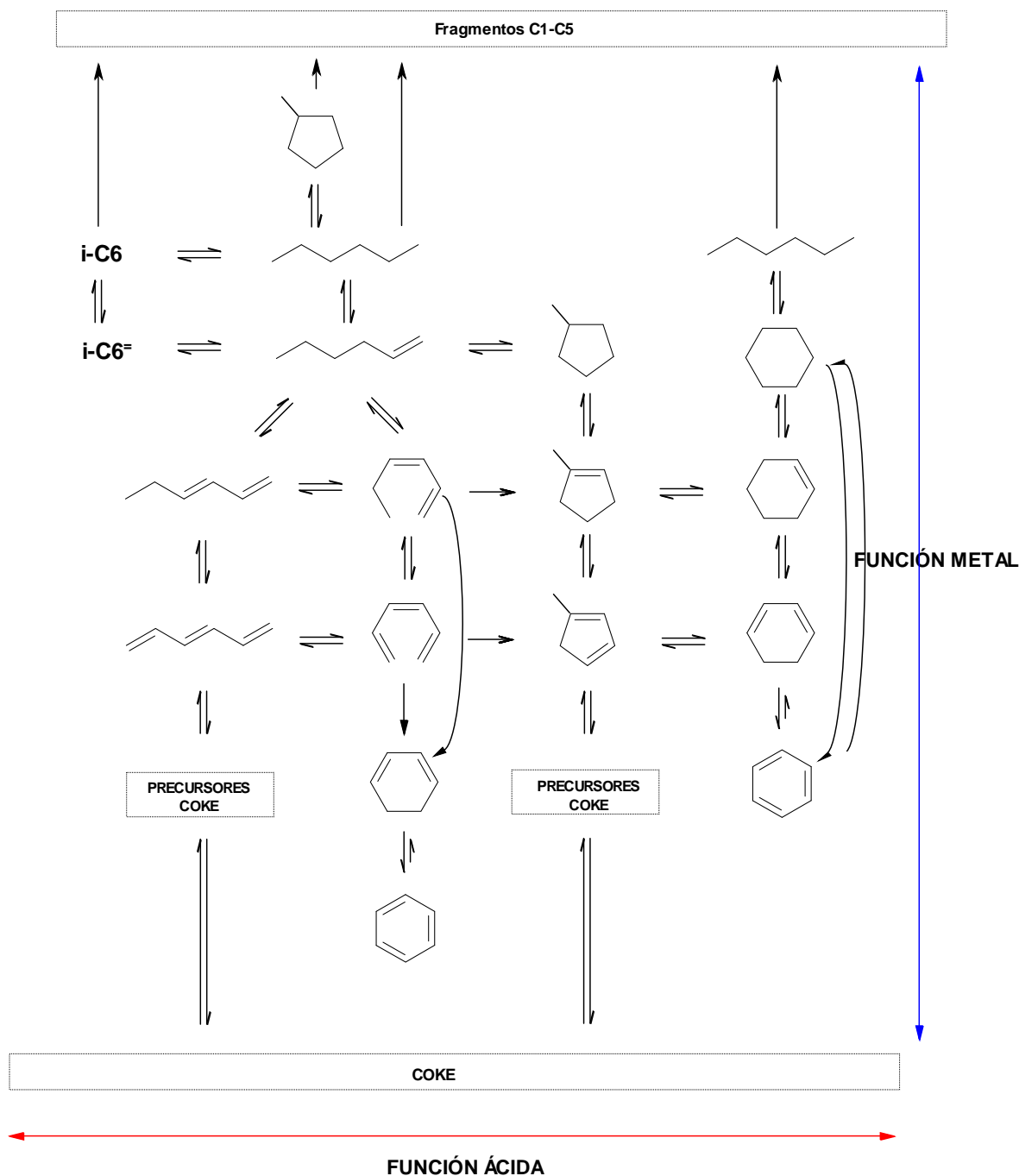
El n-hexano es una de las parafinas más utilizada en los ensayos de actividad en laboratorio de los catalizadores de Pt soportado<sup>14, 213-228</sup>. En estos ensayos, el n-hexano experimenta un complejo proceso de transformación<sup>214</sup> en el que participan reacciones de hidrogenolisis, deshidrogenación, deshidrociclación y aromatización, en diferentes proporciones en función de las condiciones aplicadas. De ahí que nos parezca más correcto denominar al conjunto del proceso como reformado, por su similitud con el procesado catalítico de naftas en refinerías descrito en el apartado I.2.

El mecanismo de reformado de parafinas sobre catalizadores metálicos soportados, sin duda por su complejidad, ha sido objeto de discusión<sup>24, 215</sup> desde que se descubrió la reacción<sup>216</sup>, y especialmente desde el desarrollo industrial del proceso de reformado. Aunque en las primeras etapas de investigación se publicaron trabajos que aportaban pruebas a favor de asociar la actividad catalítica únicamente a la estructura metálica, como la relación establecida por Somorjai et ál.<sup>229</sup> entre la velocidad de aromatización y la naturaleza de las caras de los cristales metálicos expuestos, lo cierto es que la reacción es demasiado compleja para ser descrita sólo como función del metal<sup>230</sup>. La actividad catalítica es el resultado de las interacciones entre el metal y los otros componentes del sistema, de forma que aquella es dirigida y controlada por un camino particular por esa estructura catalítica<sup>208</sup>. Así, existe bastante consenso respecto a que a la reacción contribuyen dos grandes actores presentes en la superficie del catalizador en condiciones de operación<sup>23</sup>: la función oxidorreductora, que desempeña el metal, y la función ácido/base, que desempeña el soporte.

En 1986 Parera et ál. propusieron un esquema global de reacción de catalizadores bifuncionales aplicado al reformado de hidrocarburos cíclicos de seis átomos de carbono<sup>202</sup>,

### VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

que enriquecía la propuesta inicial de 1953<sup>23</sup>, valido en condiciones de operación industriales<sup>231</sup> (460-525°C, 34-50 atm de H<sub>2</sub>, WHSV 0.9-5 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> y relaciones H<sub>2</sub>/HC 3-10 con catalizador Pt-alúmina<sup>223</sup>). Derivado de este, se muestra en la **figura VIII.3** el esquema ampliado<sup>24</sup> para incorporar reacciones observadas en laboratorio en condiciones diferentes a las habituales en la industria, como la ciclación directa C6 de hidrocarburos de cadena abierta.



**Figura VIII.3:**

*Esquema de reacción del n-hexano sobre un catalizador bifuncional.*

Gran parte de la complejidad del proceso radica en la diferente sensibilidad de cada reacción a las características estructurales del catalizador<sup>232</sup>:

- (a) La hidrogenolisis, que rinde fragmentos C1-C5, se considera una reacción sensible a la estructura, que requiere centros activos formados por un conjunto de varios átomos metálicos contiguos<sup>166, 233-236</sup>, localizados en los bordes de los cristales de Pt<sup>213</sup>. En consecuencia, la selectividad a hidrogenolisis disminuye con el tamaño de los cristales de Pt, i.e., al aumentar la dispersión metálica<sup>194</sup>.
- (b) La aromatización también parece condicionada por la estructura cristalina, y se ha propuesto que se desarrolla sobre conjuntos con 3 átomos de Pt<sup>213, 237-238</sup>. Estudios de cinéticas de reacción sobre más de 10 superficies cristalinas diferentes (con diversas orientaciones atómicas en terrazas y diferentes concentraciones en escalones y terrazas) concluyen que la máxima actividad en aromatización se alcanza sobre superficies escalonadas con terrazas de unos 5 átomos de ancho de Pt con orientación hexagonal<sup>232</sup>.
- (c) Se han propuesto dos mecanismos para la isomerización de esqueleto sobre metales<sup>222</sup>: desplazamiento de enlace<sup>239</sup> y cíclico<sup>240</sup>. Publicaciones más recientes<sup>241</sup> disciernen dos tipos de cada uno, 2 con desplazamiento de enlaces  $\sigma$  C-C (que difieren en la energía de activación), y 2 cíclicos (selectivo y no selectivo, que difieren en la ruptura de un enlace C-C terciario o secundario de un intermedio cíclico adsorbido). No ha sido posible describir con exactitud y caracterizar la naturaleza real de los centros activos asociados con cada camino de reacción (cíclico / desplazamiento) ni incluso sobre cristales simples<sup>242</sup>. Existen resultados contradictorios respecto a la influencia del tamaño cristalino: según Ponec et ál.<sup>241</sup>, con bajas dispersiones (mayor tamaño partículas metálicas) compiten los 2 mecanismos de desplazamiento de enlace y el cíclico selectivo, mientras que con altas dispersiones parece predominar el cíclico no selectivo; otros estudios indican que el desplazamiento de enlace está favorecida por altas dispersiones, mientras que la ciclación la favorecen grandes cristales<sup>242</sup>. Se ha apuntado incluso que, en muestras con un 0.5% Pt, predomina el desplazamiento de enlace<sup>243</sup>.

Estas últimas contradicciones es probable que pudieran explicarse por diferencias en las condiciones de reacción: así por ejemplo, con el catalizador EUROPT-1 a bajas temperaturas se



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

favorecen múltiples rupturas e isomerización, a media temperatura se favorece la ruptura interna y el cierre de anillos C5 bajo control de la presión parcial de H<sub>2</sub>, y con alta se favorecen la ruptura terminal y la aromatización<sup>194</sup>. Además de la temperatura y la presión de trabajo, se ha demostrado que la relación hidrógeno/hidrocarburo gobierna la dirección de la conversión sobre metales<sup>2, 207</sup>, de forma que los rendimientos de las reacciones de hidrocarburos sobre estos dependen de la presión parcial de hidrógeno, y existe un máximo a una p<sub>H2</sub> óptima que se desplaza hacia mayores presiones al incrementar la temperatura<sup>244-245</sup>. El hidrógeno previene la extrema disociación del hidrocarburo y la formación de coque (a presiones por debajo del máximo); regula la concentración de intermedios superficiales (y por ende la selectividad a productos); puede ocupar los centros activos y suprimir la actividad (a altas presiones por encima máximo); y en reacciones C5-cíclicas sirve como cocatalizador<sup>245</sup>. Con bajas presiones parciales de H<sub>2</sub> se hacen prominentes las transformaciones no destructivas<sup>244</sup>, siendo los hexenos el único producto primario, como cabe esperar en un Pt altamente carbonizado<sup>207</sup>.

Del mismo modo, la relación entre centros metálicos/centros ácidos determina el resultado final<sup>219</sup>. Sobre Pt/mordenita, e.g., el paso limitante de la reacción de reformado de n-hexano es la isomerización de los hexenos en los centros ácidos<sup>221</sup>. El esquema de reacción varía cuando se emplea como soporte un compuesto de escasas o nulas propiedades ácidas, como es el caso del MgO que hemos utilizado en este trabajo: el sistema Pt/MgO proporciona una alta selectividad hacia la aromatización<sup>246-247</sup>. La misma tendencia se encuentra en Pt sobre zeolita L<sup>248-250</sup>, donde los centros ácidos del soporte no participan en la reacción. Esta selectividad se asocia a la interacción Pt-soporte<sup>251-254</sup>, que permite estabilizar pequeños *clusters* metálicos<sup>35</sup>, y, en el caso de tamices moleculares, también a condicionantes estéricos<sup>255-257</sup>. Sobre estos soportes no ácidos se han propuesto dos vías principales de aromatización, por cierre de anillo<sup>258</sup>:

- (a) Catalizado por Pt<sup>259-260</sup>, de forma que su contribución a la velocidad total de aromatización es proporcional a la superficie metálica total, e independiente del tamaño de partícula. Esta vía también actuaría sobre alúmina no ácida<sup>261</sup>.
- (b) Térmico de los hexatrienos formados por deshidrogenación del n-hexano sobre Pt. Así, con un catalizador Pt/MgO, a alta temperatura y baja presión parcial de H<sub>2</sub>, se

favorece la formación de intermedios olefinicos y se incrementa la contribución de la ciclación térmica de trienos a la velocidad global de aromatización<sup>154</sup>.

La gran ventaja del empleo de soportes no ácidos es que previene la caída del rendimiento debida al craqueo sobre los centros ácidos<sup>262</sup>.

En el estudio de este complejo esquema de reacción siempre se pone especial empeño en controlar la importancia de las industrialmente indeseables reacciones laterales de craqueo, ya comentada, y de formación de coque. Esta última obliga, en las plantas de reformado, a la regeneración periódica del catalizador, sobre cuya superficie se forma una monocapa de material carbonoso. Estudios de catalizadores de reformado mediante Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) muestran que estos depósitos son cúmulos amorfos de estructuras poliaromáticas de menos de 1 nm de espesor, formados paralelamente a las caras cristalinas de alúmina; estas estructuras se producen aleatoriamente, tienen carácter poroso y no ejercen un bloqueo preferencial de las partículas de Pt<sup>78</sup>. En los catalizadores de reformado pueden distinguirse 2 tipos de coque<sup>263</sup>: uno más hidrogenado, cercano al metal, y uno más polimerizado. La proporción de cada uno depende de las condiciones de operación, de forma que a mayor presión de trabajo mayor contenido del coque más pesado, que contiene menos H, y es más gráfitico, pero resulta menos tóxico para la actividad metálica<sup>264</sup>; respecto a la influencia de la temperatura, no parece afectar la cantidad de coque, aunque si su estructura (evoluciona de una estructura bidimensional a tridimensional) y su composición (menor contenido de hidrógeno a mayor temperatura)<sup>232</sup>. Aunque se trata de un proceso no deseado, la participación del coque en el complejo mecanismo del reformado es muy importante, pues se ha comprobado que tiene capacidad para almacenar e intercambiar hidrógeno, de modo que actúa como medio para la transferencia de H, desplazando la selectividad hacia la deshidrociclación frente a la isomerización<sup>265</sup>.

La formación de coque sobre los catalizadores de reformado es un complejo fenómeno en que participan tanto la función metálica como la ácido-básica<sup>266-268</sup>. Se han identificado dos rutas sobre centros metálicos, una con participación de unidades C1, y otra con polimerización de polienos superficiales, y una tercera ruta sobre centros ácidos, donde se formaría coque por polimerización catiónica<sup>2</sup>. Existen, sin embargo, diferentes modelos sobre el efecto del coque en las funciones ácido-base y metálica de un catalizador de reformado de naftas: en el de

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Sachtler<sup>269</sup> para un sistema en una planta de refino con introducción continua de cloruro, la reducción en la actividad de la función metálica sería la única responsable de la pérdida de resolución del catalizador; otros autores concluyen que la rápida desactivación inicial del catalizador se debe principalmente a la deposición de coque sobre el metal, mientras que la desactivación a largo plazo, más lenta, está fuertemente influida por la deposición sobre centros ácidos<sup>270-271</sup>. No obstante, hay resultados que contradicen esta última propuesta, siendo la deposición de carbón sobre la función metálica la que controla la desactivación a largo plazo de los catalizadores de reformado<sup>272-273</sup>.

En todo caso, la formación de una capa carbonosa sobre una superficie metálica parece depender fuertemente de la topografía de dicha superficie: se ha comprobado que una superficie plana se recubre más fácilmente con esta capa que una superficie quebrada<sup>187</sup>. Como además las partículas metálicas de mayor tamaño presentan mayor cantidad de superficies planas que las pequeñas, se ha podido establecer una relación entre la velocidad de desactivación por coque y el tamaño de las partículas de Pt<sup>274</sup>.

### VIII.1.C. DETERMINACIÓN DE CENTROS ACTIVOS POR ENVENENAMIENTO SELECTIVO.

La utilización de venenos selectivos en la interpretación de la actividad de catalizadores mediante reacciones test persigue determinar el grado de participación de los supuestos centros activos en el proceso. La idea es introducir, en el flujo de reactivos, compuestos que interaccionan específica y preferentemente con determinados centros activos, inhibiendo su participación en el proceso, y analizar las alteraciones que esto produce en la actividad y en la distribución de productos de la reacción<sup>275</sup>.

Siguiendo esta estrategia, y con el fin de analizar la supuesta naturaleza bifuncional de los catalizadores de Pt soportado en el reformado de hidrocarburos, se han empleado compuestos que actuaban como presuntos venenos para el metal o para los centros ácido-base del soporte.

Respecto al metal se ha ensayado como veneno el azufre, administrado como tiofeno, compuesto al que la bibliografía atribuye una influencia restringida casi por completo a la función metal de los sistemas<sup>14, 276-277</sup>. Cuando los catalizadores trabajan en estado no sulfurado, es decir, sin haber sido sometidos a ningún tratamiento previo de sulfuración y sin incluir ningún compuesto con azufre en la alimentación, la deposición por coque es la principal y

prácticamente única responsable de la desactivación del catalizador<sup>278</sup>. Desde la introducción del Pt en catalizadores de reformado se ha reconocido que la presencia de compuestos de S en el alimento produce un envenenamiento gradual del catalizador<sup>279</sup>, envenenamiento parcialmente reversible. Estos compuestos se encuentran comúnmente como impureza en las naftas y reaccionan fácilmente con Pt bloqueando la función metálica<sup>23, 218, 275, 280</sup>, por lo que, debido a la pérdida de actividad resultante, la concentración de S debe mantenerse por debajo de un umbral con catalizadores frescos<sup>281</sup>. En distintos países, el contenido en azufre, en diferentes fracciones petroquímicas, se está reduciendo considerablemente, dependiendo del medio en que se van a utilizar. Así, la UE presentará antes de diciembre de 2013 un informe sobre la aplicación de las directrices sobre el empleo de combustibles marinos en sus costas, dando seguidamente un plazo de 18 meses para que los barcos las adopten<sup>282</sup>.

No obstante lo anterior, y como se anticipó en el apartado I.2.B.1, se conoce el beneficioso efecto de estabilización del S sobre los catalizadores de reformado de naftas desde casi sus comienzos en la industria del refino<sup>283</sup>. Así, es preceptivo un tratamiento previo de los mismos con S antes de comenzar su empleo, para evitar los perjudiciales efectos de la exotérmica hidrogenolisis<sup>192</sup>. Este resultado se explica en base al ataque preferencial del S sobre los centros responsables de la hidrogenolisis<sup>284-285</sup>, reacción que precisa mayores conjuntos de átomos de Pt, por lo que el S adsorbido la bloquea, con independencia de las condiciones de pretratamiento<sup>26</sup>. Se ha comprobado que es más ventajoso el tratamiento previo del catalizador con S, usando H<sub>2</sub>S durante la etapa de reducción, en lugar de mantener una concentración en el flujo de nafta a procesar<sup>285-286</sup>. Este resultado se achaca a que, a presión atmosférica, la presulfuración favorece una distribución homogénea del S<sup>287</sup>.

Además de suprimir o reducir la no deseada hidrogenolisis, el presulfurado del catalizador tiene como consecuencia una alta selectividad hacia la deshidrociclación<sup>276</sup>, que en ensayos con hexano se atribuye a que se favorece un cierre de anillo C6 catalizado por el metal, como se ha demostrado con sistemas Pt/soporte no ácido presulfurados<sup>288</sup>. Este resultado concuerda con la hipótesis de que la deshidrociclación ocurre sobre un único átomo metálico como centro activo<sup>289</sup>.

Podemos concluir que, en presencia de S, a) se diluye la superficie metálica libre, b) se forma menos coque sobre la superficie metálica<sup>14</sup>, y c) este coque no evoluciona a la forma “dura” grafitica<sup>264</sup>, quedando en la forma “blanda” más rica en H y menos dañina para la actividad catalítica<sup>290</sup>. Los modelos propuestos<sup>223, 269, 291-292</sup> para justificar estos efectos se

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

basan en efectos estéricos, fundamentalmente, aunque no deban despreciarse los electrónicos<sup>293</sup>.

Se ha reportado que el procedimiento de preparación del catalizador, condiciona el nivel de adsorción de S, en tanto que determina el grado de dispersión del Pt, de forma que, a mayor dispersión mayor resistencia frente a la adsorción de éste<sup>275, 294-296</sup>.

Para examinar la participación de los centros ácidos del soporte en el reformado, se ha utilizado como veneno la piridina, que puede actuar como base de Lewis merced al par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. Existen antecedentes del empleo de esta molécula con este fin<sup>14, 192, 218, 297</sup>. Se ha publicado que la piridina envenena tanto los centros metálicos como los ácidos<sup>298</sup>, pero en condiciones de temperatura adecuada, el efecto sobre el metal es reversible<sup>273</sup>. En presencia de piridina se afecta principalmente la velocidad de isomerización<sup>2</sup>, aunque también la de deshidrociclación<sup>194, 275</sup>. Estos efectos se han obtenido sobre EUROPT-1, catalizador de referencia con Pt al 6.3% sobre SiO<sub>2</sub>, y son idénticos a los provocados por el pretratamiento de sulfurado<sup>194</sup>, y también con Pt/alúmina, donde el efecto es más notable<sup>275</sup>.

### VIII.2. EXPERIMENTAL.

Los ensayos de actividad se han realizado en un reactor de flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard 5890 A –Series II*. El reactor estaba constituido por un tubo hueco de acero inoxidable de 19 cm de longitud y ¼” de diámetro interno, provisto en su interior de una placa cerámica sobre la que se depositaba el catalizador entre dos láminas de lana de vidrio. El reactor tubular estaba rodeado por un cilindro de material cerámico, en el que se encontraba embutida una resistencia que actuaba como material calefactor, controlándose en todo momento la temperatura en el lecho catalítico mediante una sonda K (termopar Cr-Al). El conjunto de reactor y conducciones asociadas se alojaba dentro de una cámara u horno donde la temperatura se mantenía a 130°C, para evitar la condensación de productos gaseosos. Los reactivos se introducían en estado líquido, mediante un inyector *SAGE ATI-ORION mod. 361*, en una cámara de inyección mantenida a 120°C, donde el reactivo se vaporizaba y era arrastrado hacia el reactor por el gas portador / reactivo H<sub>2</sub>. El control de la temperatura se realizaba mediante reguladores automáticos, utilizando como sensores sondas

tipo K (termopar Cr-Al). El caudal de gases, tanto para la reacción como para los tratamientos de activación previos del catalizador, era regulado mediante controladores de flujo másico de gases. El Instituto de Control de Procesos del CSIC diseñó el sistema regulador de temperatura, el horno de reacción y los controladores de flujo másico de gases.

Tras el paso de la mezcla gaseosa por el lecho catalítico, donde se producía la reacción química, los productos de reacción se dirigían hacia el cromatógrafo de gases, donde una válvula de tres vías permitía el muestreo periódico de la mezcla gaseosa efluente. Los componentes de la mezcla eran separados en el cromatógrafo a 45°C mediante una columna capilar de sílice fundida *Tracer Petrocol* (longitud 100 m, diámetro interno 0.25 mm, con 0.50  $\mu\text{m}$  de espesor de película de fase TRB-1), siendo analizados posteriormente con un detector de ionización de llama (FID). La identidad de los productos de reacción fue confirmada por análisis del gas efluente en un espectrómetro de masas conectado en línea con el cromatógrafo de gases: estos ensayos fueron efectuados por el Servicio Centralizado de Espectrometría de Masas de la Universidad de Córdoba.

### VIII.2.A. CONDICIONES DE REACCIÓN.

Los ensayos de actividad se han realizado a presión atmosférica utilizando ciclohexano y n-hexano como reactivos. Previamente, el precatalizador era introducido en el reactor entre dos láminas de fibra de vidrio, siendo activado *in situ* de acuerdo con los procedimientos descritos en el apartado II.2.C. Las condiciones de reacción empleadas en cada caso se describen a continuación.

- (1) Ensayos de actividad catalítica con ciclohexano (CHA, *Merck ref. 102832*). Se ha utilizado en las experiencias un peso de aproximadamente 0.100 g de precatalizador, realizándose la reacción a 300°C, con un flujo de 3.54 mL/h de ciclohexano y un caudal de H<sub>2</sub> de 1470 mL/h, por lo que las reacciones se han realizado con una relación molar H<sub>2</sub> a CHA igual a 2, y con una velocidad espacial másica (WHSV, *weight hourly space velocity*) de 30±6 h<sup>-1</sup> (i.e., fluyen 30±6 g de ciclohexano por g de catalizador cada hora). El sistema se programó de manera que se tomaba una muestra cada 12 minutos. Tras alcanzarse el estado pseudo-estacionario sobre las 2 horas de operación, se detenía la inyección de ciclohexano, y tras 30 minutos en flujo de H<sub>2</sub> a la misma temperatura, se comenzaba a inyectar

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

ciclohexano con 100 ppm de tiofeno (1,2 mM). De nuevo, al alcanzarse el estado estacionario, cesaba la introducción de reactivo, y tras 30 minutos en flujo de H<sub>2</sub> a la misma temperatura, se volvía a emplear ciclohexano puro, para comprobar la reversibilidad del envenenamiento que el catalizador sufría por causa del tiofeno.

Adicionalmente, se han realizado ensayos para los catalizadores Pt<sub>1</sub>(Aa)/M-R y Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF-R en las mismas condiciones, pero sustituyendo el tiofeno por piridina (100 ppm, i.e., 1,26 mM), para comprobar la posible influencia de los centros superficiales de naturaleza ácida en el mecanismo de la reacción.

La incertidumbre en los resultados de actividad es inferior en todos los casos a  $\pm 3$ .

- (2) Ensayos de actividad catalítica con n-hexano (*Aldrich ref. 19.638-6*). Salvo indicación expresa, en cada experiencia se ha utilizado un peso de precatalizador de aproximadamente 0.100 g, con un flujo de 1.8 mL/h de n-hexano, y un caudal de 618 mL/h de H<sub>2</sub> (i.e., con una relación molar H<sub>2</sub>/nC<sub>6</sub> de 2, y una velocidad espacial de  $12 \pm 2 \text{ h}^{-1}$ ), programándose el sistema para realizar adquisición de muestras cada 12 minutos durante las 2 – 3 horas que se prolongaba cada experiencia, periodo en el que se alcanzó el estado pseudoestacionario en todos los casos. Se han realizado dos series de experiencias: en una las reacciones se realizaron incrementando sucesivamente la temperatura, a 325, 350, 375, 400, 425 y 450°C; en la segunda serie se realizaron las reacciones a 450°C, utilizando sucesivamente n-hexano puro, n-hexano dopado con 100 ppm de piridina, de nuevo puro, dopado con 100 ppm de tiofeno, y finalmente puro.

La incertidumbre en los resultados de actividad es inferior en todos los casos a  $\pm 2$ .

Se han realizado ensayos en blanco con ambos reactivos, ciclohexano y n-hexano, utilizando las condiciones de reacción ya descritas en ausencia de catalizador, introduciendo en el reactor tanto lana de vidrio, como lana de vidrio con cada uno de los soportes usados en la preparación de los catalizadores, no observándose actividad alguna en ninguno de los casos ensayados. De estos resultados se puede concluir que, en ausencia de catalizador, no se produce ningún tipo de reacción en las condiciones de trabajo empleadas.

**VIII.2.B. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.**

El estudio de las reacciones que ocurren sobre un catalizador heterogéneo está dificultado por el ineludible intercambio de materia y energía que ocurre entre fases. Esta circunstancia obliga a un trabajo previo para determinar las condiciones de mínima resistencia a la difusión, de manera que se pueda garantizar que la reacción química sea el proceso determinante de los resultados de actividad catalítica. Afortunadamente, el gran número de investigaciones realizado sobre los mecanismos de transferencia de masa y calor en los procesos heterogéneos permite disponer de un apoyo teórico de entidad, de manera que es perfectamente factible diseñar un proceso en el que la etapa controlante sea la reacción química<sup>299-300</sup>. De acuerdo con esto, se ha comprobado que en las condiciones empleadas en nuestros ensayos de actividad, los resultados no se ven afectados por fenómenos de difusión:

- (1) Transferencia de calor: hemos supuesto que su influencia es insignificante, por haberse empleado un reactor de volumen pequeño, con escasas cantidades de reactivo. En consecuencia, se ha supuesto que en el lecho del catalizador han existido condiciones isotérmicas durante su participación en los ensayos de actividad.
- (2) Transferencia de materia: existen tres tipos de mecanismos a considerar,
  - (a) *Difusión interparticular*: al operar a temperatura y presión constantes, se puede estimar una relación lineal entre la velocidad de reacción y la masa de catalizador. Pruebas realizadas con los catalizadores confirman dicha hipótesis de trabajo, por lo que podemos concluir que su influencia es muy limitada en las condiciones de reacción ensayadas.
  - (b) *Difusión intraparticular*: no tiene una influencia apreciable, ya que pruebas realizadas con catalizadores que poseían distinto tamaño de partícula han dado una velocidad de reacción similar.
  - (c) *Difusión en la capa límite*: pruebas realizadas a distintas masas de catalizador y flujos de reactivos, manteniendo su relación molar constante han dado como conclusión una influencia poco apreciable.



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

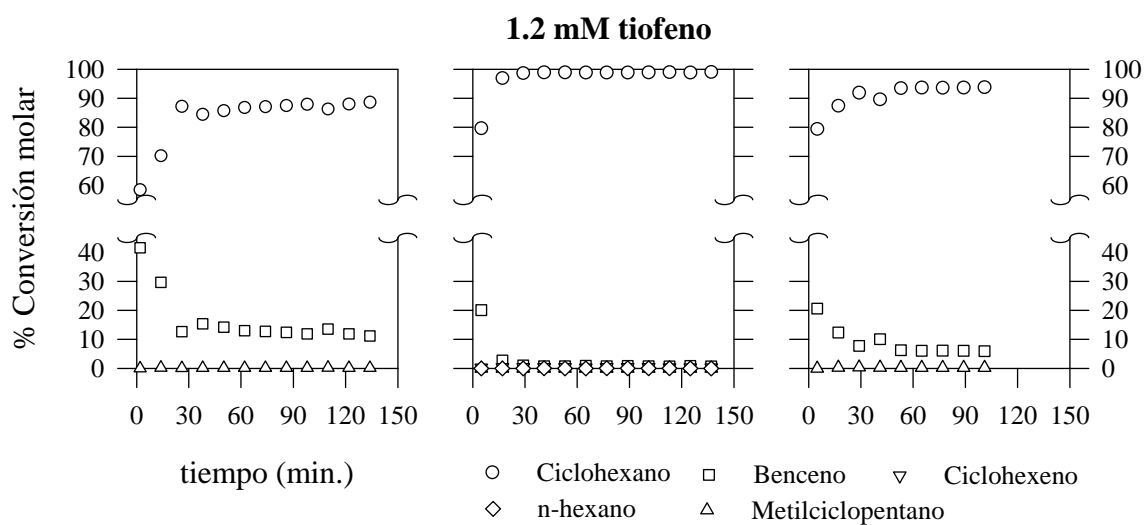
### VIII.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### VIII.3.A. DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO.

Los resultados obtenidos en los ensayos de actividad, realizados en las condiciones descritas en el apartado VIII.2.A con los diferentes catalizadores, se muestran a continuación. En cada caso, junto con las gráficas conversión molar – tiempo, se incluye una tabla en la que se indican el peso teórico de Pt (en mg) sobre el catalizador, la velocidad espacial (WHSV, en  $\text{h}^{-1}$ ) en la reacción, y los datos porcentuales de conversión molar por mg de Pt y selectividad a los diferentes productos en el estado pseudo-estacionario, a las dos horas de trabajo. Los valores de conversión molar por mg de Pt corresponden a la actividad frente a ciclohexano puro (%Xm), ciclohexano con 100 ppm (1,2 mM) de tiofeno (%Xm (S)), y ciclohexano puro tras el ensayo de envenenamiento con tiofeno (%Xm\*), indicando los valores entre paréntesis el porcentaje de actividad residual (durante y después del envenenamiento) frente a la obtenida con ciclohexano puro.

##### VIII.3.A.1. Pt soportado sobre los sistemas denominados S, F y SF.

En las **figuras VIII.4 – 11** se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre SF, y en las **figuras VIII.12 – 15** los de los catalizadores soportados sobre F y S. Además, se incluyen en este apartado los resultados de las experiencias con catalizadores soportados sobre alúmina, en las **figuras VIII.16 – 19**.

**Figura VIII.4.****Pt<sub>0.25</sub>(Hq)/SF – R**WHSV 27.7 h<sup>-1</sup>

0.25 mg Pt

% Xm      49.4

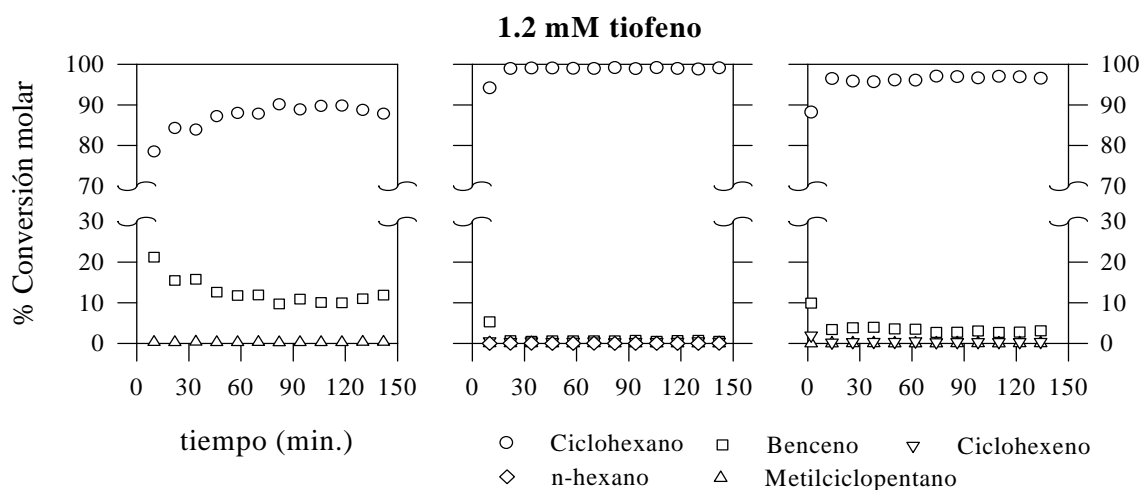
98.5% benceno + 1.5% metilciclopentano

% Xm (S)    4.3 (8.7%)

69% benceno + 30% metilciclopentano + 1% ciclohexeno

% Xm\*      25.4 (51 %)

96% benceno + 4% metilciclopentano

**Figura VIII.5.****Pt<sub>0.25</sub>(Hq)/SF – C/R**WHSV 27.5 h<sup>-1</sup>

0.25 mg Pt

% Xm      44.1

97.5% benceno + 2.5% metilciclopentano

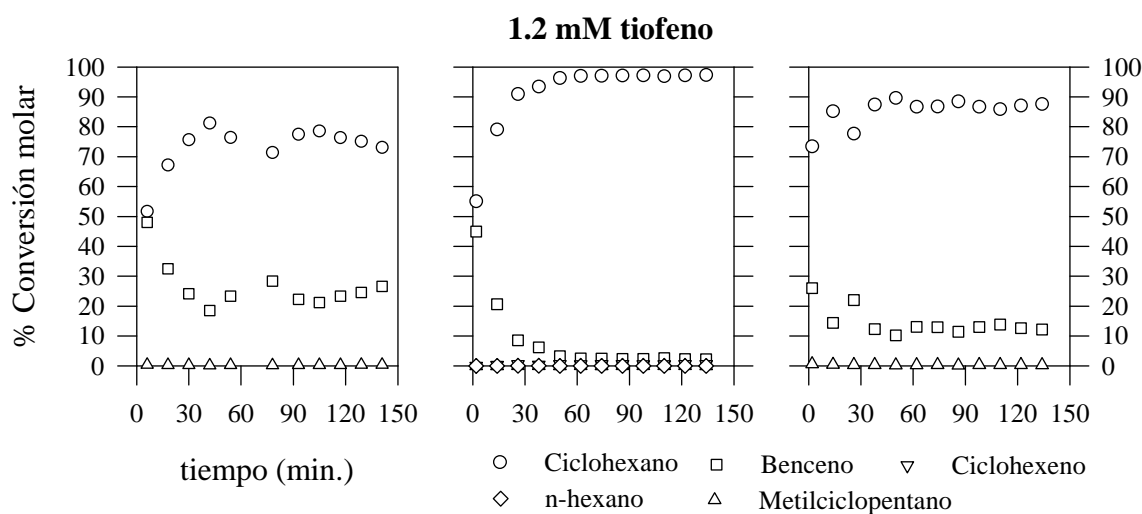
% Xm (S)    4.1 (9%)

59% benceno + 41% metilciclopentano

% Xm\*      12.8 (29%)

88.8% benceno + 10.6% metilciclopentano + 0.6% ciclohexeno

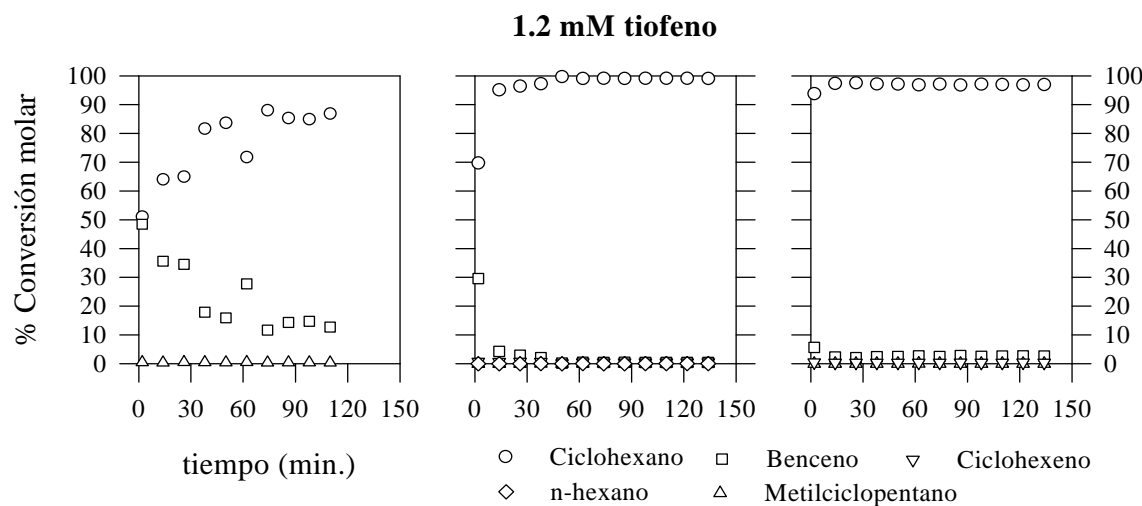
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.6.**

$Pt_{0.50}(Hq)/SF - R$

WHSV 28.1 h <sup>-1</sup>	0.49 mg Pt
% Xm	46.0
% Xm (S)	5.6 (12%)
% Xm*	26.3 (57%)
	98.7% benceno + 1.3% metilciclopentano
	80.5% benceno + 18.8% metilciclopentano + 0.7% ciclohexeno
	97.75% benceno + 2.25% metilciclopentano



**Figura VIII.7.**

$Pt_{0.50}(Hq)/SF - C/R$

WHSV 27.6 h <sup>-1</sup>	0.50 mg Pt
% Xm	27.5
% Xm (S)	1.8 (6.5%)
% Xm*	6.0 (22%)
	97.3% benceno + 2.7% metilciclopentano
	48% benceno + 47% metilciclopentano + 3% ciclohexeno + 1% n-hexano
	87.5% benceno + 12.5% metilciclopentano

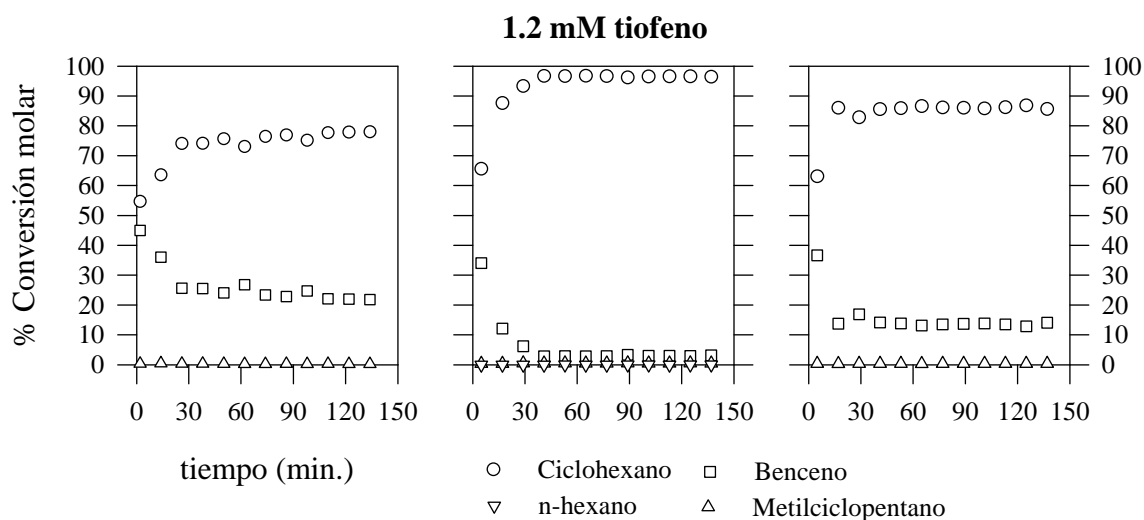


Figura VIII.8.

Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF – RWHSV 29.4 h<sup>-1</sup>

0.94 mg Pt

% X<sub>m</sub> 23.6

98.9% benceno + 1.1% metilciclopentano

% X<sub>m</sub> (S) 3.7 (16%)

85.4% benceno + 14.3% metilciclopentano + 0.3% n-hexano

% X<sub>m</sub>\* 14.9 (63%)

97.7% benceno + 2.3% metilciclopentano

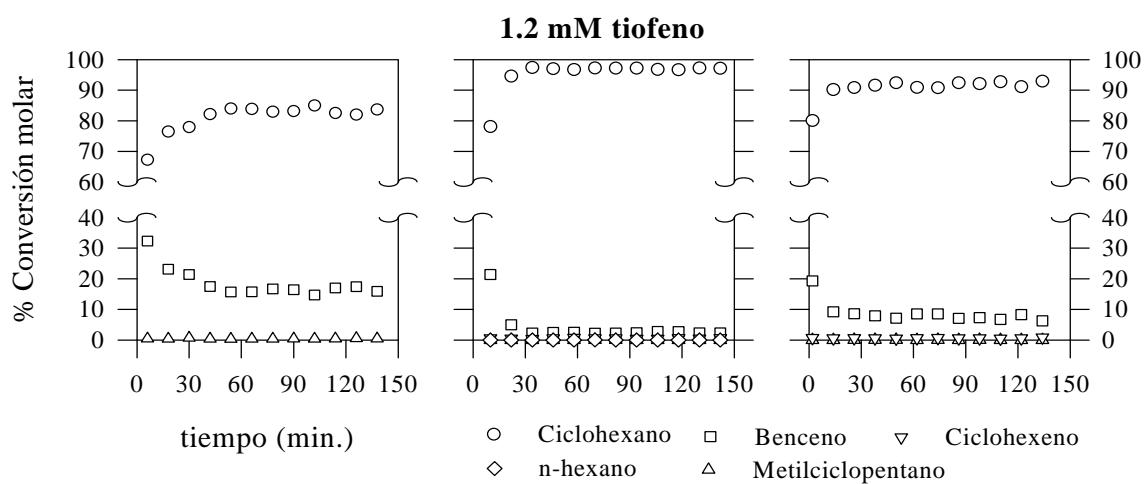


Figura VIII.9.

Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF – C/RWHSV 29.5 h<sup>-1</sup>

0.93 mg Pt

% X<sub>m</sub> 18.0

97.3% benceno + 2.7% metilciclopentano

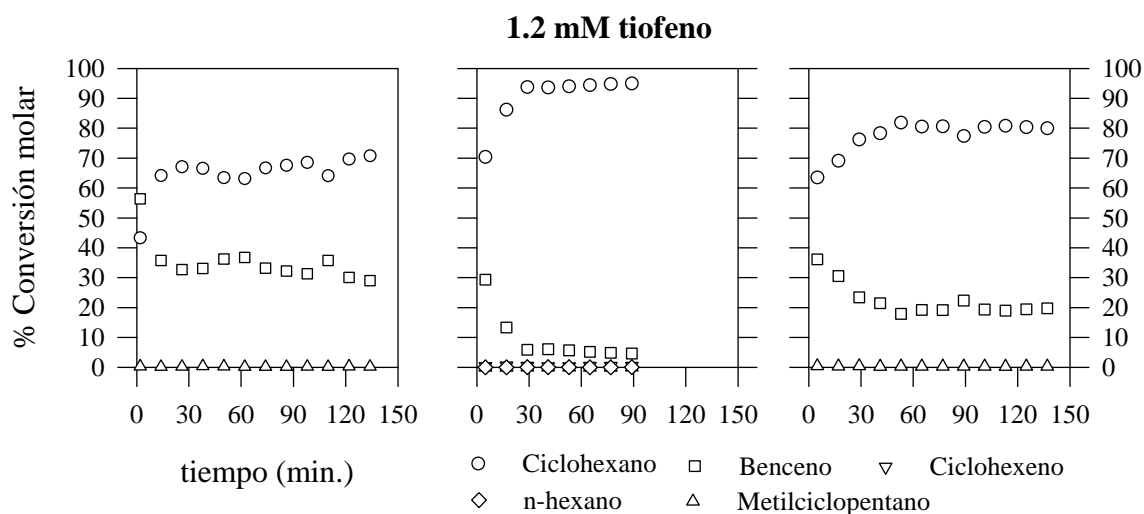
% X<sub>m</sub> (S) 3.2 (18%)

82.4% benceno + 17.6% metilciclopentano

% X<sub>m</sub>\* 8.0 (44%)

91.8% benceno + 8.2% metilciclopentano

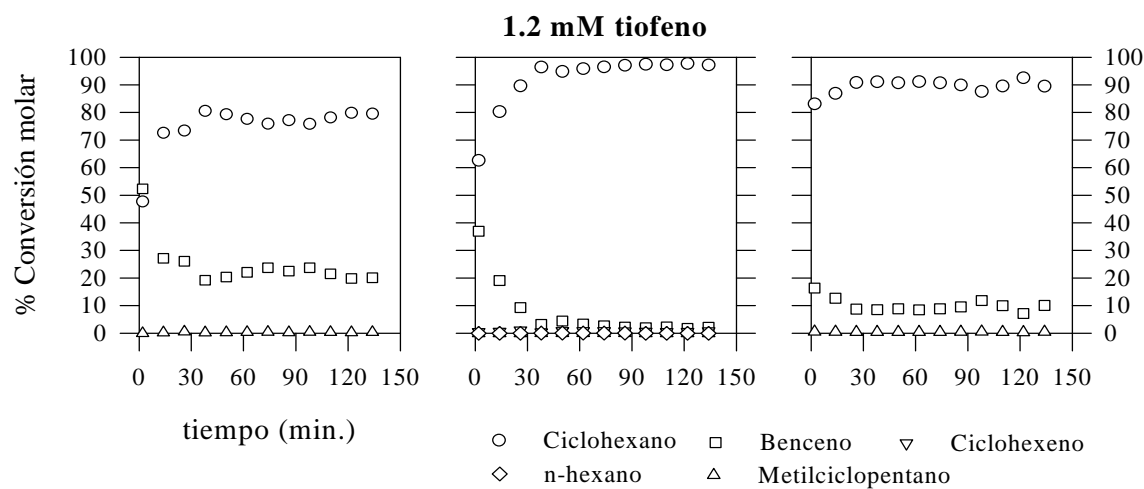
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.10.**

**Pt<sub>2</sub>(Hq)/SF – R**

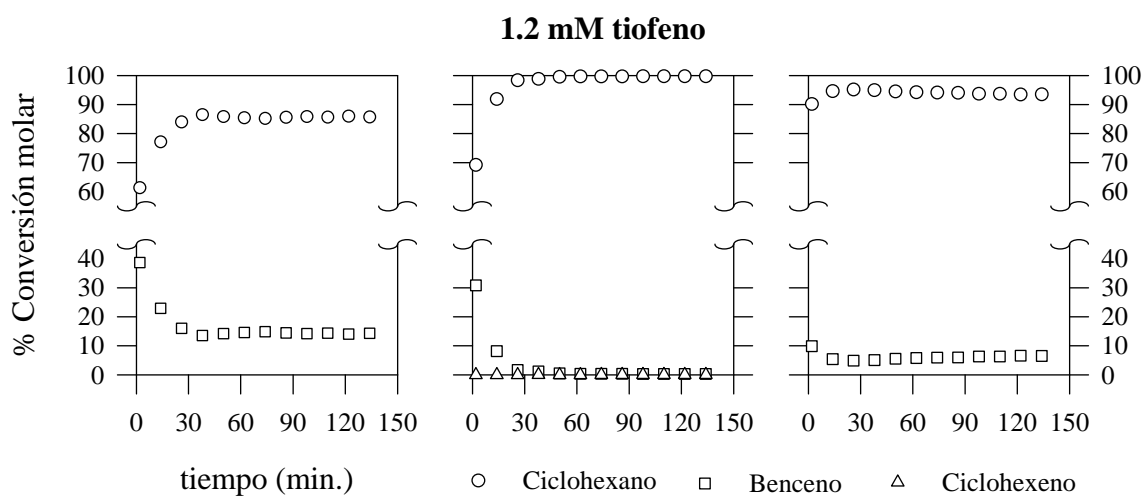
WHSV 28.5 h <sup>-1</sup>	1.94 mg Pt
% Xm	15.3      99.2% benceno + 0.8% metilciclopentano
% Xm (S)	2.6 (17%)      91.2% benceno + 8.2% metilciclopentano + 0.4% ciclohexeno + 0.2% n-hexano
% Xm*	10.1 (66%)      98.6% benceno + 1.4% metilciclopentano



**Figura VIII.11.**

**Pt<sub>2</sub>(Hq)/SF – C/R**

WHSV 28.7 h <sup>-1</sup>	1.94 mg Pt
% Xm	10.7      98.5% benceno + 1.5% metilciclopentano
% Xm (S)	1.3 (12.5%)      76.6% benceno + 22.2% metilciclopentano + 0.8% ciclohexeno + 0.4% n-hexano
% Xm*	3.8 (36%)      95.7% benceno + 4.3% metilciclopentano

**Figura VIII.12.**Pt<sub>1</sub>(Hq)/F – RWHSV 33.1 h<sup>-1</sup>

0.83 mg Pt

% X<sub>m</sub> 17.2

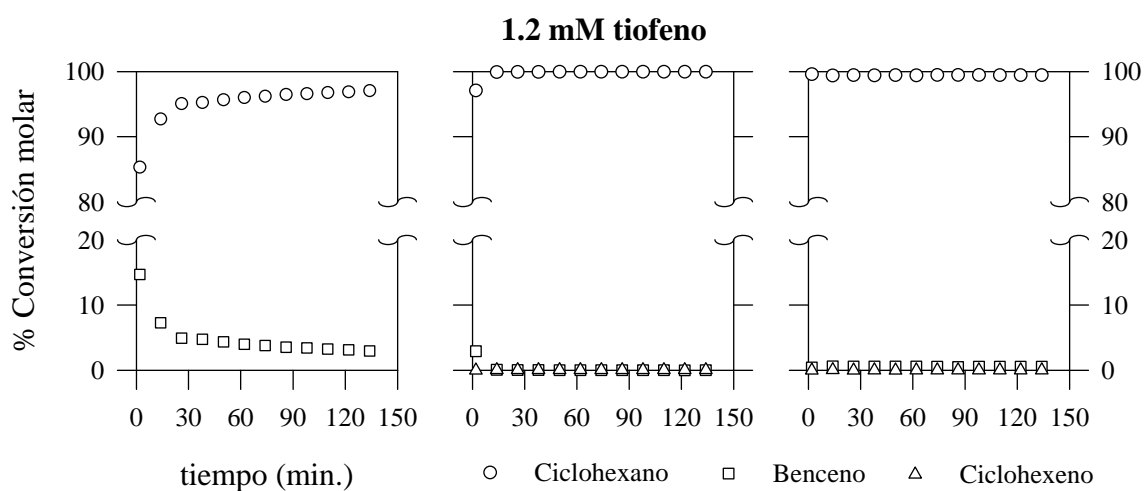
100% benceno

% X<sub>m</sub> (S) 0.4 (2.2%)

90% benceno + 10% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 7.8 (45%)

100% benceno

**Figura VIII.13.**Pt<sub>1</sub>(Hq)/F – C/RWHSV 32.9 h<sup>-1</sup>

0.84 mg Pt

% X<sub>m</sub> 3.5

100% benceno

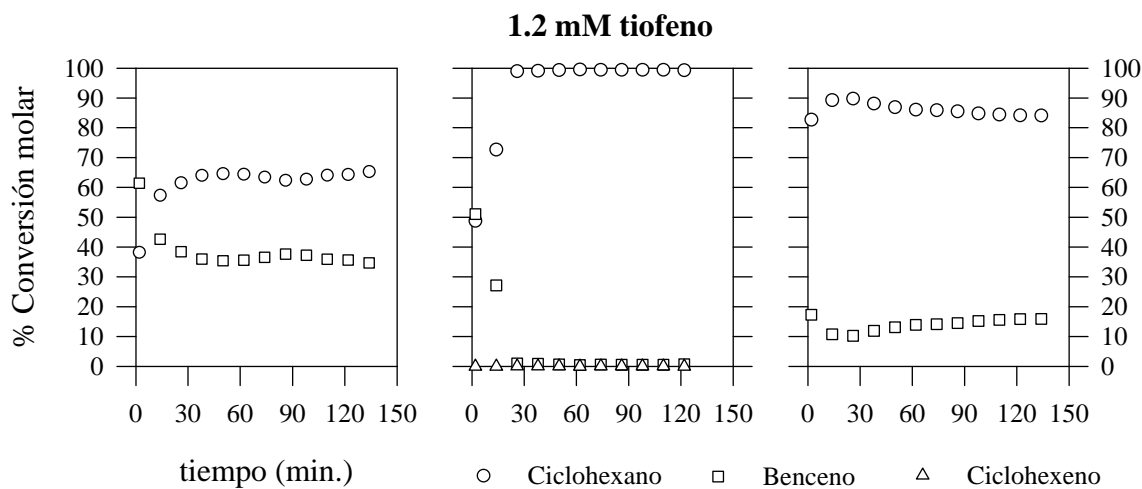
% X<sub>m</sub> (S) 0.1 (2%)

40% benceno + 60% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 0.7 (24%)

96.4% benceno + 3.6% ciclohexeno

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

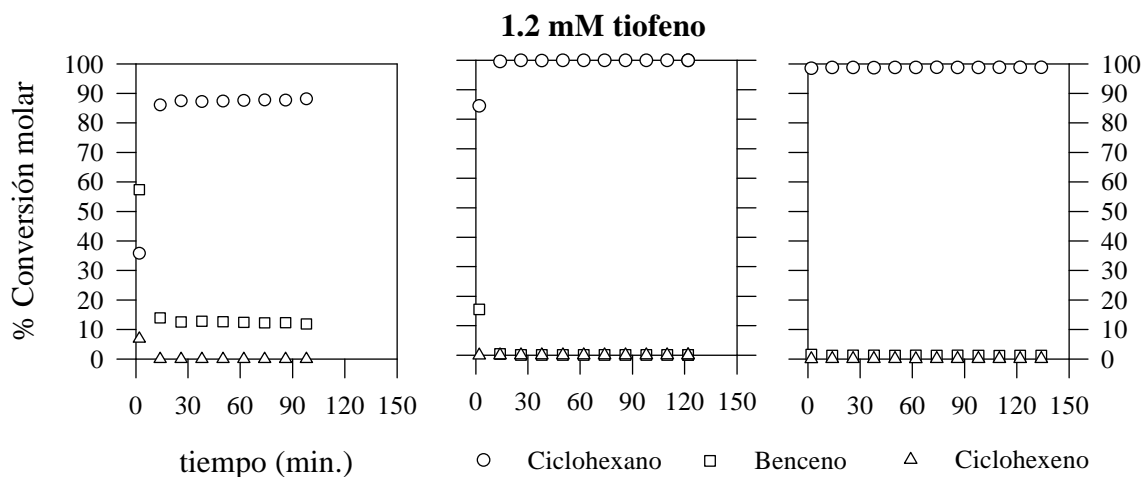


**Figura VIII.14.**

Pt<sub>1</sub>(Hq)/S – R

WHSV 28.8 h <sup>-1</sup>	0.96 mg Pt
% Xm	37.4
% Xm (S)	0.6 (2%)
% Xm*	10.6 (44%)

100% benceno
100% benceno
100% benceno



**Figura VIII.15.**

Pt<sub>1</sub>(Hq)/S – C/R

WHSV 28.1 h <sup>-1</sup>	0.98 mg Pt
% Xm	12.5
% Xm (S)	0.1 (0.8%)
% Xm*	1.2 (10%)

100% benceno
70% benceno + 30% ciclohexeno
98% benceno + 2% ciclohexeno

De estos resultados, hemos de destacar lo siguiente:

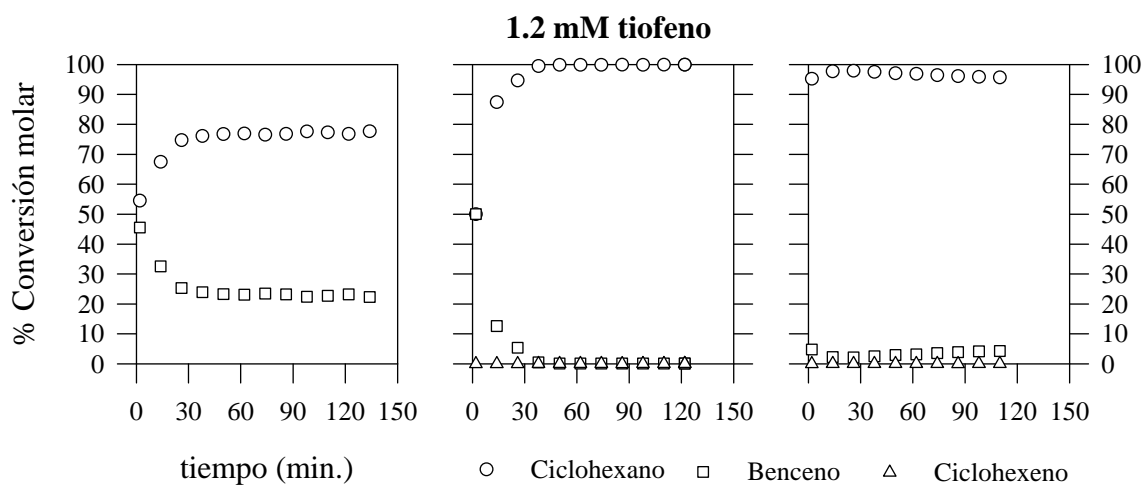
- (1) Sobre Pt/SF, con ciclohexano puro, se obtienen como productos benceno y metilciclopentano, variando los valores de selectividad a este último entre el 1 y el 3%. Este producto sería resultado de la migración de cierta fracción de intermedios insaturados C<sub>6</sub>, desde el centro metálico donde son deshidrogenados, hasta centros ácidos superficiales sobre el soporte con la suficiente fortaleza como para provocar la isomerización de estos intermedios<sup>207</sup>. Este fenómeno no se observa sobre los soportes S y F, de los que está compuesto el soporte mixto SF, por lo que esta propiedad superficial parece propia del soporte SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub>, y no el resultado de la contribución aritmética de los dos compuestos componentes.
- (2) En los sistemas Pt/SF, al incrementarse el contenido en metal, se observa un decrecimiento de la actividad por gramo de Pt, tanto para los sistemas preparados por reducción directa como para aquellos sometidos a calcinación previa, resultando más activos los catalizadores con menor contenido metálico. Cuando se comparan sistemas con el mismo contenido metálico (1%), los catalizadores obtenidos por deposición de Pt sobre los soportes S y SF son los más activos.
- (3) Frente al envenenamiento con tiofeno, los catalizadores Pt/SF se muestran más resistentes que los Pt/S y Pt/F, manteniendo valores de actividad superiores a los del resto de catalizadores. La distribución de productos se modifica, con la aparición de ciclohexeno, lo que se puede atribuir al impedimento estérico que supone el azufre para la deshidrogenación total del ciclohexano; se observa asimismo un incremento notable en la selectividad a metilciclopentano, y la presencia de n-hexano, en un pequeño porcentaje, que sería resultado de la ruptura de moléculas C<sub>6</sub> insaturadas sobre los centros ácidos del soporte<sup>207</sup>.
- (4) En los ensayos posteriores al envenenamiento con tiofeno, con ciclohexano puro, los catalizadores Pt/S, Pt/F y Pt/SF recuperan parcialmente la actividad inicial, en porcentajes variables, siendo los catalizadores activados por reducción directa los que más se recuperan, entre un 50 y un 70%. Respecto a la distribución de productos, el benceno vuelve a convertirse en el mayoritario, aunque la selectividad a metilciclopentano en los catalizadores Pt/SF se incrementa en relación a los ensayos iniciales.
- (5) En las condiciones experimentales ensayadas el tiofeno produce un envenenamiento



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

parcialmente reversible.

- (6) En todos los casos, los catalizadores activados por reducción presentan valores de conversión superiores a los obtenidos con los mismos catalizadores sometidos a calcinación previa.

**Figura VIII.16.****Pt<sub>1</sub>(Nq)/B – R**WHSV 30.5 h<sup>-1</sup>

0.91 mg Pt

% X<sub>m</sub> 25.0

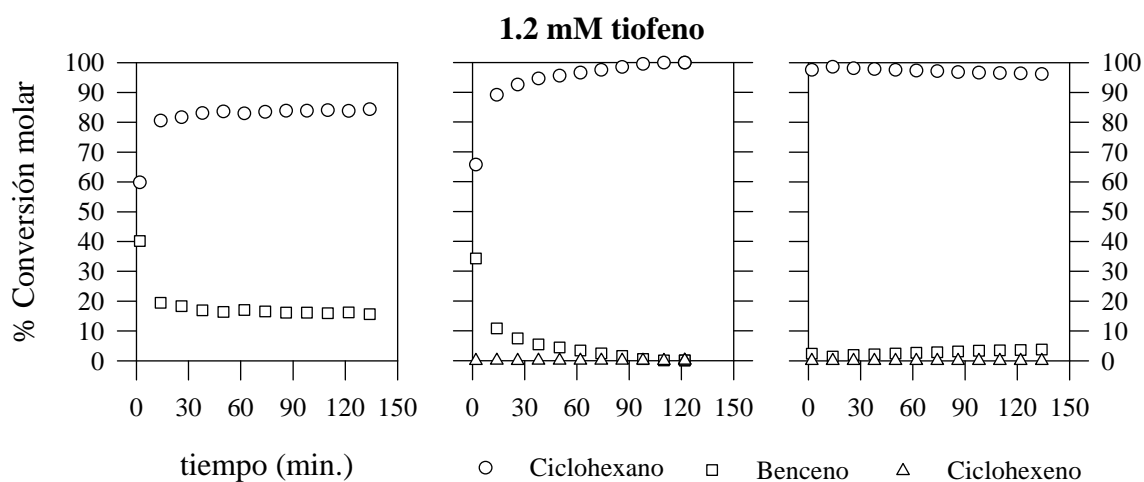
100% benceno

% X<sub>m</sub> (S) 0.1 (0.5%)

75% benceno + 25% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 4.8 (19%)

99.5% benceno + 0.5% ciclohexeno

**Figura VIII.17.****Pt<sub>1</sub>(Nq)/B – C/R**WHSV 30.2 h<sup>-1</sup>

0.91 mg Pt

% X<sub>m</sub> 17.6

100% benceno

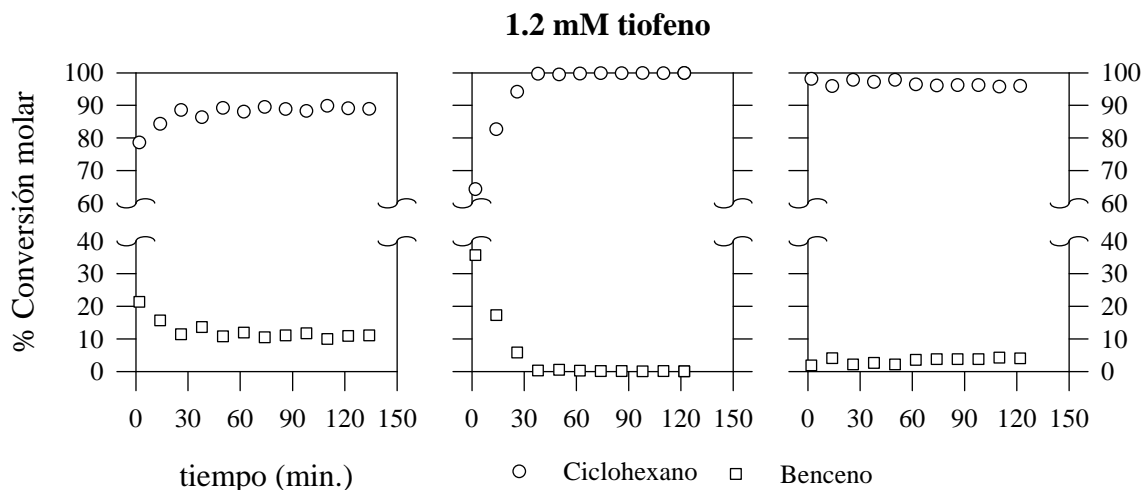
% X<sub>m</sub> (S) 0.1 (0.6%)

80% benceno + 20% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 4.2 (24%)

99.5% benceno + 0.5% ciclohexeno

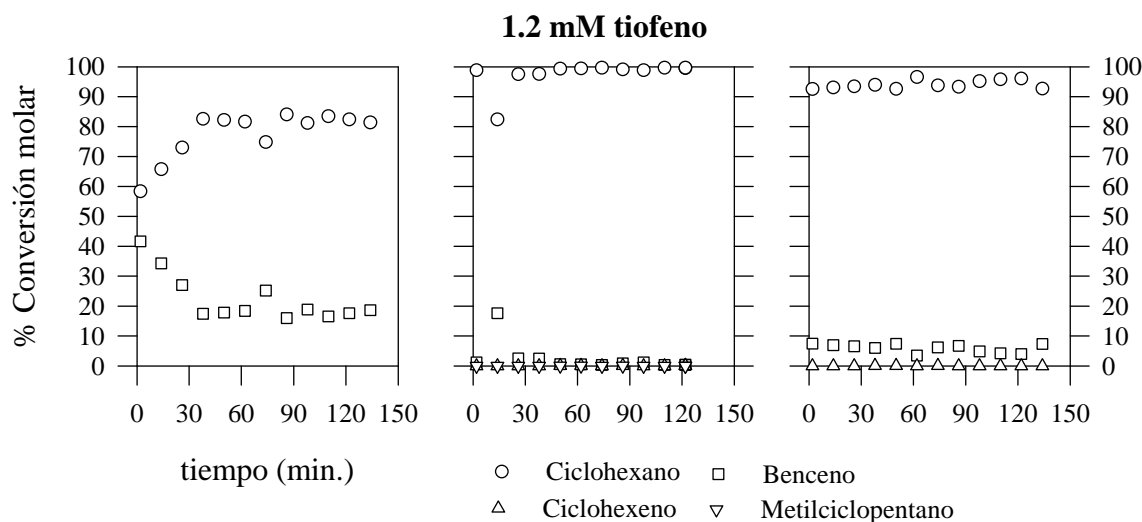
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.18.**

Pt<sub>1</sub>A – R

WHSV 27.9 h <sup>-1</sup>	0.99 mg Pt
% Xm      11.1	99.6% benceno + 0.04% metilciclopentano
% Xm (S)    0.1 (1%)	100% benceno
% Xm*      4.2 (38%)	100% benceno



**Figura VIII.19.**

Pt<sub>1</sub>A – C/R

WHSV 28.9 h <sup>-1</sup>	0.95 mg Pt
% Xm      18.4	100% benceno
% Xm (S)    0.4 (2.4%)	90.5% benceno + 7.1% ciclohexeno + 2.4% metilciclopentano
% Xm*      7.4 (40%)	100% benceno

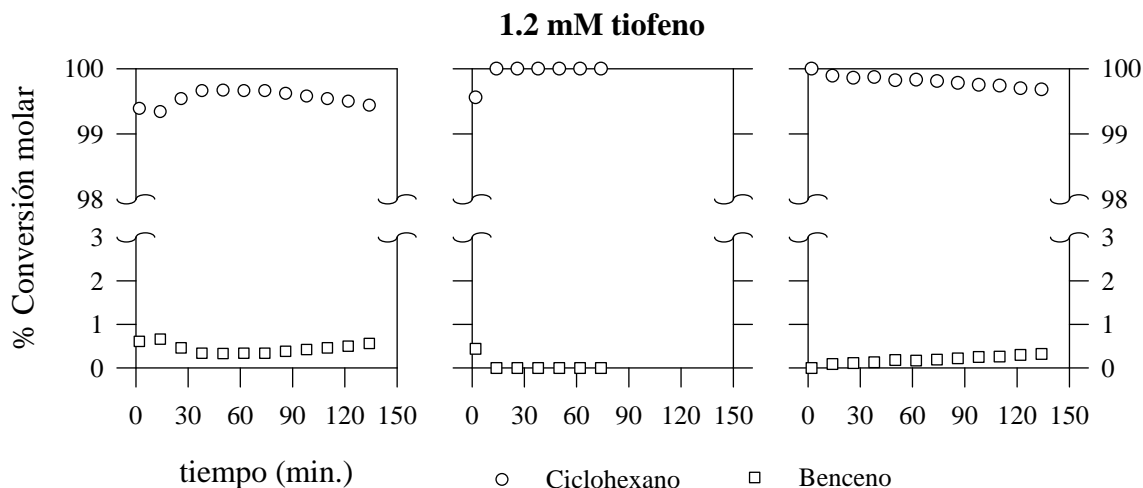
Como se puede comprobar, en los sistemas soportados sobre alúmina:

- (7) Cuando comparamos los resultados obtenidos con los catalizadores depositados sobre alúmina, el catalizador más activo es el depositado sobre el soporte B, reducido directamente.
- (8) Con ambos sistemas se mantiene una alta selectividad a benceno aún en presencia de tiofeno.
- (9) Con el catalizador Pt /A se observa, en algunos casos, la producción de metilciclopentano, que según el mecanismo propuesto para el reformado de ciclohexano<sup>207</sup> (**figura VIII.1**), estaría asociada a la presencia de centros de carácter ácido en la superficie del catalizador.
- (10) En las condiciones experimentales ensayadas el tiofeno produce un envenenamiento muy notable, aunque parcialmente reversible. Ya habíamos observado que los sistemas SF, en estas condiciones de ensayo, se muestran más resistentes a este veneno, y además recuperan un mayor porcentaje de su actividad tras el proceso de regeneración.
- (11) En los catalizadores de Pt depositado sobre alúmina (sobre todo en el caso del soporte básico), el tiofeno modifica la distribución de productos, con la aparición de ciclohexeno, cuya presencia, aunque muy disminuida, persiste tras el paso de azufre sobre el catalizador.

#### **VIII.3.A.2. Pt soportado sobre MgO.**

En las **figuras VIII.20 – 35** se presentan los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores de Pt soportado sobre MgO.

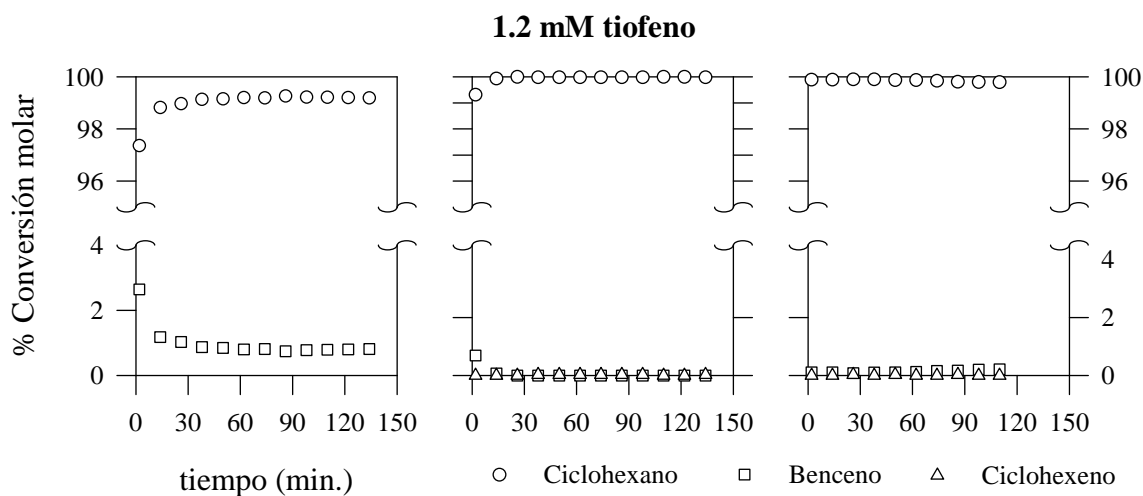
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.20.**

$Pt_{0.25}(Aa)/M - R$

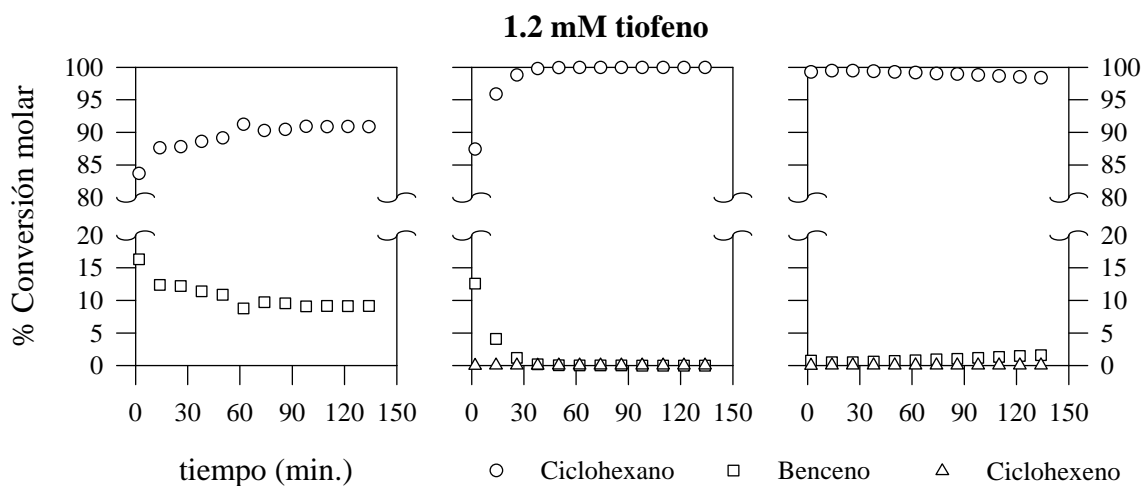
WHSV	26.4 h <sup>-1</sup>	0.26 mg Pt
% Xm	1.7	100% benceno
% Xm (S)	0	-
% Xm*	1.2 (71 %)	100% benceno



**Figura VIII.21.**

$Pt_{0.25}(Aa)/M - C/R$

WHSV	26.7 h <sup>-1</sup>	0.26 mg Pt
% Xm	3.0	100% benceno
% Xm (S)	< 0.1 (2.5%)	100% ciclohexeno
% Xm*	0.8 (25%)	100% benceno

**Figura VIII.22.**Pt<sub>0.50</sub>(Aa)/M – RWHSV 29.1 h<sup>-1</sup>

0.47 mg Pt

% Xm      19.4

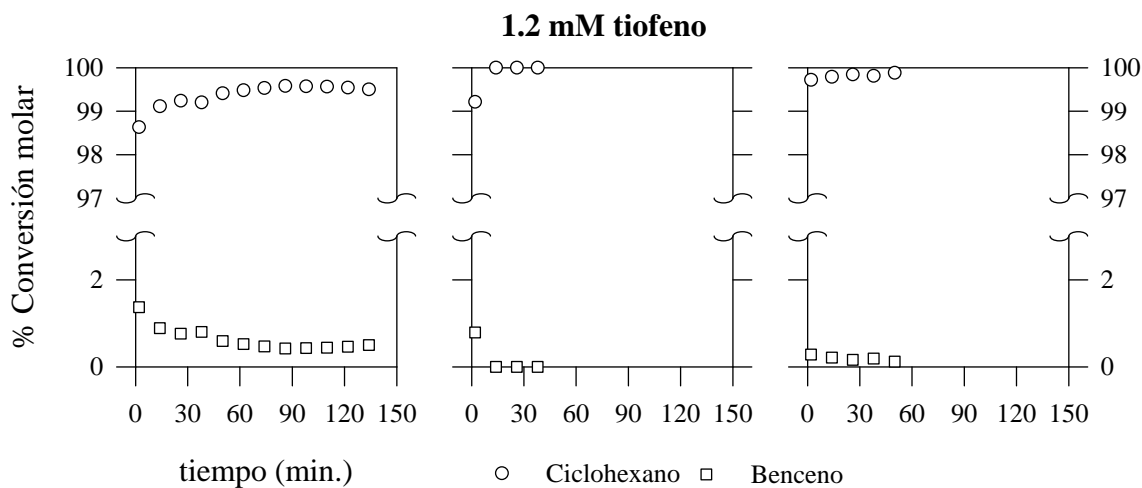
100% benceno

% Xm (S)      &lt; 0.1 (0.3%)

100% ciclohexeno

% Xm\*      3.4 (18%)

98% benceno + 2% ciclohexeno

**Figura VIII.23.**Pt<sub>0.50</sub>(Aa)/M – C/RWHSV 29.4 h<sup>-1</sup>

0.47 mg Pt

% Xm      1.0

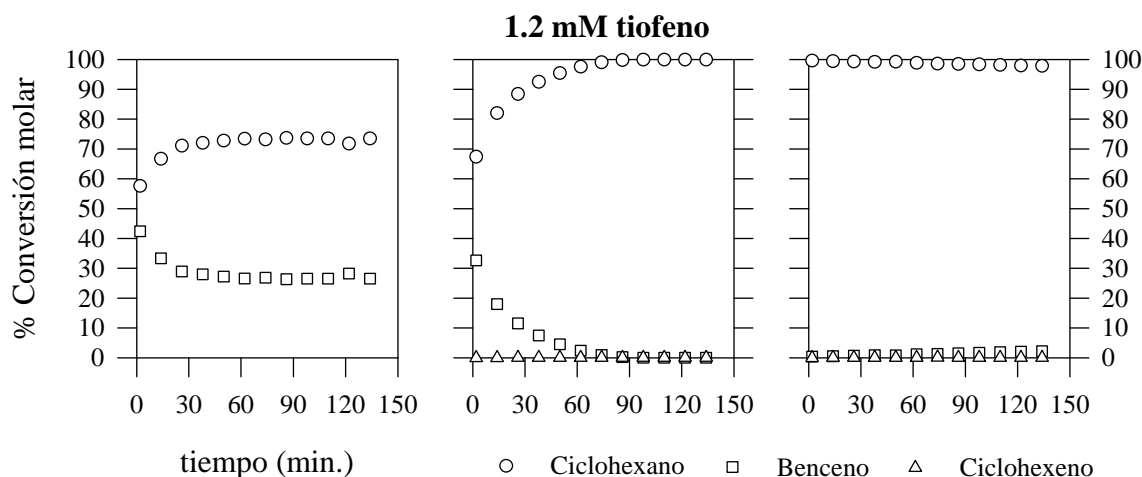
100% benceno

% Xm (S)      0

% Xm\*      0.2 (26%)

98% benceno + 2% ciclohexeno

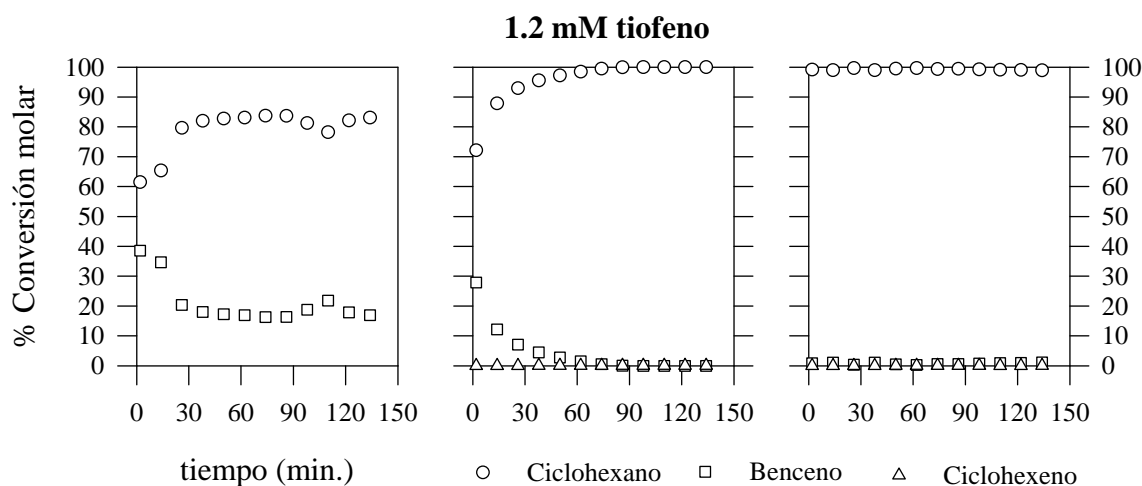
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.24.**

Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – R

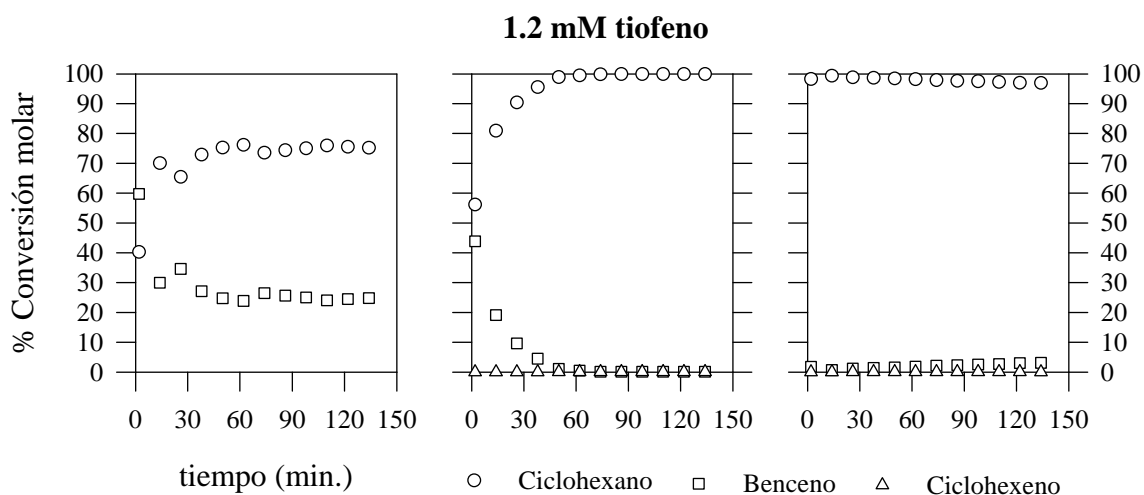
WHSV 29.9 h <sup>-1</sup>	0.92 mg Pt
% Xm      23.7	100% benceno
% Xm (S)    0.1 (0.3%)	56% benceno + 44% ciclohexeno
% Xm*      2.4 (8%)	99% benceno + 1% ciclohexeno



**Figura VIII.25.**

Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – C/R

WHSV 28.6 h <sup>-1</sup>	0.97 mg Pt
% Xm      17.8	100% benceno
% Xm (S)    < 0.1 (0.2%)	100% ciclohexeno
% Xm*      1.2 (7%)	98.2% benceno + 1.8% ciclohexeno

**Figura VIII.26.****Pt<sub>2</sub>(Aa)/M – R**WHSV 27.7 h<sup>-1</sup>

2.00 mg Pt

% X<sub>m</sub> 12.4

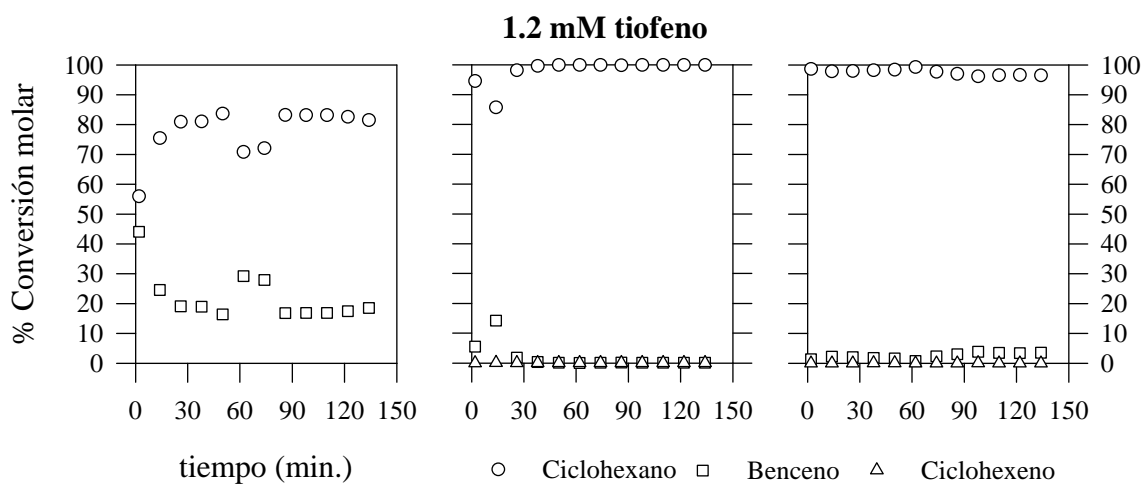
100% benceno

% X<sub>m</sub> (S) < 0.1 (0.4%)

72.7% benceno + 27.3% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 1.6 (13%)

99.4% benceno + 0.6% ciclohexeno

**Figura VIII.27.****Pt<sub>2</sub>(Aa)/M – C/R**WHSV 28.4 h<sup>-1</sup>

1.94 mg Pt

% X<sub>m</sub> 8.7

100% benceno

% X<sub>m</sub> (S) < 0.1 (0.6%)

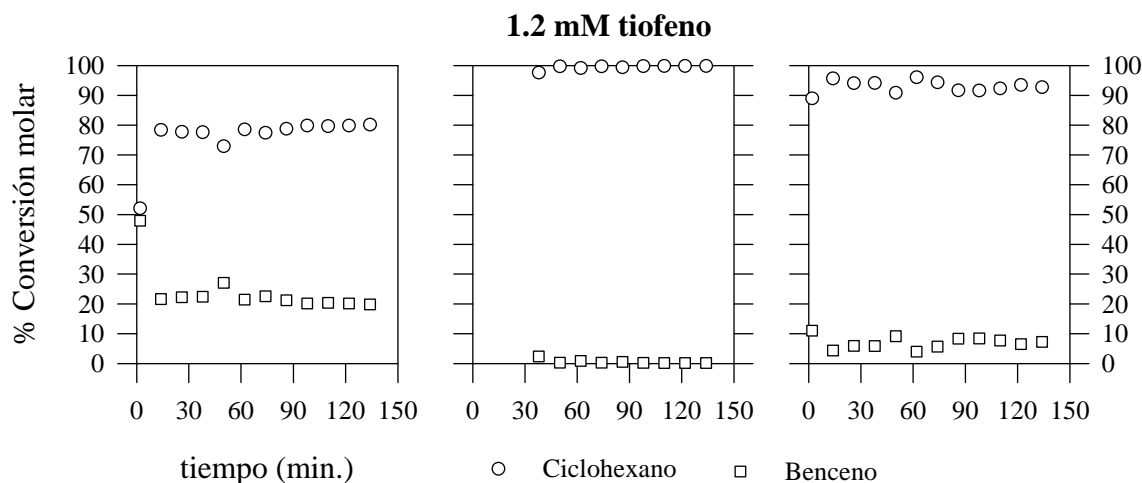
70% benceno + 30% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 1.7 (20%)

99% benceno + 1% ciclohexeno



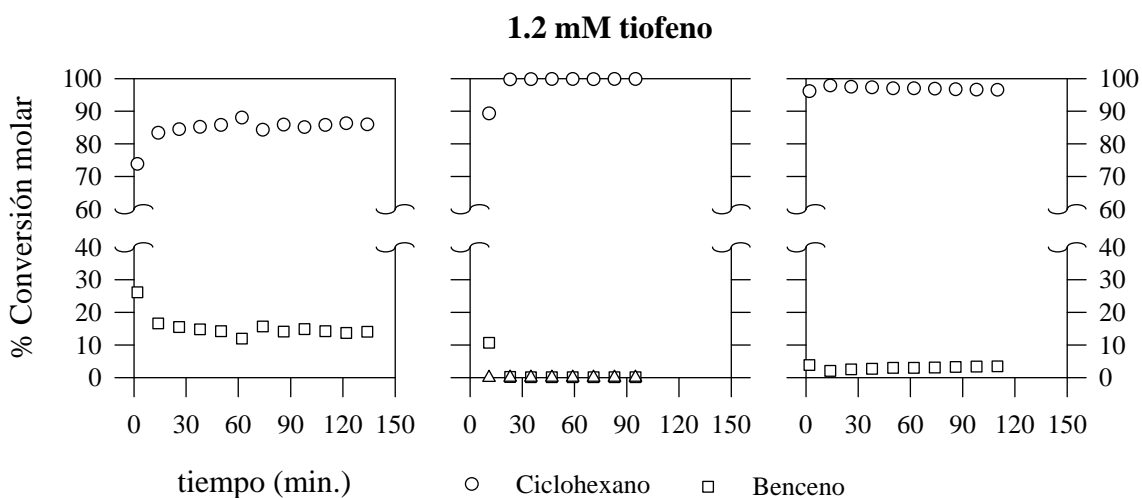
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.28.**

Pt<sub>1</sub>(Ha)/M – R

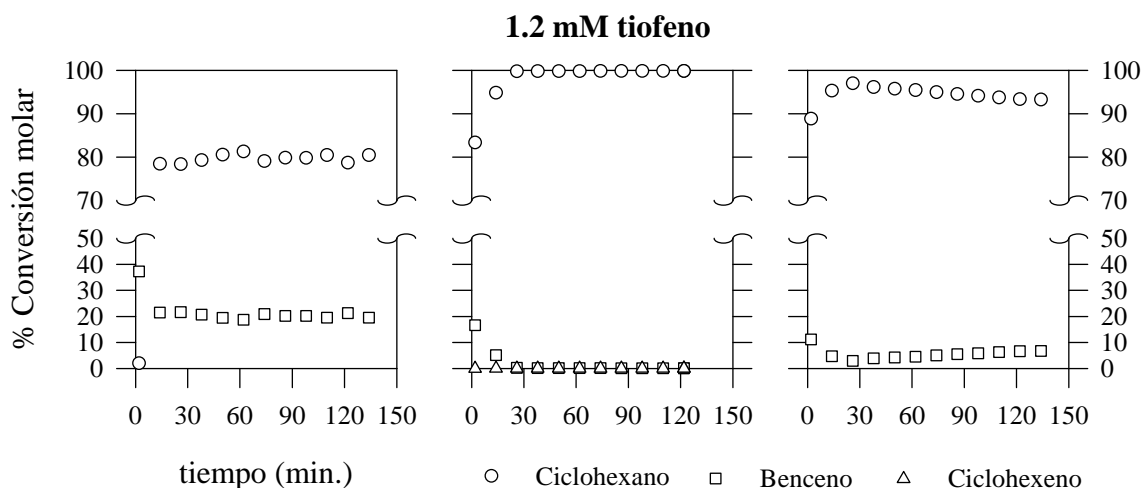
WHSV 27.0 h <sup>-1</sup>	1.02 mg Pt
% Xm	19.7
% Xm (S)	0.2 (0.8%)
% Xm*	7.2 (36%)



**Figura VIII.29.**

Pt<sub>1</sub>(Ha)/M – C/R

WHSV 29.1 h <sup>-1</sup>	0.95 mg Pt
% Xm	14.8
% Xm (S)	0.2 (1%)
% Xm*	3.6 (24%)

**Figura VIII.30.****Pt<sub>1</sub>(Hq)/M – R**WHSV 38.6 h<sup>-1</sup>

0.71 mg Pt

% X<sub>m</sub> 28.6

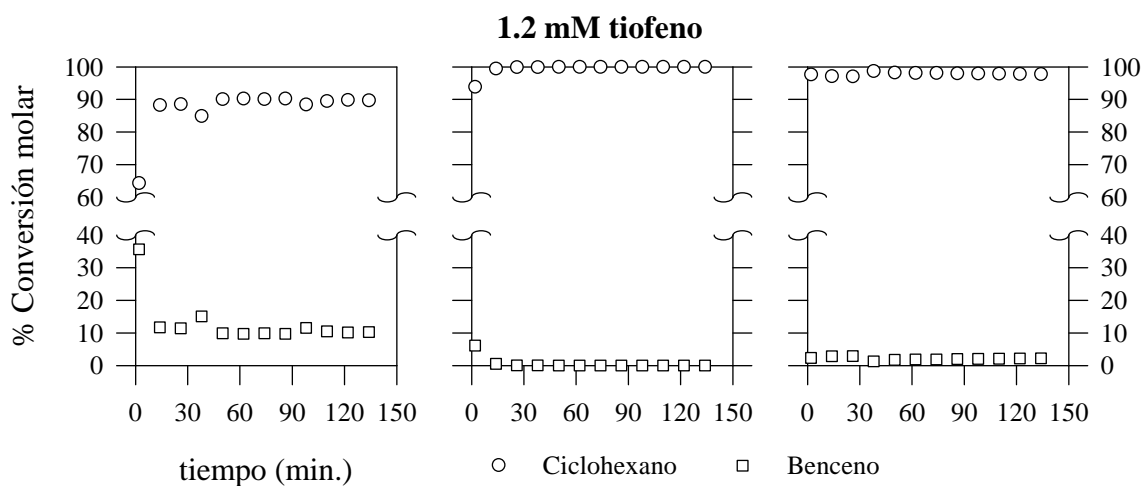
100% benceno

% X<sub>m</sub> (S) 0.2 (0.7%)

86.7% benceno + 13.3% ciclohexeno

% X<sub>m</sub>\* 9.4 (33%)

100% benceno

**Figura VIII.31.****Pt<sub>1</sub>(Hq)/M – C/R**WHSV 38.3 h<sup>-1</sup>

0.72 mg Pt

% X<sub>m</sub> 14.3

100% benceno

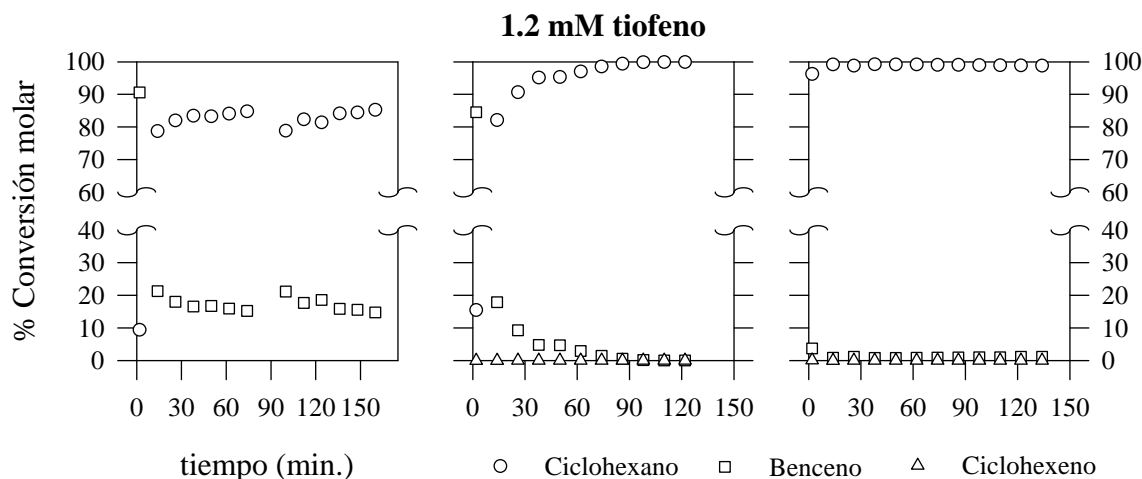
% X<sub>m</sub> (S) < 0.1 (0.5%)

100% benceno

% X<sub>m</sub>\* 3.1 (22%)

100% benceno

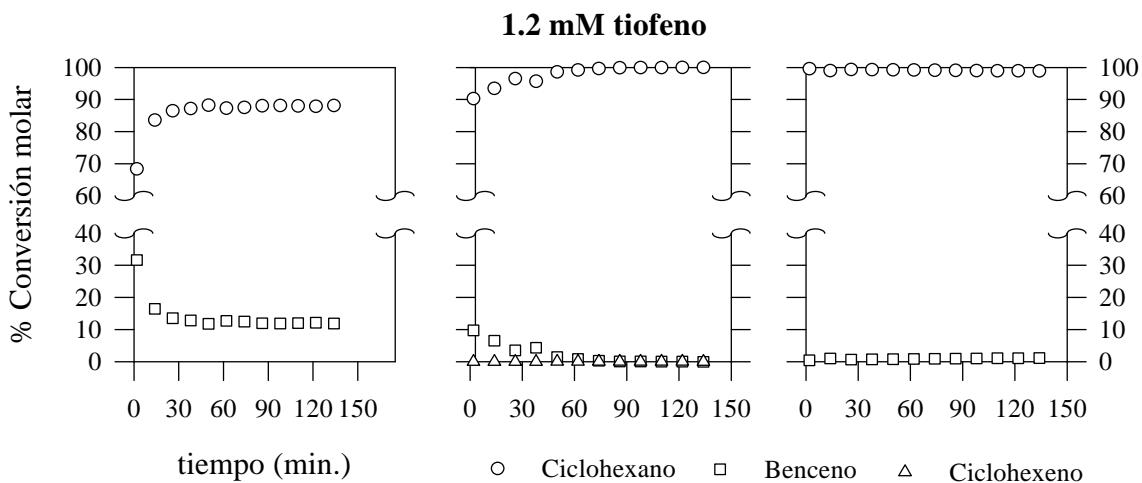
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.32.**

$Pt_1(Nq)/M - R$

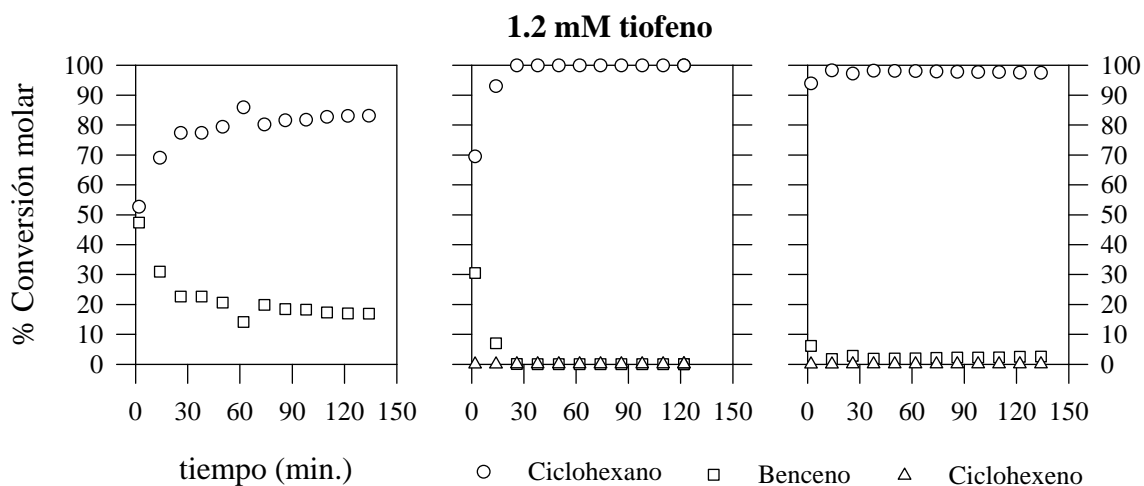
WHSV $37.3 \text{ h}^{-1}$	0.74 mg Pt
% $X_m$ 20.8	100% benceno
% $X_m (S)$ 0.1 (0.4%)	50% benceno + 50% ciclohexeno
% $X_m^*$ 1.6 (8%)	97.5% benceno + 2.5% ciclohexeno



**Figura VIII.33.**

$Pt_1(Nq)/M - C/R$

WHSV $37.6 \text{ h}^{-1}$	0.73 mg Pt
% $X_m$ 16.4	100% benceno
% $X_m (S)$ < 0.1 (0.4%)	60% benceno + 40% ciclohexeno
% $X_m^*$ 1.5 (9%)	100% benceno

**Figura VIII.34.****Pt<sub>1</sub>(Cq)M – R**WHSV 36.8 h<sup>-1</sup>

0.75 mg Pt

% Xm      22.8

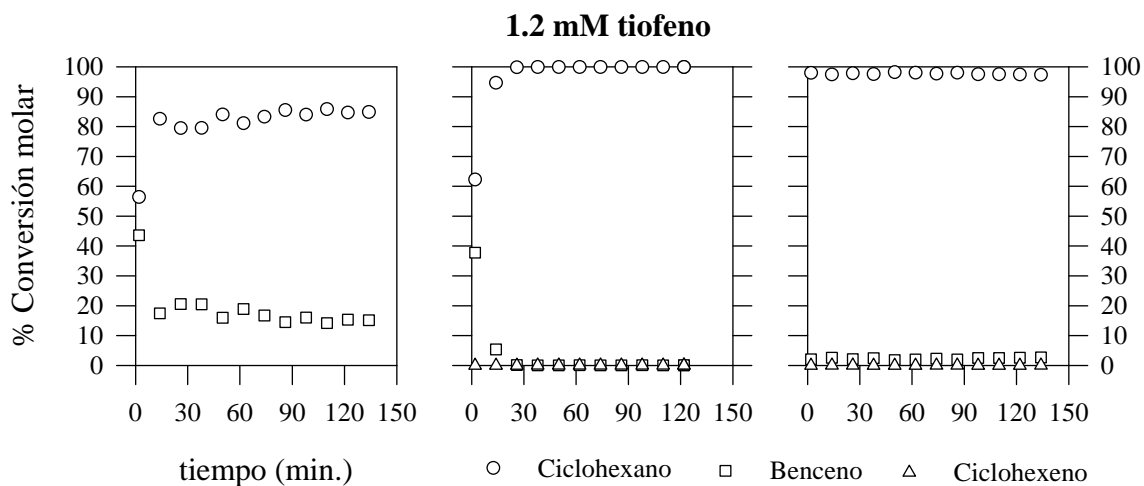
100% benceno

% Xm (S)    0.1 (0.4%)

62.5% benceno + 37.5% ciclohexeno

% Xm\*      3.4 (15%)

99.2% benceno + 0.8% ciclohexeno

**Figura VIII.35.****Pt<sub>1</sub>(Cq)M – C/R**WHSV 35.4 h<sup>-1</sup>

0.78 mg Pt

% Xm      19.3

100% benceno

% Xm (S)    0.1 (0.7%)

70% benceno + 30% ciclohexeno

% Xm\*      3.4 (18%)

99.3% benceno + 0.7% ciclohexeno

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

De los resultados expuestos destacamos que:

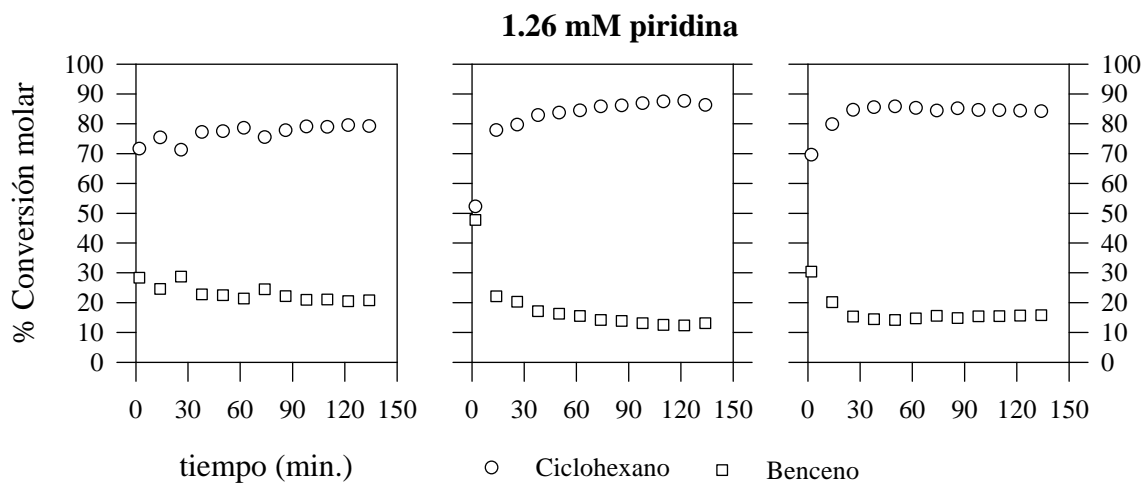
- (12) Frente a ciclohexano puro (primera etapa), únicamente se obtiene benceno, resultado de la deshidrogenación total del ciclohexano. Los catalizadores de mayor actividad son los preparados con un contenido metálico del 1%. La actividad de estos catalizadores es similar a la de los obtenidos sobre alúmina, aunque inferior a la de los catalizadores obtenidos sobre los soportes S ó SF.
- (13) Si en la alimentación se introduce tiofeno (segunda etapa), la actividad disminuye bruscamente en los primeros minutos, hasta verse reducida a valores inferiores al 1% de la conversión inicial, e incluso desaparece totalmente en algunos casos.
- (14) El tratamiento con tiofeno también produce la aparición de ciclohexeno como producto. La selectividad a ciclohexeno está aparentemente relacionada con el contenido de Pt, de manera que, para contenidos de Pt del 0.25 y 0.5%, es del 100%, pero disminuye al aumentar el porcentaje de Pt, incrementándose correspondientemente la selectividad a benceno. Este resultado es coherente con los mecanismos propuestos de envenenamiento del Pt con S (apartado VIII.1.C), de forma que a mayor cantidad de Pt expuesta, más posibilidades tiene una molécula de ciclohexano fijada a la superficie metálica por una arista, de poder extenderse sobre la superficie metálica y evolucionar a benceno, a pesar del impedimento estérico que los átomos de S quimisorbidos sobre el Pt superficial oponen a esta etapa en el proceso de deshidrogenación total del ciclohexano.
- (15) El empleo de diferentes disoluciones precursoras en el tratamiento de impregnación no parece introducir diferencias notables de actividad entre los diferentes catalizadores Pt<sub>1</sub>/M, siendo el sistema Pt(Hq) obtenido por reducción directa el más activo. Sí se observan estas diferencias en la distribución de productos si la reacción se realiza en presencia de tiofeno.
- (16) En cuanto a la influencia ejercida por el tratamiento de activación del metal, reducción con o sin calcinación previa, parece que, en todos los casos, la calcinación produce un leve descenso de la actividad respecto a la reducción directa. Este comportamiento es común al mostrado por los catalizadores con soportes S, F, SF y alúmina estudiados en el apartado anterior.
- (17) No se observa una tendencia clara en los resultados de actividad de los sistemas Pt(Aa)/M al variar el porcentaje de metal.
- (18) Tras el empleo de S en la alimentación, en un nuevo ensayo con ciclohexano puro (tercera

etapa), todos los catalizadores recuperan parcialmente su actividad inicial, recobrándose la selectividad a benceno hasta o casi hasta el 100%, con ciclohexeno como producto minoritario. Esto es, en las condiciones experimentales ensayadas, y al igual que el resto de catalizadores estudiados, el tiofeno produce un envenenamiento parcialmente reversible, quedando afectada de forma permanente una parte de la función metálica. Existen antecedentes de este carácter irreversible<sup>301</sup>, aunque no puede concluirse que se trate de un comportamiento común, pues también se ha noticiado una plena recuperación del nivel de producción inicial de benceno en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>26</sup>.

En las **figuras VIII.36 - 37** se muestra el resultado de introducir 100 ppm de piridina en el ciclohexano, comparando Pt soportado sobre MgO, soporte de carácter básico, y sobre SiO<sub>2</sub> – AlPO<sub>4</sub>, con características ácidas. Se han empleado dos catalizadores, con un contenido teórico de Pt del 1% en peso, y activados por reducción. Puede observarse cómo la actividad catalítica del Pt/SF apenas se ve afectada por la presencia de piridina, siendo el único efecto apreciable la desaparición de metilciclopentano como producto, lo cual confirmaría que este compuesto procede de la isomerización del ciclohexeno intermedio sobre centros ácidos del soporte. En cuanto al Pt/M, este catalizador ve reducida su actividad en presencia de piridina, que aparentemente inactiva parcial, y en parte irreversiblemente, la función metálica.

Para constatar la influencia de un mayor tiempo en activo, se han realizado experiencias durante 8 horas con los dos catalizadores Pt/SF y Pt/M, siendo el resto de condiciones experimentales idénticas a las empleadas en los ensayos descritos, exceptuando la periodicidad del muestreo, que era de 1 hora. Los resultados se muestran en las **figuras VII.38 - 39**, y confirman las tendencias observadas anteriormente.

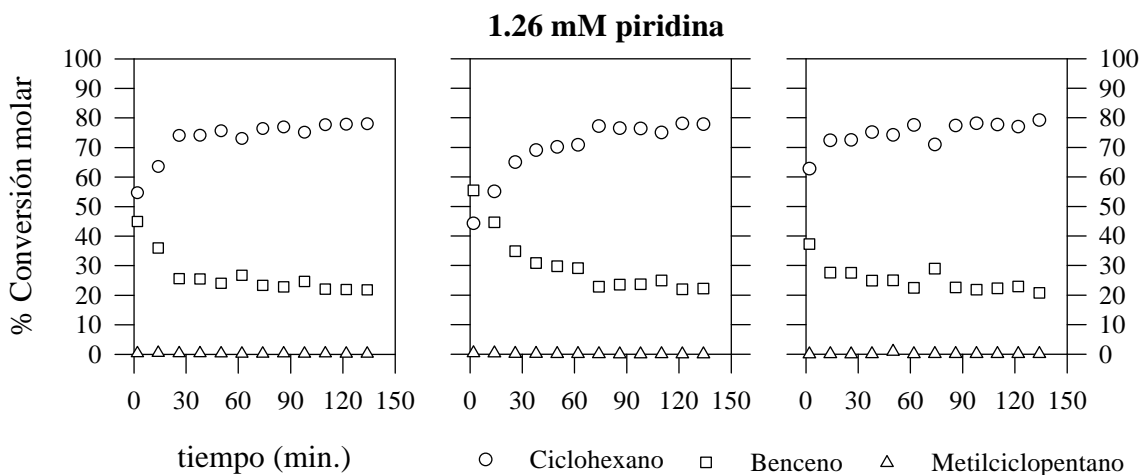
VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.36.**

Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – R

WHSV 27.9 h <sup>-1</sup>	0.99 mg Pt
% Xm	20.9
% Xm (N)	12.9 (62%)
% Xm*	15.7 (75%)
	100% benceno



**Figura VIII.37.**

Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF – R

WHSV 29.6 h <sup>-1</sup>	0.93 mg Pt
% Xm	23.8
% Xm (N)	23.7 (99.5%)
% Xm*	23.8
	98.9% benceno + 1.1% metilciclopentano
	100% benceno
	99.6% benceno + 0.4% metilciclopentano

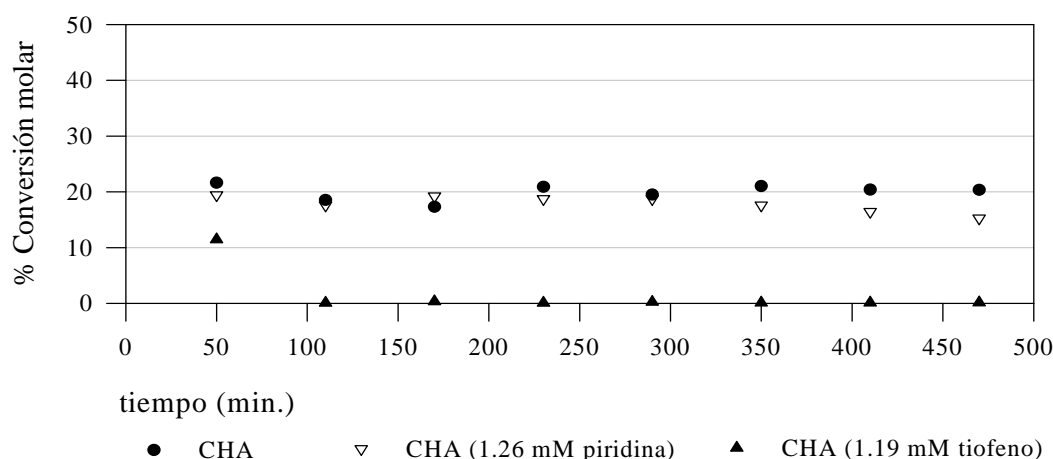


Figura VIII.38.

Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – R

reactivo	mg Pt	WHSV (h <sup>-1</sup> )	%Xm (8 h)	%S (8 h)
CHA	0.99	28.0	20.5	100% benceno
CHA (100 ppm tiofeno)	1.06	26.0	0.1	77% benceno + 23% ciclohexeno
CHA (100 ppm piridina)	0.97	28.5	15.7	99.8% benceno + 0.2% ciclohexeno

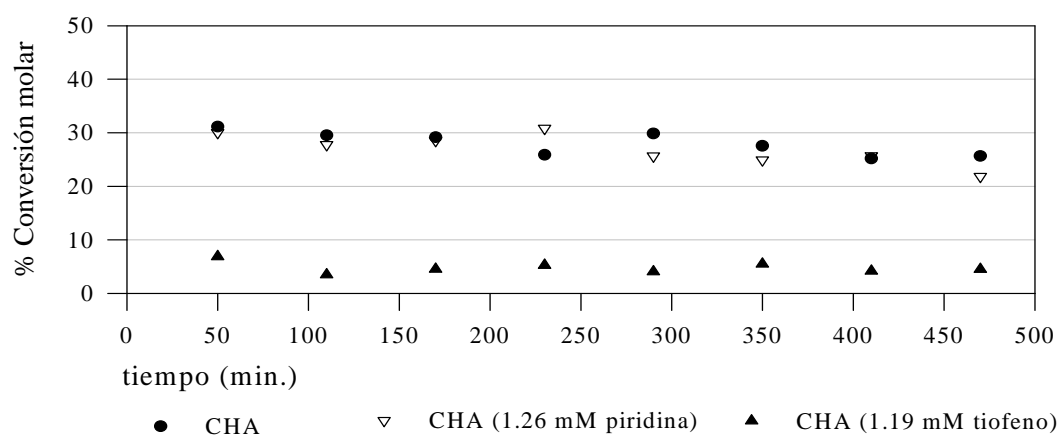


Figura VIII.39.

Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF – R

reactivo	mg Pt	WHSV (h <sup>-1</sup> )	%Xm (8 h)	%S (8 h)
CHA	0.98	29.1	26.2	98.3% benceno + 1.7% metilciclopentano
CHA (100 ppm tiofeno)	0.93	29.7	4.8	76.4 benceno + 22.5% metilciclopentano + 1.1% ciclohexeno
CHA (100 ppm piridina)	0.91	30.5	24.0	99.8% benceno + 0.2% metilciclopentano



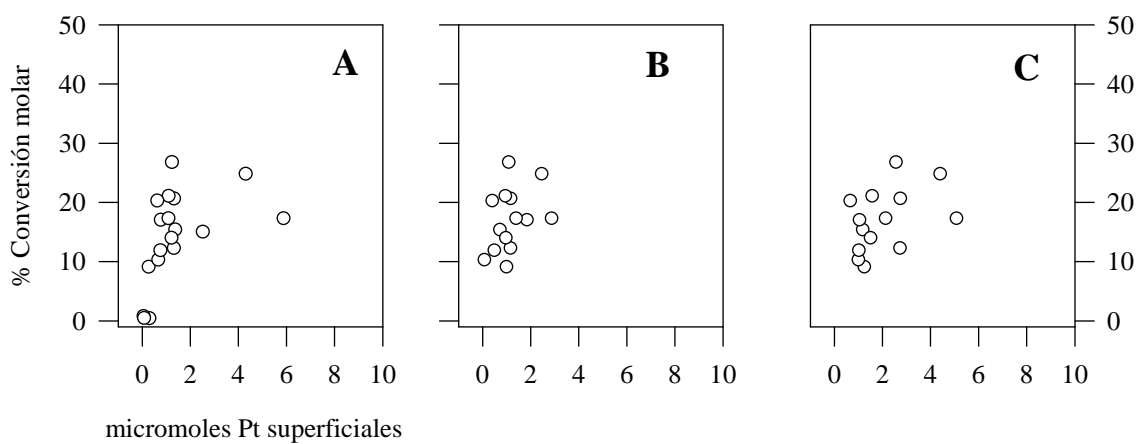
## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

### VIII.3.A.3. Actividad frente a dispersión metálica.

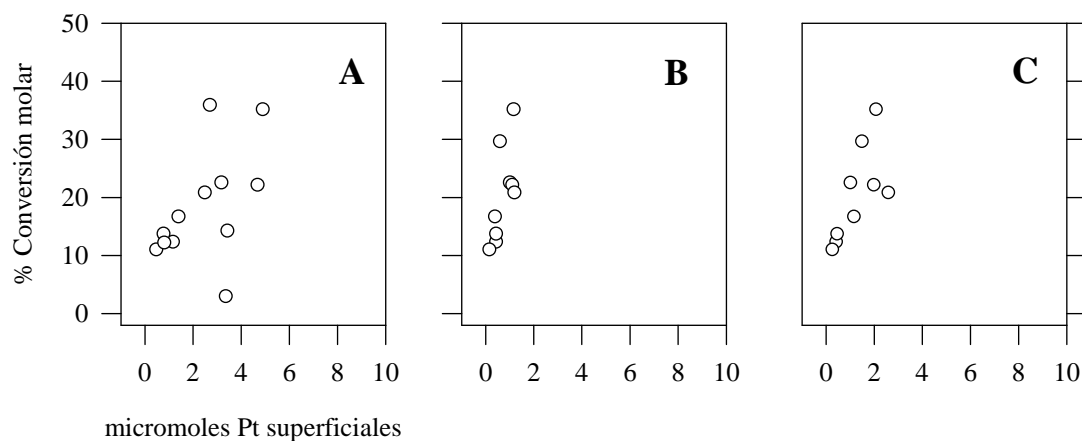
En las **figuras VIII.40 – 41** se han representado los datos de actividad, expresada como % de conversión molar de ciclohexano, frente a los  $\mu\text{moles}$  de Pt superficial obtenidos por los tres métodos ensayados para la determinación de la dispersión metálica. Para el cálculo del número de  $\mu\text{moles}$  de Pt superficial, se ha utilizado la expresión siguiente:

$$\mu\text{moles de Pt superficial} = [(\text{relación H/Pt}) \cdot (\text{mg teóricos de Pt}) / (\text{peso molecular Pt})] \cdot 1000$$

donde se ha supuesto que la relación H/Pt representa la fracción de Pt superficial, accesible a los reactivos, y que la estequiometría de adsorción es 1:1.



**Figura VIII.40.** Catalizadores  $Pt/MgO$ : actividad catalítica, expresada como % moles ciclohexano convertidos, vs micromoles  $Pt$  superficiales determinados por método A) dinámico de pulsos, B) de doble isoterma, y C) de titulación  $H_2 - O_2$ .



**Figura VIII.41.** Catalizadores  $Pt/SF$ ,  $Pt/S$  y  $Pt/F$ : actividad catalítica, expresada como % moles ciclohexano convertidos, vs micromoles  $Pt$  superficiales determinados por método A) dinámico de pulsos, B) de doble isoterma, y C) de titulación  $H_2 - O_2$ .

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En el caso de los catalizadores de Pt soportado sobre MgO, se observa cierta linealidad en el caso de determinar Pt superficial a partir del método de pulsos (**figura VIII.40.A**), y sobre todo el método de la doble isoterma (**figura VIII.40.B**).

En la **figura VIII.41** se muestran los catalizadores soportados sobre SF, S ó F. Aún incluyendo en esta misma figura los resultados obtenidos con soportes diferentes, se observa carácter lineal, en especial al utilizar los métodos de la doble isoterma (**figura VIII.41.B**) y de titulación H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> (**figura VIII.41.C**). Trabajos previos mostraban una buena concordancia entre los valores de dispersión, en catalizadores mono y bimetalicos de Pt soportados sobre SF, obtenidos por Microscopia electrónica de Transmisión (TEM) y el método de pulsos<sup>51</sup>. De acuerdo con los resultados que aquí se muestran, parece que con el método de la doble isoterma se confirma el carácter de baja sensibilidad a la estructura de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano. Esto permite el empleo de esta reacción como herramienta para evaluar la dispersión metálica<sup>245</sup>, habida cuenta de la relación directa entre la actividad de los catalizadores y la cantidad de centros metálicos superficiales.

A falta de contrastar los valores de dispersión obtenidos por los métodos aquí empleados con los que se pudieran obtener por TEM u otra técnica similar, no es posible extraer conclusión alguna sobre la existencia de interacciones metal-soporte que distorsionen los resultados de quimisorción. En efecto, hay antecedentes de sistemas Pt/alúmina con idéntico H/Pt, pero diferente distribución de tamaño de partícula (TEM) y actividad<sup>302</sup>, y viceversa, variaciones en los valores de H/Pt cuando por TEM no se detecta variación en el tamaño de los cristales metálicos<sup>303</sup>, efectos que se asocian a SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*). En el caso del soporte MgO, en un catalizador con un 0.5% de Pt, se ha encontrado que la temperatura de reducción no parece modificar la dispersión determinada por TEM, pero sí afecta a la obtenida por quimisorción de H<sub>2</sub>: si se activa el sólido a 500°C no se observa adsorción, mientras que si se utiliza una temperatura de 300°C, se obtiene una alta dispersión. Para explicar este efecto se ha recurrido a la existencia de SMSI<sup>304</sup>.

### VIII.3.B. REFORMADO DE N-HEXANO.

En los ensayos con catalizadores de reformado, los resultados de actividad y distribución de productos están determinados por estos cuatro parámetros de operación: temperatura, presión, velocidad espacial (WHSV) y relación molar  $H_2$ /hidrocarburo. La influencia de la velocidad espacial puede minimizarse, ajustando las condiciones para trabajar en régimen de reactor diferencial, con bajas conversiones<sup>305</sup>. Es el caso de los ensayos con n-hexano realizados como parte de esta memoria. Además, las bajas conversiones restringen la posibilidad de procesamiento secundario de los productos. Siguiendo estas pautas, las pruebas de actividad se han realizado a altas temperaturas, baja presión (atmosférica) y con una baja relación  $H_2$ /n-hexano, condiciones que favorecen la deshidrociclación y aceleran la desactivación del catalizador, según concluyen estudios previos<sup>276</sup>. En una planta industrial, con un catalizador comercial, esta desactivación se debe, fundamentalmente, a la deposición de coque. A 500°C, estos depósitos no afectan uniformemente a la distribución de productos, de manera que el porcentaje de craqueo se reduce a mayor velocidad, seguido de los de isomerización y aromatización<sup>2</sup>. A esta desactivación contribuyen también las impurezas, como los compuestos de S y N, y la sinterización del Pt, aunque esta última adquiere mayor importancia en los procesos de regeneración con  $O_2$ <sup>78</sup>.

En las condiciones empleadas, y habida cuenta del supuesto carácter de alta sensibilidad a la estructura atribuido a la reacción de reformado de n-hexano, habrá cambios en la selectividad al modificarse el tamaño de partícula metálica<sup>214</sup>.

#### VIII.3.B.1. Pt soportado sobre los sistemas denominados S, F y SF.

En las **tablas VIII.2 – 7** se muestran los resultados de actividad, con n-hexano como reactivo, obtenidos con sólidos conteniendo un 1% teórico de Pt sobre el soporte mixto SF, S y F, a diferentes temperaturas en el intervalo 325-400°C, en las condiciones descritas en el apartado VIII.2.A. En las tablas se hace indicación del contenido teórico de metal en el catalizador, así como de la velocidad espacial (WHSV) y la temperatura con que se realizaron los ensayos. Los resultados están expresados como porcentaje de conversión molar, por mg de Pt, a las 2/3 horas de ensayo, momento en que la actividad alcanza la zona de pseudoestabilización. En la **tabla VIII.1** se presentan las siglas utilizadas en el resto de tablas para abreviar la denominación de los diferentes compuestos.

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

En las **figuras VIII.42 - 47** se han representado los valores de selectividad en la zona de pseudoestabilización, agrupándolos en cuatro gráficos diferentes, según se trate de productos de hidrogenolisis (A), de deshidrogenación (B), de ciclación (C), o de isomerización (D). Los criterios para agrupar los productos en estos cuatro grandes grupos de reacciones, de acuerdo con lo expuesto en I.2.B.1 y VIII.1.B sobre el mecanismo del reformado del n-hexano, han sido los siguientes:

- (a) Hidrogenolisis: todos los productos con menos de 6 átomos de carbono. Como se ha indicado varias veces, a nivel industrial es el camino a evitar.
- (b) Deshidrogenación: todos los productos C6 no cíclicos insaturados.
- (c) Ciclación: benceno, metilciclopentano y metilciclopentenos, esto es, los productos de deshidrociclación y aromatización.
- (d) Isomerización: isómeros C6 saturados, lineales y ramificados.

Por último en **la figura VIII.48** se pueden comparar, para los diferentes catalizadores, los valores de conversión molar (**VIII.48.A**), y las relaciones molares entre 2 y 3-metilpentano (**VIII.48.B**), 2 y 3-hexeno (**VIII.48.C**), y 2 y 1-hexeno (**VIII.48.D**).

Se ha introducido la relación molar 2-metilpentano / 3-metilpentano (2MP/3MP en lo sucesivo) pues es un parámetro, de uso muy extendido, que proporciona información sobre las vías posibles de isomerización y los intermedios de las mismas<sup>213, 306-308</sup>. Dando por supuesto que ambos isómeros derivan de la ruptura de un intermedio superficial cíclico C5, el valor promedio 2MP/3MP es de 2 si no hay preferencia alguna en el enlace donde se abre el ciclo. Se ha comprobado que a alta temperatura y baja presión parcial de hidrógeno, ó baja temperatura y alta presión parcial de reactivo C6, este parámetro se aproxima a 1, valor que se propone como indicativo de la coexistencia de más de un tipo de mecanismo de isomerización<sup>213</sup>.

Con respecto al seguimiento de las relaciones molares citadas entre hexenos, el propósito del mismo ha sido comprobar si se mantienen las proporciones encontradas en trabajos previos<sup>66</sup>.

**Tabla VIII.1.** *Compuestos y siglas empleadas para representarlos.*

<b>Siglas</b>	<b>Compuesto/s</b>
n-C <sub>6</sub>	n-hexano
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	Alcanos con menos de 6 carbonos
2MP	2-metilpentano
3MP	3-metilpentano
2,2-DMB	2,2-dimetilbutano
1-C <sub>6</sub>	1-hexeno
2-C <sub>6</sub>	2-hexeno (cis – trans)
3-C <sub>6</sub>	3-hexeno (cis – trans)
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	Isómeros C6 con doble/s enlace/s
MCP	Metilciclopentano
BZE	Benceno
1-mCP <sup>=</sup>	1-metilciclopenteno

**NOTA:** en esta memoria, al citar a los compuestos 2-hexeno, 3-hexeno, 4-metil-2-penteno y 3-metil-2-penteno, se hace referencia a la mezcla de los dos estereoisómeros (cis y trans) existentes de cada uno.

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.2.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>2.00</b>	<b>3.44</b>	<b>9.44</b>	<b>14.08</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.38	0.33	1.03	1.42
2MP	0.87	1.64	4.30	6.28
3MP	0.59	1.17	3.04	4.54
2,2-DMB	-	-	0.07	0.18
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.03	0.11
2-C <sub>6</sub>	0.02	0.07	0.15	0.35
3-C <sub>6</sub>	<0.01	0.04	0.09	0.19
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.12	0.15
MCP	0.13	0.17	0.48	0.60
BZE	-	0.02	0.12	0.24
1-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	0.02
WHSV	13.2 h <sup>-1</sup>		0.90 mg Pt	

**Tabla VIII.3.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/SF - c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.67</b>	<b>2.42</b>	<b>5.87</b>	<b>9.65</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	-	0.12	0.40	0.87
2MP	0.38	1.28	2.89	4.29
3MP	0.27	0.91	2.08	3.07
2,2-DMB	-	0.01	0.05	0.14
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.04	0.14
2-C <sub>6</sub>	0.01	0.05	0.13	0.29
3-C <sub>6</sub>	-	0.03	0.09	0.19
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.07	0.35
MCP	0.01	0.02	0.10	0.20
BZE	-	-	0.02	0.08
1,3-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	0.03
WHSV	13.1 h <sup>-1</sup>		0.90 mg Pt	

**Tabla VIII.4.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/S – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.11</b>	<b>0.32</b>	<b>0.86</b>	<b>1.83</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	-	0.05	0.14	0.24
2MP	-	0.02	0.04	0.09
3MP	-	0.01	0.02	0.04
2,2-DMB	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	0.01	0.03	0.09
2-C <sub>6</sub>	0.05	0.05	0.18	0.35
3-C <sub>6</sub>	0.02	0.03	0.09	0.19
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-
MCP	0.03	0.13	0.31	0.74
BZE	-	-	0.02	0.04
1-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	0.03
WHSV	12.8 h <sup>-1</sup>		0.93 mg Pt	

**Tabla VIII.5.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/S – c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.05</b>	<b>0.13</b>	<b>0.35</b>	<b>0.86</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	-	-	-	0.10
2MP	-	-	-	0.01
3MP	-	-	-	< 0.01
2,2-DMB	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	0.01	0.04	0.10
2-C <sub>6</sub>	0.03	0.07	0.20	0.41
3-C <sub>6</sub>	0.02	0.04	0.11	0.21
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-
MCP	-	-	-	0.02
BZE	-	-	-	-
1,3-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-
WHSV	12.7 h <sup>-1</sup>		0.93 mg Pt	



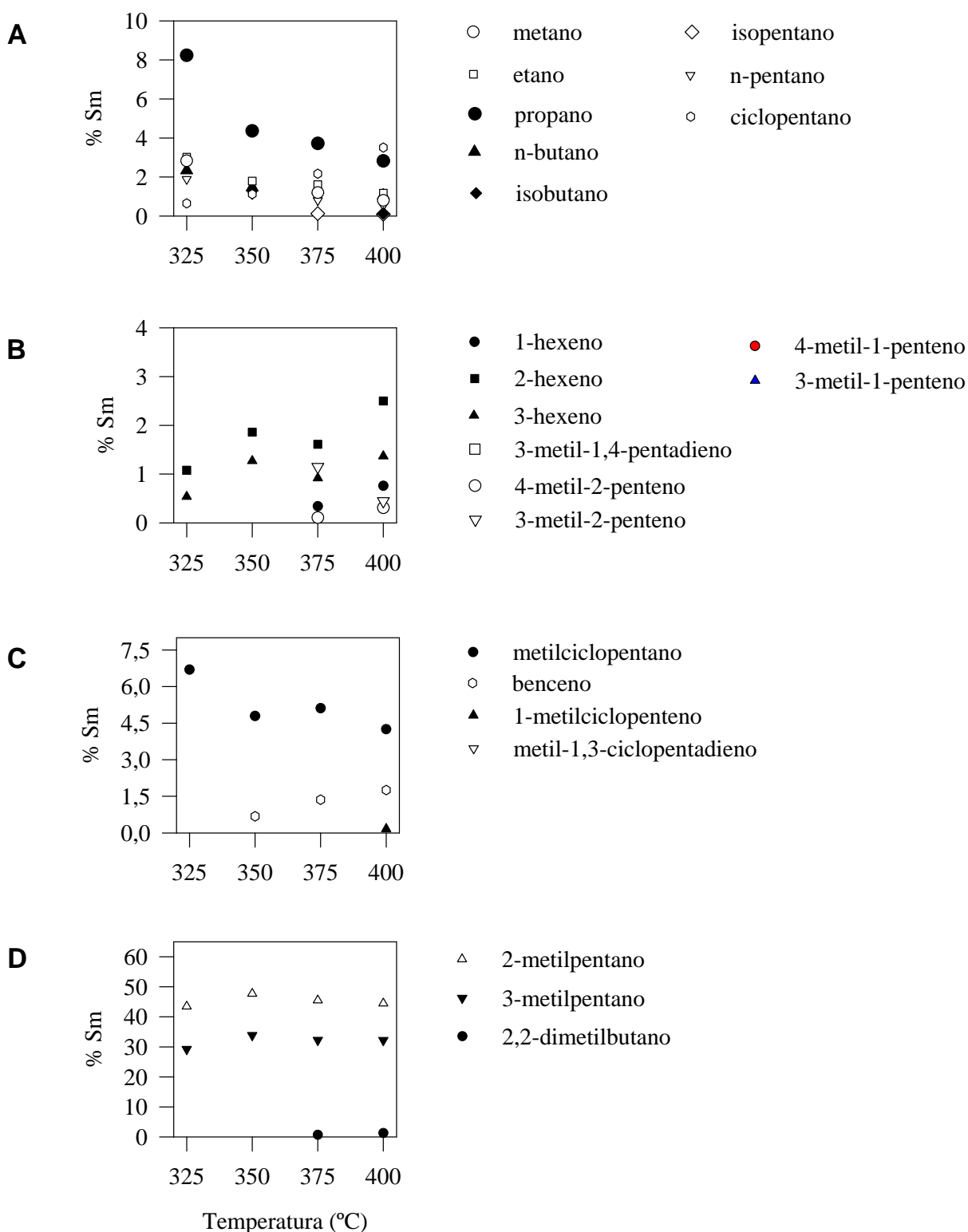
## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.6.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/F – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.17</b>	<b>0.21</b>	<b>0.74</b>	<b>1.97</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.10	0.02	0.16	0.49
2MP	< 0.01	-	0.04	0.09
3MP	< 0.01	-	0.01	0.04
2,2-DMB	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	0.02	0.05	0.11
2-C <sub>6</sub>	0.02	0.09	0.21	0.46
3-C <sub>6</sub>	< 0.01	0.05	0.11	0.25
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-
MCP	0.02	0.01	0.14	0.49
BZE	-	-	-	0.02
1-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	0.02
WHSV	14.8 h <sup>-1</sup>		0.80 mg Pt	

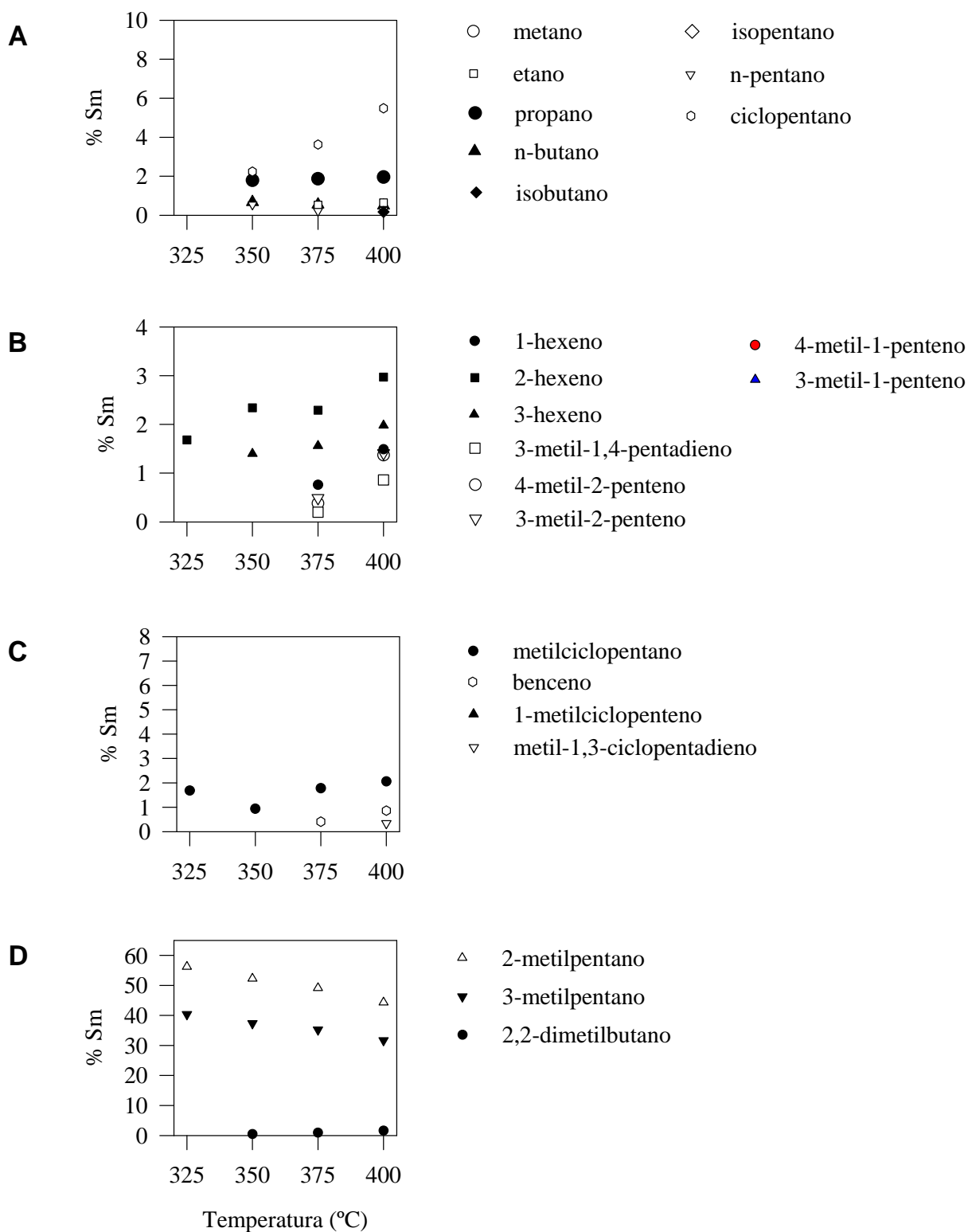
**Tabla VIII.7.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/F - c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.06</b>	<b>0.12</b>	<b>0.36</b>	<b>0.99</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.03	-	0.02	0.19
2MP	-	-	-	0.02
3MP	-	-	-	< 0.01
2,2-DMB	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.04	0.09
2-C <sub>6</sub>	0.01	0.07	0.17	0.35
3-C <sub>6</sub>	-	0.05	0.10	0.19
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-
MCP	0.01	-	0.02	0.14
BZE	-	-	-	-
1,3-mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-
WHSV	14.7 h <sup>-1</sup>		0.80 mg Pt	

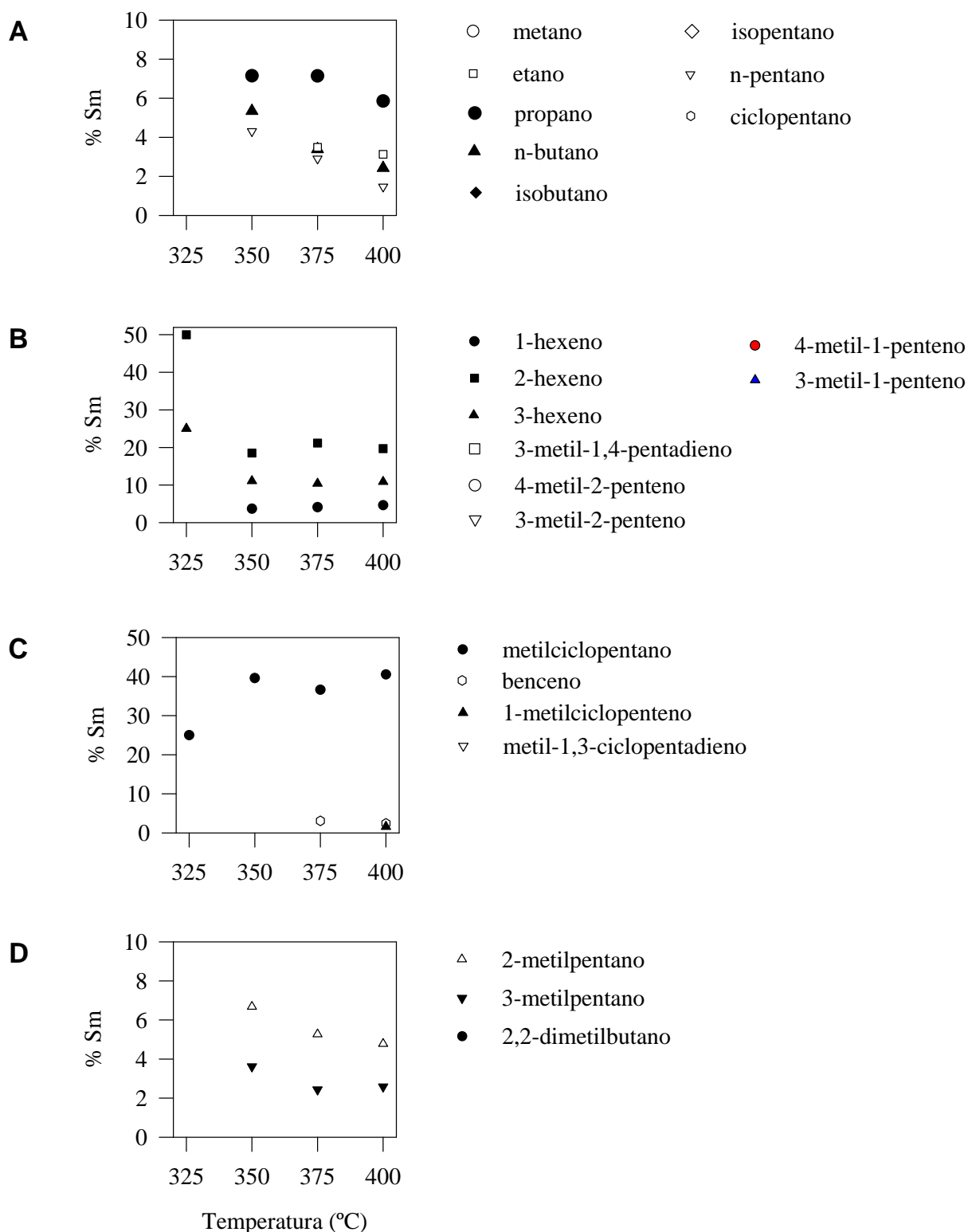


**Figura VIII.42.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/SF-r$ : A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

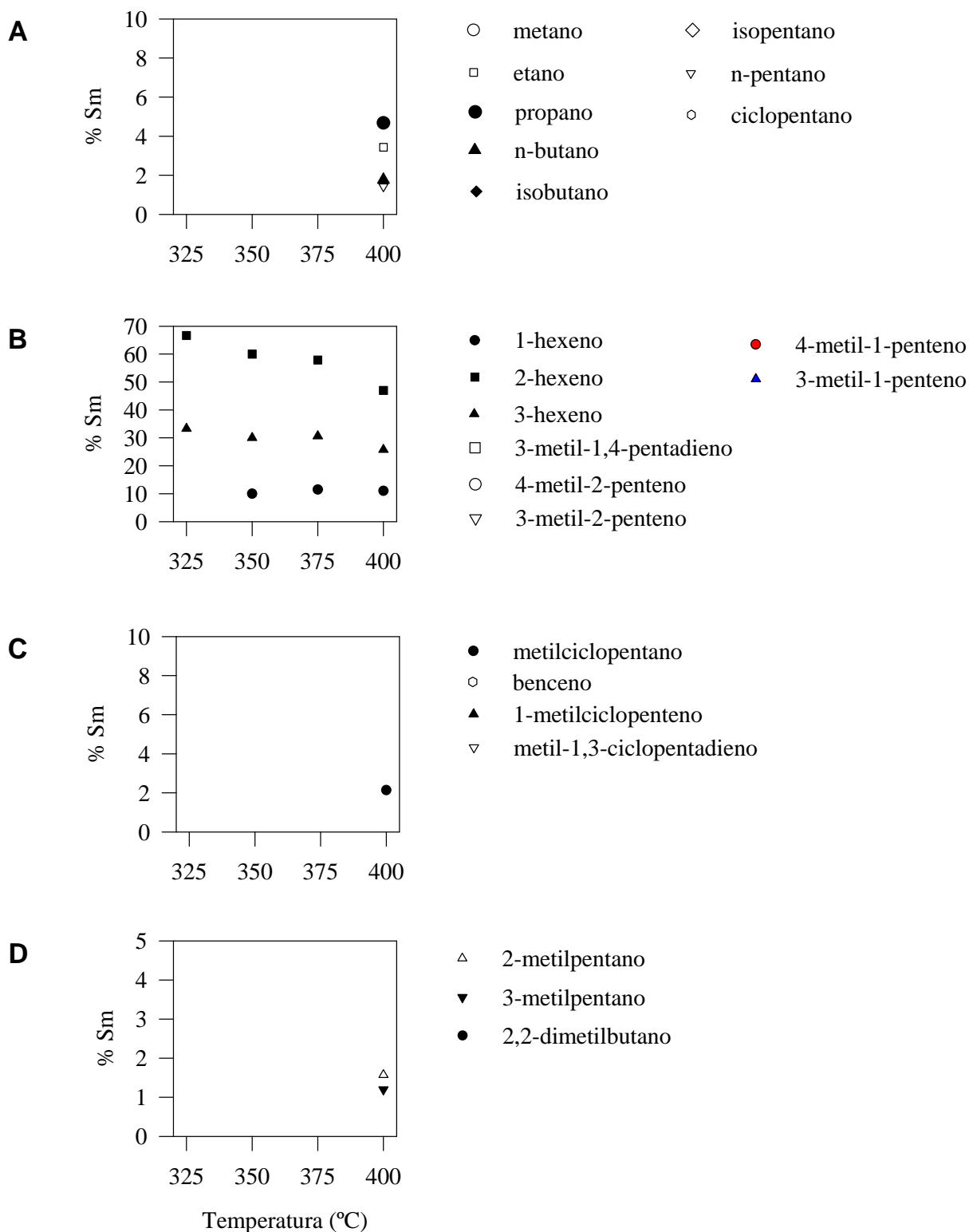


**Figura VIII.43.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/SF-c/r$ : A) Hidrogenólisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

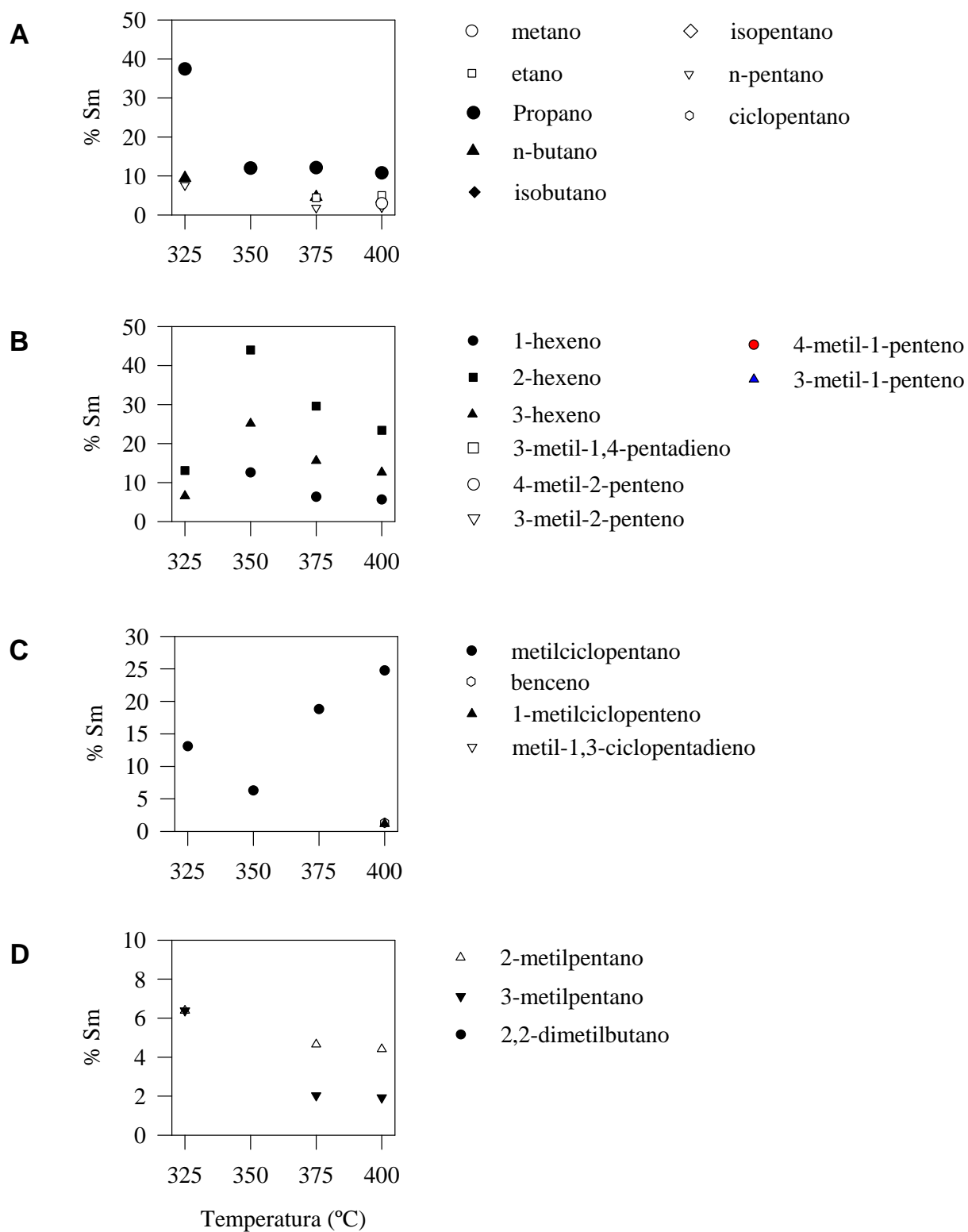


**Figura VIII.44.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/S-r$ : A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

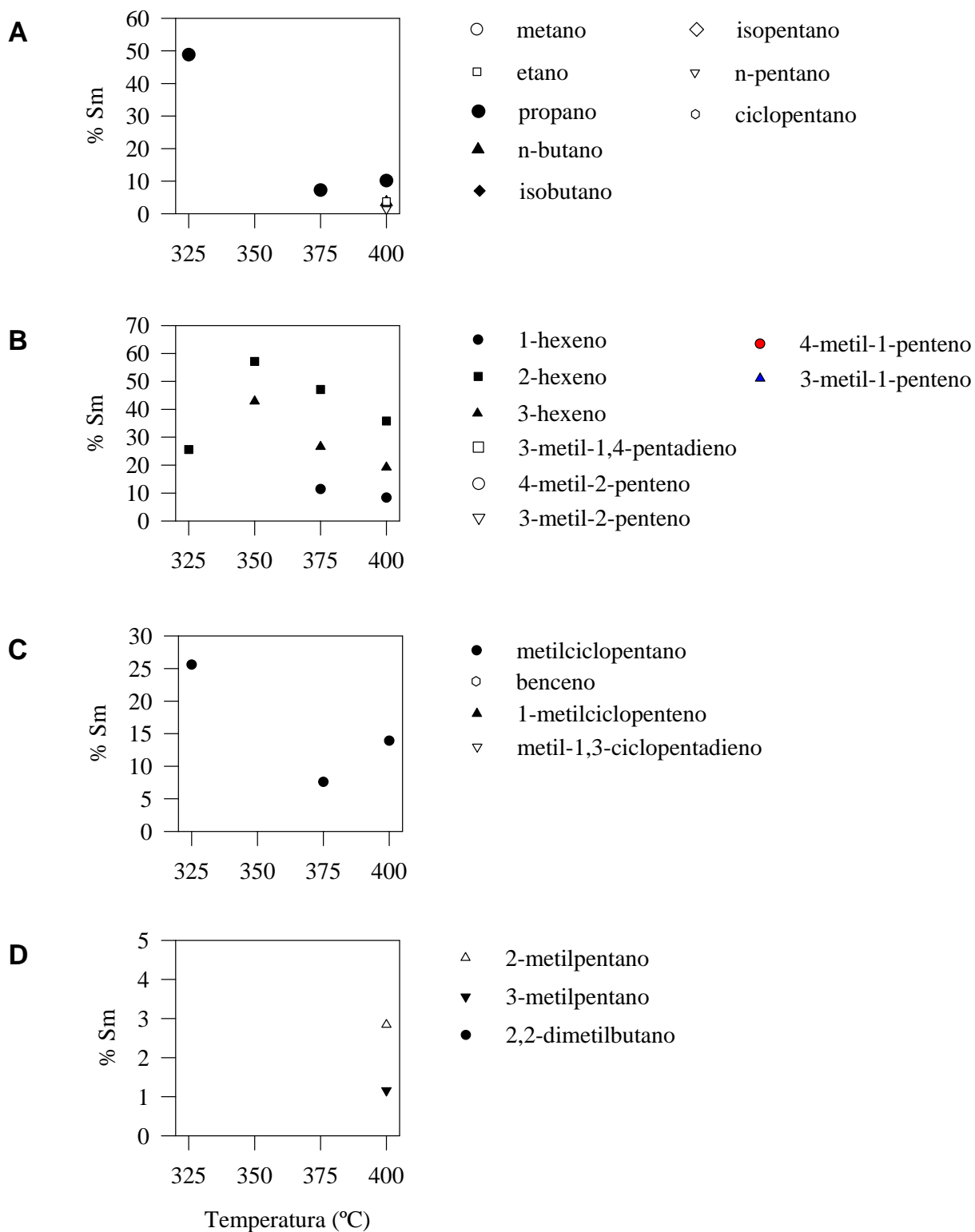


**Figura VIII.45.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/S-c/r$ : A) Hidrogenólisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

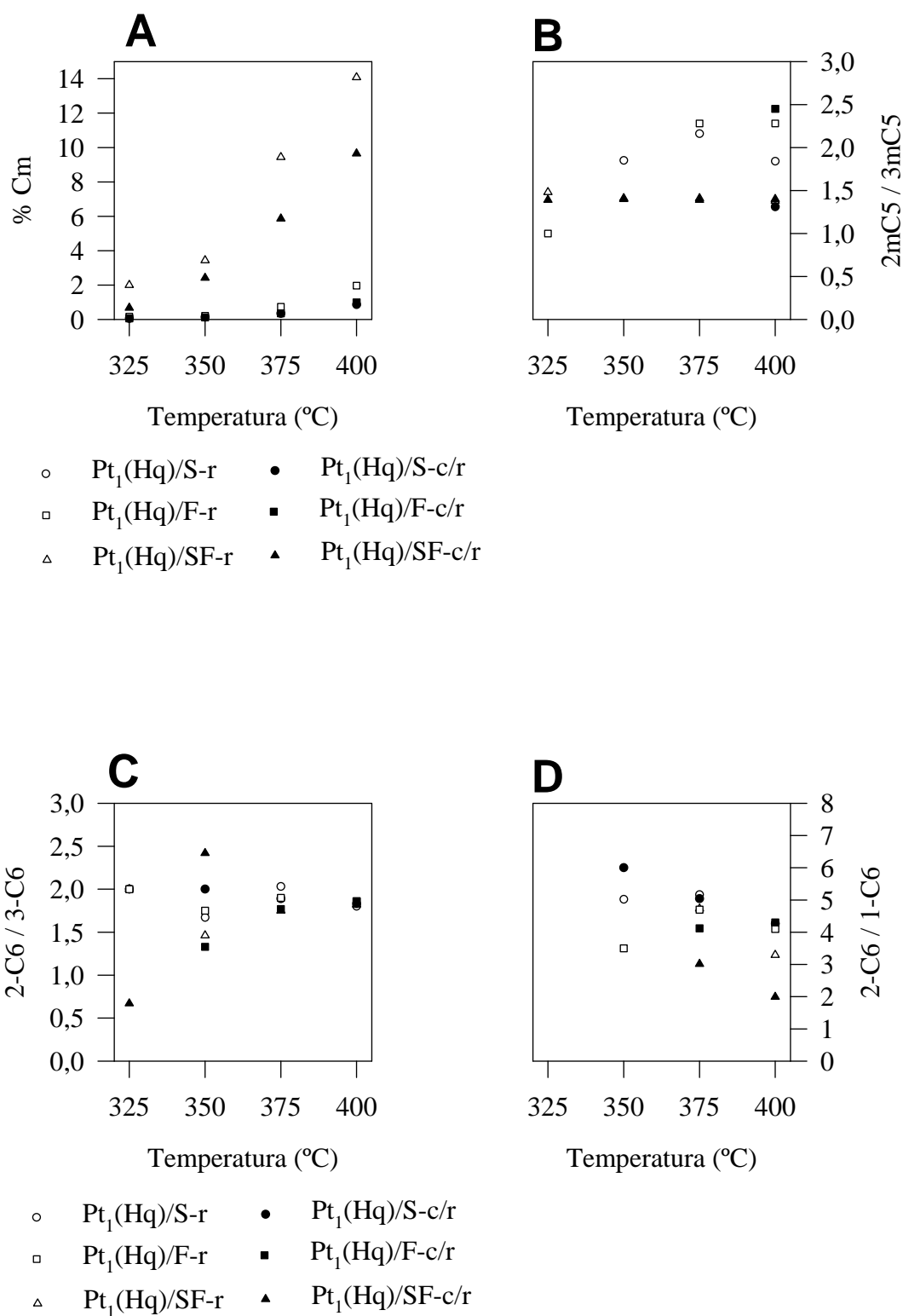


**Figura VIII.46.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/F-r$ : A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.47.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/F-c/r$ : A) Hidrogenólisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).



**Figura VIII.48.** Catalizadores Pt<sub>1</sub>(Hq) sobre S, F y SF: A) Conversión molar (por mg Pt), B) relación molar 2-metilpentano/3-metilpentano, C) Relación molar 2-hexeno/3-hexeno, y D) Relación molar 2-hexeno/1-hexeno.



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Como puede comprobarse tanto en las **tablas VIII.2 – 7**, como en la **figura VIII.48.A**, por comparación a cada temperatura de ensayo, se obtienen valores superiores de conversión con el catalizador de Pt soportado sobre el soporte mixto SF en las condiciones de reacción empleadas, tanto si el metal se activa por reducción directa como si el sólido es calcinado previamente a la reducción. El catalizador reducido directamente presenta conversiones superiores, a todas las temperaturas. Los valores de conversión obtenidos con los catalizadores soportados sobre sílice y ortofosfato de aluminio son similares en todos los casos.

Con el catalizador  $Pt_1(Hq)/SF-r$  se ha obtenido la distribución de productos que se muestra en la **figura VIII.42**. Con este catalizador se obtienen, preferentemente, los productos de isomerización, 2 y 3-metilpentano, y 2,2-dimetilbutano, que suponen entre el 72 y el 82% del total de productos. La selectividad a 2 y 3 metilpentano es muy parecida en el intervalo de 325 a 400°C, obteniéndose porcentajes significativos de 2,2-dimetilbutano a 375 y 400°C (**figura VIII.42.D**). La aparición de este isómero se asocia a la contribución del mecanismo de isomerización por desplazamiento de enlace<sup>309</sup>, aunque otros autores proponen que deriva de 2 y 3-metilpentano, junto con el 2,3-dimetilbutano, cuya presencia no se detectaría por ser un alcano más fácilmente sometido a hidrogenolisis<sup>243</sup>.

La selectividad a productos de hidrogenolisis oscila entre el 9 y el 19%, siendo el propano (ruptura C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> del n-hexano) el producto favorecido (**figura VIII.42.A**). En general, se observa un decremento en la selectividad a los alcanos C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub> al aumentar la temperatura, mientras que la selectividad a ciclopentano aumenta. Los productos de ciclación no superan el 7%, disminuyendo el porcentaje de metilciclopentano al aumentar la temperatura, mientras aumenta la selectividad a benceno (**figura VIII.42.C**). En la **figura VIII.42.B** se observa la distribución de productos de deshidrogenación, que representan menos del 6% del total entre los 325 y los 400°C: el 2-hexeno es el alqueno más destacado.

El catalizador  $Pt_1(Hq)/SF-c/r$  presenta tendencias similares a las del catalizador directamente reducido, siendo la isomerización de n-hexano la más favorecida, aunque disminuye al aumentar la temperatura (**figura VIII.43.D**). Por el contrario, los productos de hidrogenolisis incrementan su presencia al aumentar la temperatura, debido al crecimiento de la selectividad a ciclopentano, ya que el porcentaje del resto de productos se mantiene aproximadamente

constante (**figura VIII.43.A**). Los alquenos presentan un comportamiento similar al obtenido con el catalizador reducido (**figura VIII.43.B**). Por último, el metilciclopentano alcanza selectividades próximas al 2%, apareciendo benceno (< 1%) a partir de los 375°C.

El Pt soportado sobre sílice produce una distribución de productos sensiblemente diferente. Con el catalizador activado por reducción directa, los productos de deshidrogenación y de deshidrociclación son mayoritarios, siendo el metilciclopentano el producto principal a partir de los 350°C (**figura VIII.44.C**), con los hexenos como más favorecidos a 325°C (**figura VIII.44.B**), no observándose variaciones notables en los valores de selectividad en el intervalo de 375 a 400°C. Los productos de hidrogenolisis (12 – 17%) aparecen a partir de los 350°C, con el propano como producto principal (**figura VIII.44.A**). Los isómeros 2 y 3-metilpentano se han obtenido a temperaturas superiores a los 350°C, y suponen entre el 7 y el 10% de los productos obtenidos con Pt<sub>1</sub>(Hq)/S-r (**figura VIII.44.D**).

Si el precatalizador Pt<sub>1</sub>(Hq)/S es sometido a un tratamiento de calcinación previo a la reducción, en las condiciones de reacción ensayadas se obtiene un catalizador eminentemente deshidrogenante, con el 2-hexeno como principal producto en el intervalo de temperatura 325 – 400°C, observándose un descenso en la selectividad al mismo al aumentar la temperatura (**figura VIII.45.B**). Sólo a 400°C se obtienen productos de hidrogenolisis (alcanos C2-C5), deshidrociclación (metilciclopentano), e isomerización (2 y 3-metilpentano) (**figuras VIII.45.A,C y D**).

Al contrastar estos resultados con los existentes en la bibliografía se pone de manifiesto la decisiva influencia de las condiciones de reacción en la distribución de productos, pues frente a los resultados a baja presión aquí mostrados, a las altas presiones de trabajo habituales en las plantas de refino, el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> favorece fundamentalmente la isomerización<sup>245</sup>.

En el caso de que el Pt se soporte sobre AlPO<sub>4</sub>, si el metal se activa por reducción, Pt<sub>1</sub>(Hq)/F-r, se obtienen fundamentalmente productos de deshidrogenación a temperaturas superiores a los 350°C, con el 2-hexeno como producto mayoritario (**figura VIII.46.B**), descendiendo la selectividad al mismo al aumentar la temperatura, entre 350–400°C. El metilciclopentano sigue al 2-hexeno en la distribución de productos, aumentando la selectividad al mismo al aumentar la temperatura (**figura VIII.46.C**). Sobre este catalizador el n-hexano

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

experimenta hidrogenolisis obteniéndose alcanos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, con propano como producto principal (**figura VIII.46.A**). Los isómeros 2 y 3-metilpentano son minoritarios en este caso (**figura VIII.46.D**).

Si el catalizador se activa con calcinación previa, Pt<sub>1</sub>(Hq)/F-c/r, se mantienen las tendencias observadas con el catalizador activado por reducción directa (**figura VIII.47**), obteniéndose una distribución de productos de deshidrogenación muy similar, con 2 y 3-hexeno como principales productos (**figura VIII.47.B**).

Con respecto a las relaciones entre productos que se muestran en la **figura VIII.48**, señalar que en los catalizadores obtenidos por calcinación/reducción la relación 2MP/3MP (**figura VIII.48.B**) no parece verse afectada por la temperatura en el intervalo ensayado, manteniéndose por debajo de 1.5, mientras que con reducción directa, esta relación parece aumentar con la temperatura. Este resultado es coherente con publicaciones previas, donde se obtienen valores 2MP/3MP que se aproximan a la unidad en reacciones a alta temperatura y baja presión parcial de hidrógeno<sup>213</sup>, lo que se asocia a la coexistencia de más de un mecanismo de isomerización. En cuanto a las relaciones 2-hexeno/3-hexeno y 2-hexeno/1-hexeno, la primera se va haciendo similar en todos los catalizadores al aumentar la temperatura de reacción (**figura VIII.48.C**), aproximándose a 2, mientras que la segunda relación disminuye en todos los casos a mayor temperatura (**figura VIII.48.D**).

### **Pt soportado sobre SF: influencia del contenido metálico.**

En las **tablas VIII.8 – 13** se muestran los resultados de actividad catalítica frente a n-hexano obtenidos a diferentes temperaturas con catalizadores conteniendo varios porcentajes de Pt en peso sobre un único soporte, SF. En las tablas se hace indicación del contenido teórico de metal en el catalizador, así como de la velocidad espacial y la temperatura a que se realizaron los ensayos. Los resultados están expresados como porcentaje de conversión molar por mg de Pt, a las 2/3 horas de ensayo, momento en que la actividad alcanza la zona de pseudoestabilización. En la **tabla VIII.1** se recogen las siglas utilizadas en el resto de tablas para abreviar la denominación de los diferentes compuestos.

En las **figuras VIII.49 - 54** se han representado los valores de selectividad en la zona de

pseudoestabilización, agrupándolos en cuatro gráficos diferentes, según se trate de productos de hidrogenolisis (A), de deshidrogenación (B), de ciclación (C), o de isomerización (D).

Por último en la **figura VIII.55** se pueden comparar, para los diferentes catalizadores, los valores de conversión molar (**VIII.55.A**), y de las relaciones molares entre 2 y 3-metilpentano (**VIII.55.B**), 2 y 3-hexeno (**VIII.55.C**), y 2 y 1-hexeno (**VIII.55.D**).

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.8.**  $Pt_{0.25}(Hq)/SF - r$ 

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>4.17</b>	<b>9.12</b>	<b>23.29</b>	<b>49.54</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.17	0.29	1.29	3.62
2MP	2.25	4.87	11.83	23.92
3MP	1.58	3.54	8.58	17.33
2,2-DMB	-	-	0.17	0.62
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.12	0.37
2-C <sub>6</sub>	0.08	0.21	0.50	1.08
3-C <sub>6</sub>	0.04	0.12	0.29	0.62
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.08	0.67
MCP	0.04	0.08	0.33	0.96
BZE	-	-	0.08	0.33
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-
WHSV	12.4 h <sup>-1</sup>		0.24 mg Pt	

**Tabla VIII.9.**  $Pt_{0.25}(Hq)/SF - c/r$ 

T	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
n-C <sub>6</sub>	<b>2.08</b>	<b>7.12</b>	<b>20.75</b>	<b>24.96</b>	<b>34.17</b>	<b>40.83</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	-	0.29	1.67	2.87	4.91	8.91
2MP	1.21	3.87	10.21	10.92	12.41	9.15
3MP	0.83	2.75	7.17	7.62	8.48	5.78
2,2-DMB	-	0.04	0.37	0.50	0.68	0.47
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.12	0.46	1.07	2.40
2-C <sub>6</sub>	-	0.08	0.54	0.67	1.20	5.37
3-C <sub>6</sub>	-	0.04	0.21	0.42	0.67	3.10
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.42	1.42	3.93	4.76
MCP	0.04	0.04	0.04	0.04	0.11	0.37
BZE	-	-	-	0.04	0.18	0.34
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.51	0.16
WHSV	12.4 h <sup>-1</sup>			0.24 mg Pt		

**Tabla VIII.10.** Pt<sub>0.5</sub>(Hq)/SF – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>2.83</b>	<b>4.79</b>	<b>12.71</b>	<b>25.83</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.29	0.21	0.79	2.10
2MP	1.44	2.54	6.29	12.19
3MP	0.98	1.83	4.58	8.90
2,2-DMB	-	-	0.08	0.33
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.06	0.17
2-C <sub>6</sub>	0.02	0.10	0.29	0.58
3-C <sub>6</sub>	0.02	0.06	0.17	0.31
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.02	0.25
MCP	0.08	0.04	0.33	0.73
BZE	-	-	0.08	0.27
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-
WHSV	12.5 h <sup>-1</sup>		0.48 mg Pt	

**Tabla VIII.11.** Pt<sub>0.5</sub>(Hq)/SF - c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
n-C <sub>6</sub>	<b>1.04</b>	<b>2.71</b>	<b>6.44</b>	<b>15.21</b>	<b>19.98</b>	<b>21.25</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	-	0.10	0.50	1.27	2.54	3.50
2MP	0.60	1.48	3.25	7.42	8.44	7.21
3MP	0.44	1.06	2.31	5.35	6.02	5.02
2,2-DMB	-	-	0.06	0.21	0.35	0.37
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.04	0.10	0.33	0.69
2-C <sub>6</sub>	-	0.04	0.12	0.29	0.58	0.90
3-C <sub>6</sub>	-	0.02	0.08	0.17	0.15	0.48
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	0.04	0.25	1.02	2.35
mCP	-	-	0.02	0.10	0.17	0.21
BZE	-	-	-	0.04	0.10	0.19
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.10	0.31
WHSV	12.5 h <sup>-1</sup>		0.48 mg Pt			

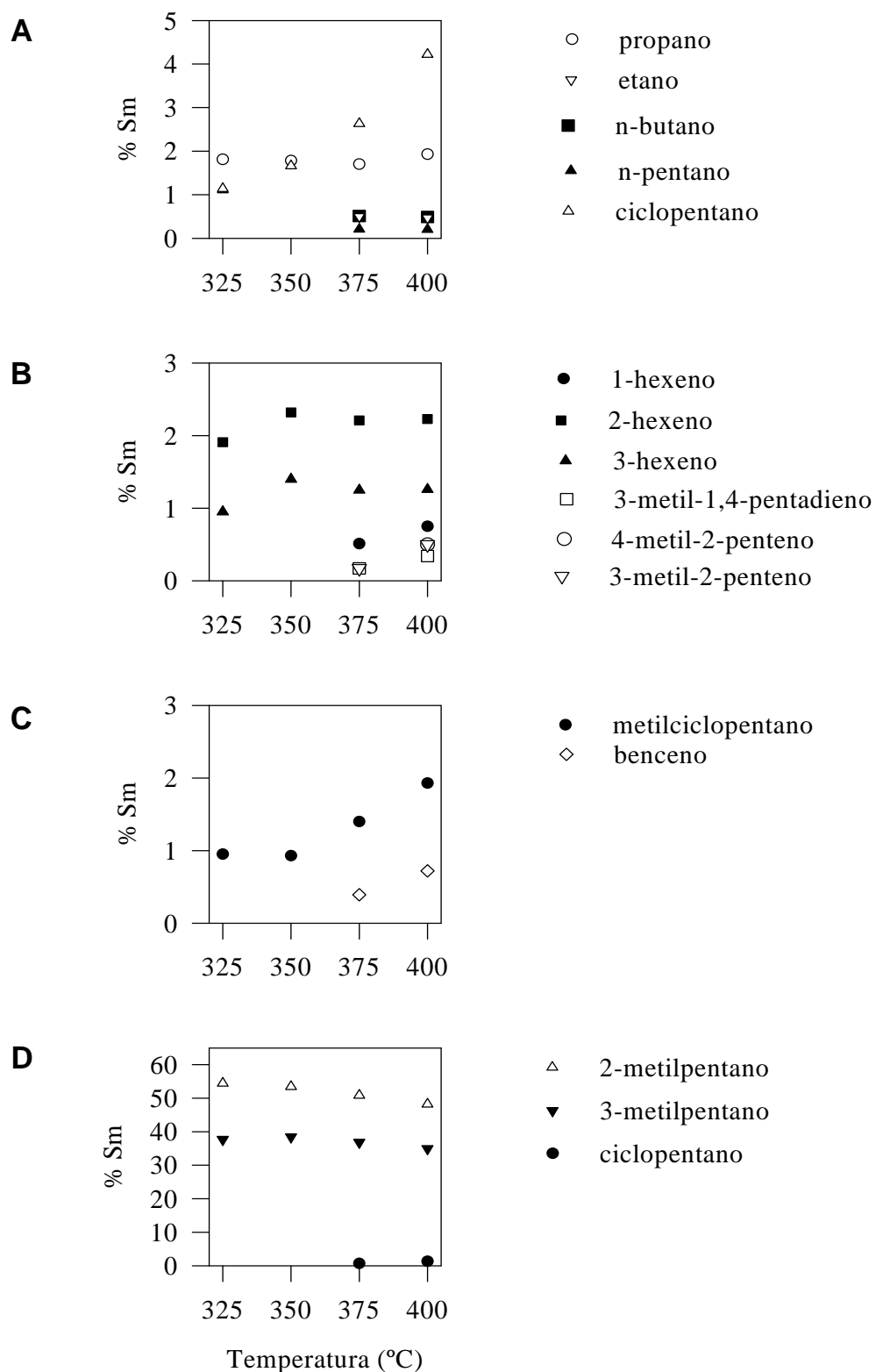
## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.12.** Pt<sub>2</sub>(Hq)/SF – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C
n-C <sub>6</sub>	<b>1.17</b>	<b>1.73</b>	<b>4.03</b>	<b>7.14</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.48	0.42	0.74	1.04
2MP	0.28	0.60	1.48	2.72
3MP	0.18	0.42	1.06	1.99
2,2-DMB	-	-		0.04
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.01	0.04
2-C <sub>6</sub>	< 0.01	0.02	0.06	0.15
3-C <sub>6</sub>	-	-	0.04	0.08
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	0.05
MCP	0.20	0.24	0.54	0.77
BZE	0.02	0.03	0.12	0.24
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	0.02
WHSV	12.6 h <sup>-1</sup>		1.89 mg Pt	

**Tabla VIII.13.** Pt<sub>2</sub>(Hq)/SF – c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.48</b>	<b>1.37</b>	<b>2.96</b>	<b>5.64</b>	<b>7.71</b>	<b>8.04</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.15	0.31	0.43	0.66	0.91	1.14
2MP	0.16	0.52	1.27	2.49	3.18	2.73
3MP	0.11	0.37	0.92	1.81	2.30	1.91
2,2-DMB	-	-	0.02	0.06	0.14	0.15
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.02	0.04	0.12	0.25
2-C <sub>6</sub>	0.01	0.02	0.06	0.12	0.23	0.38
3-C <sub>6</sub>	-	0.01	0.03	0.07	0.13	0.22
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	0.07	0.31	0.78
mCP	0.04	0.11	0.17	0.23	0.22	0.18
BZE	-	0.02	0.05	0.09	0.14	0.18
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.04	0.12
WHSV	12.6 h <sup>-1</sup>		1.89 mg Pt			

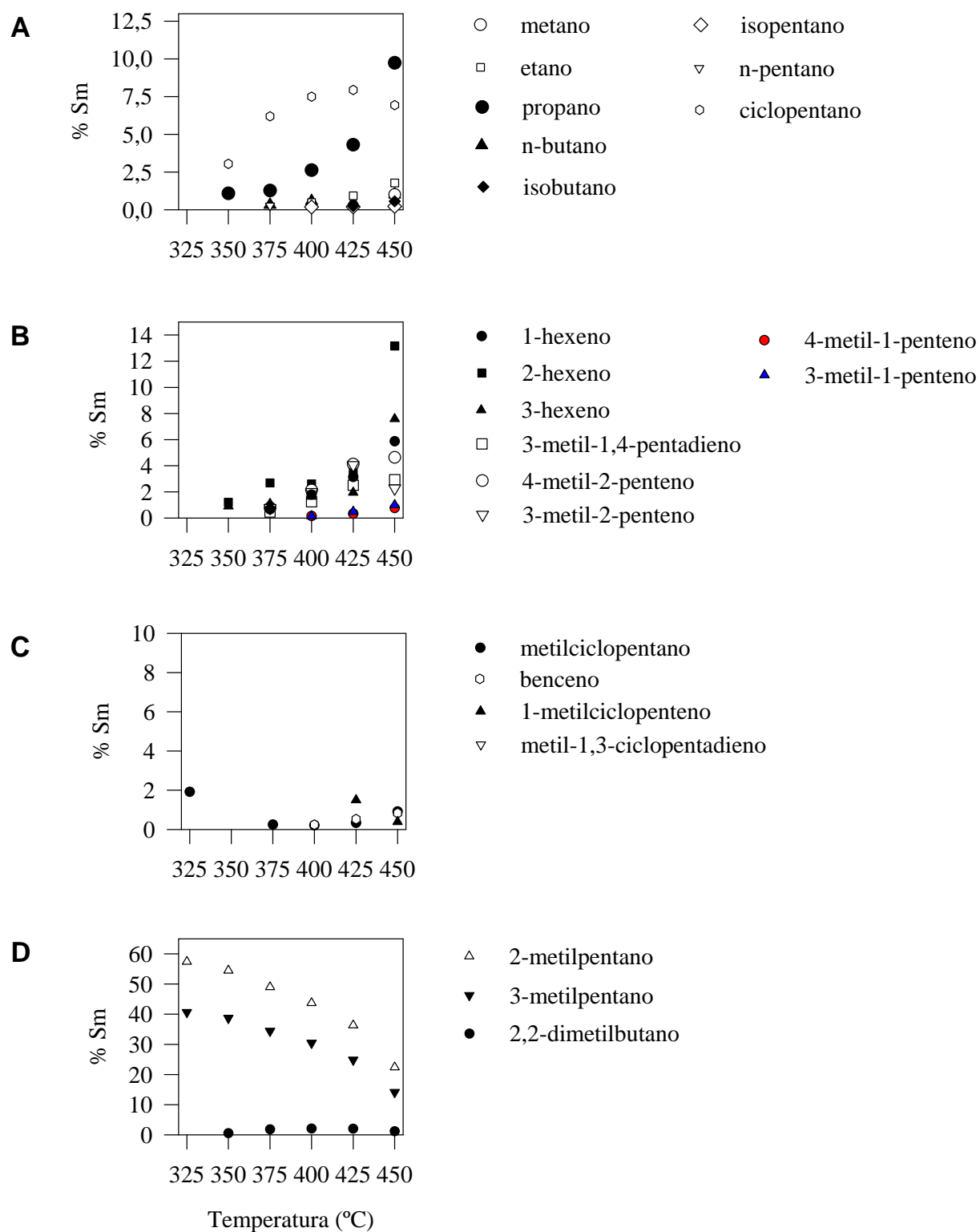


**Figura VIII.49.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-r$ :

A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).

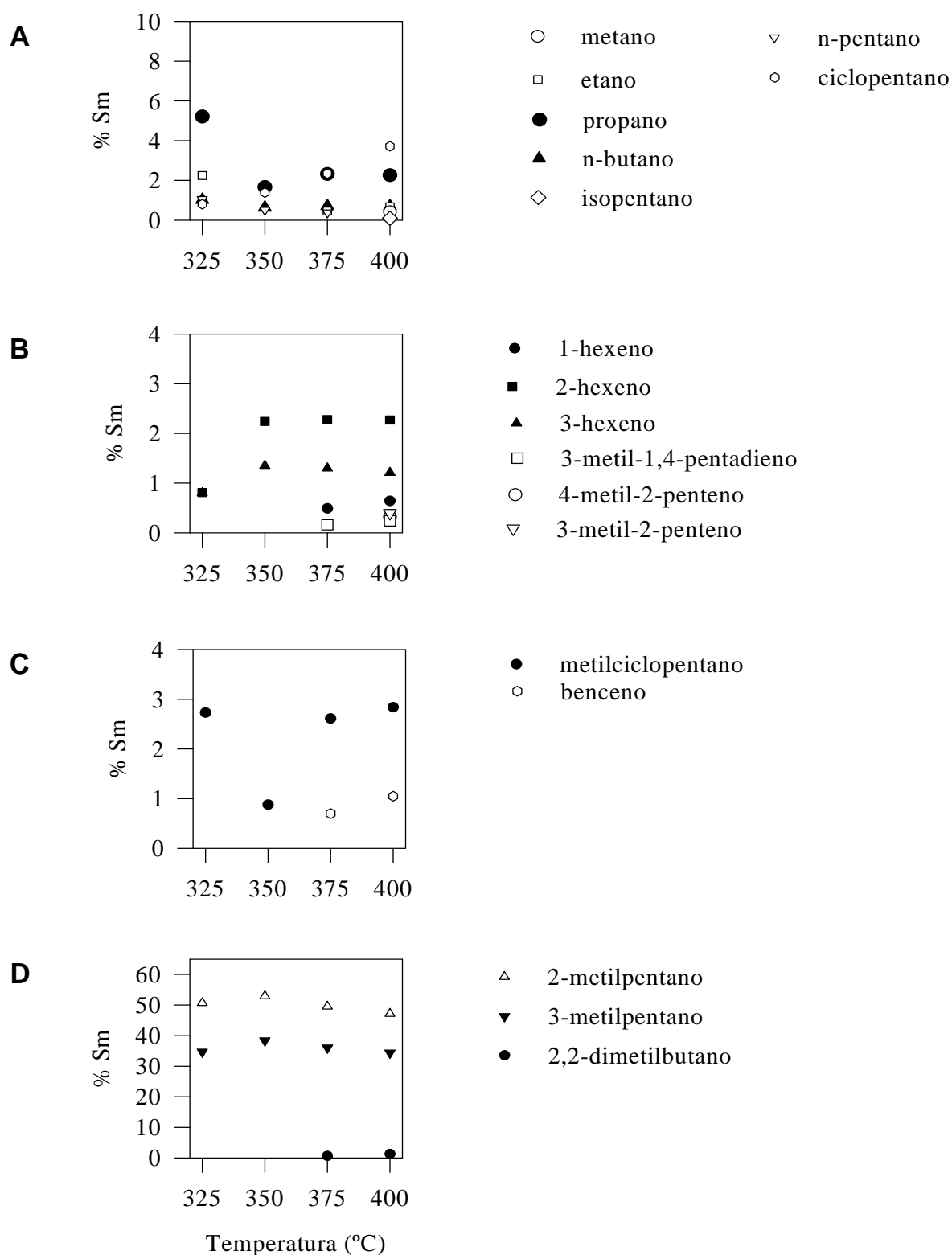


## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.50.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-c/r$ :

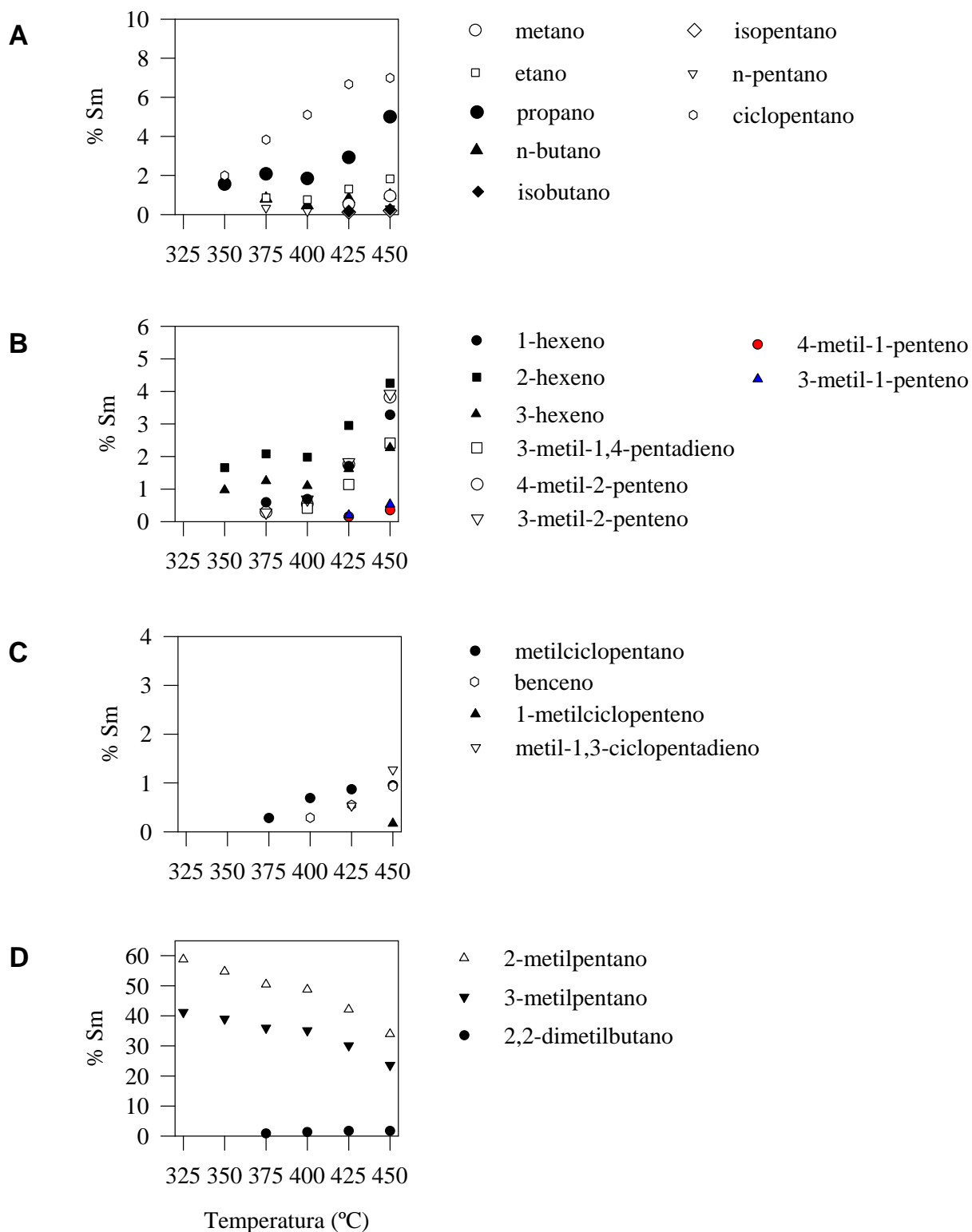
A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).



**Figura VIII.51.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.5}(Hq)/SF-r$ :

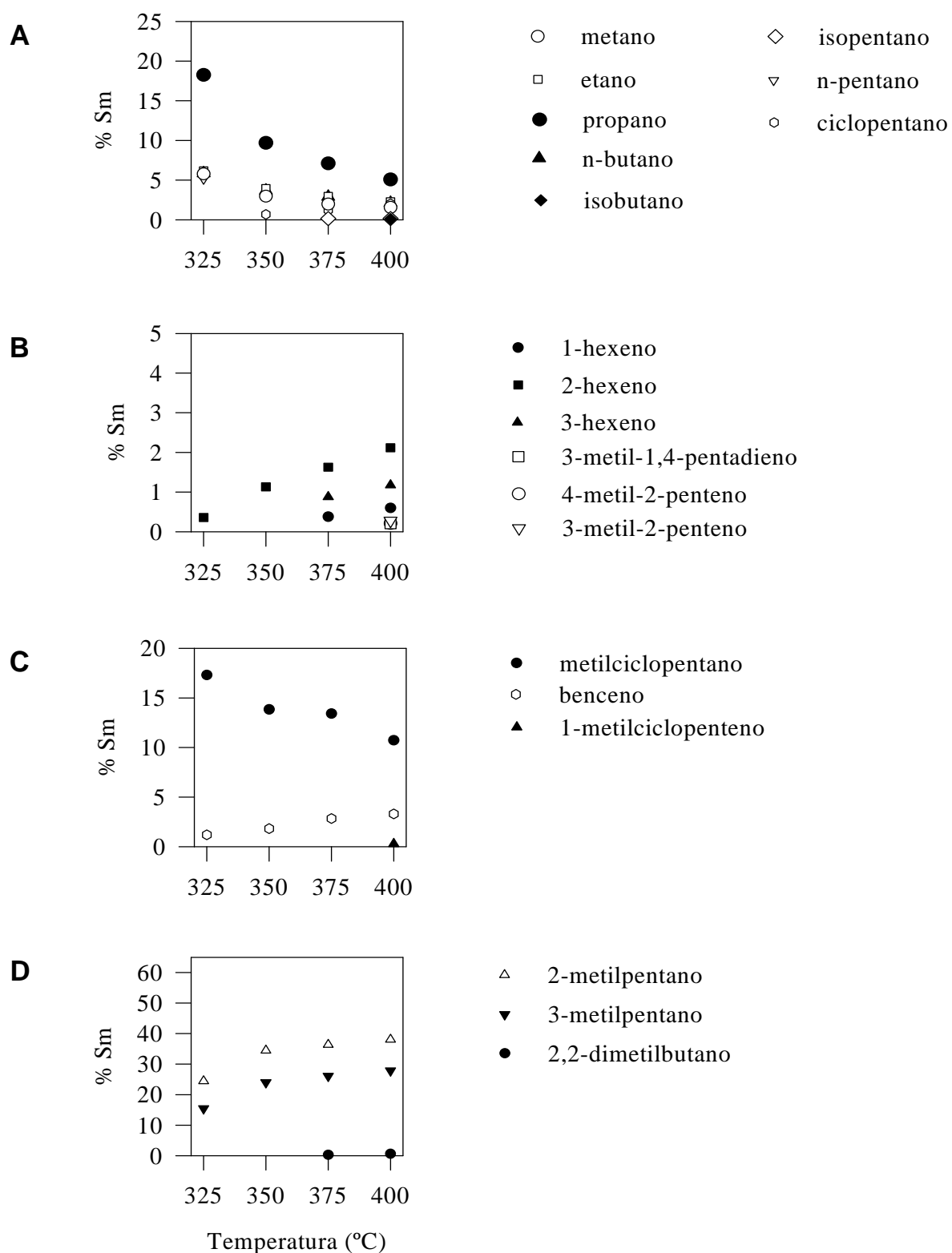
A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



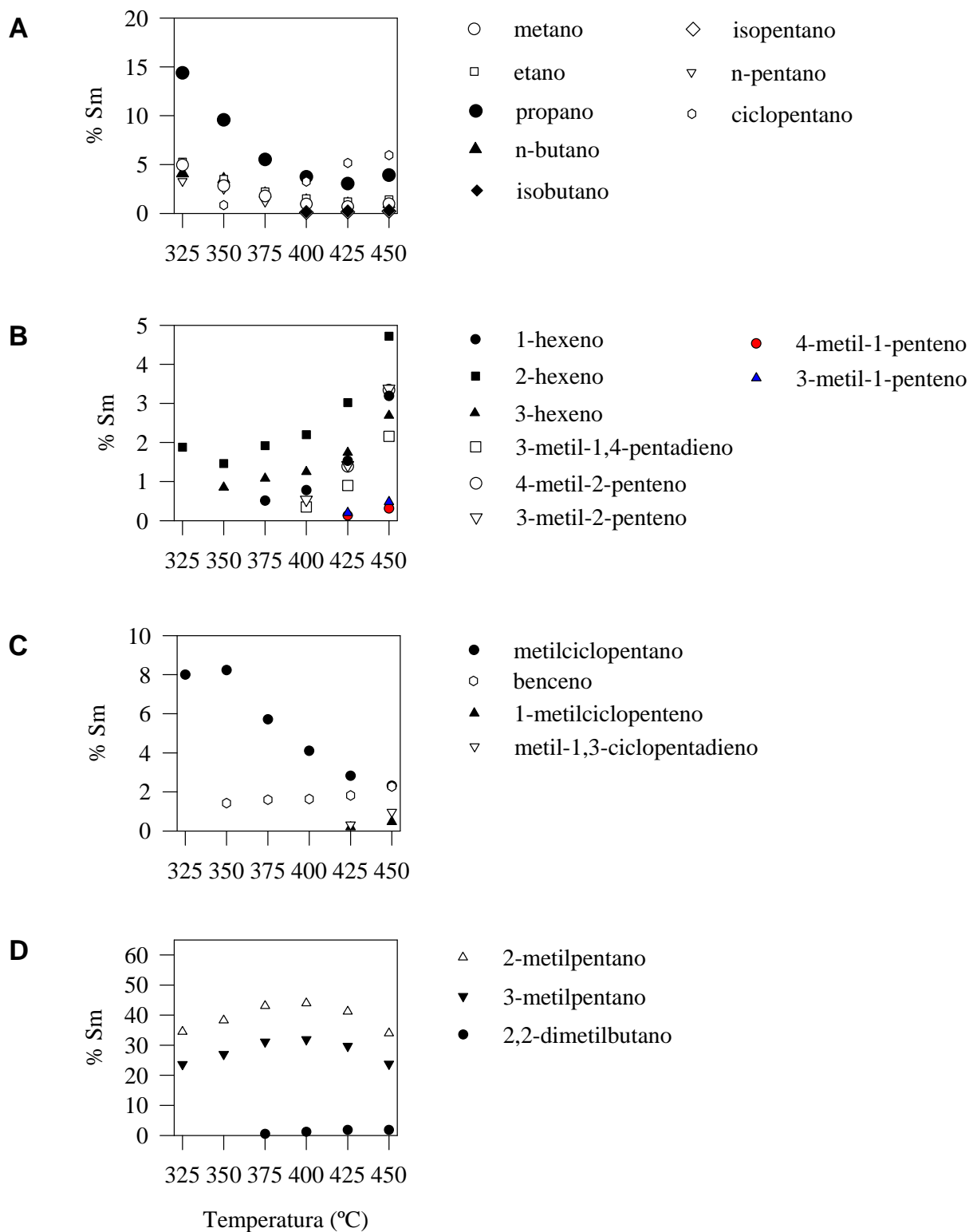
**Figura VIII.52.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.5}(Hq)/SF-c/r$ :

A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).

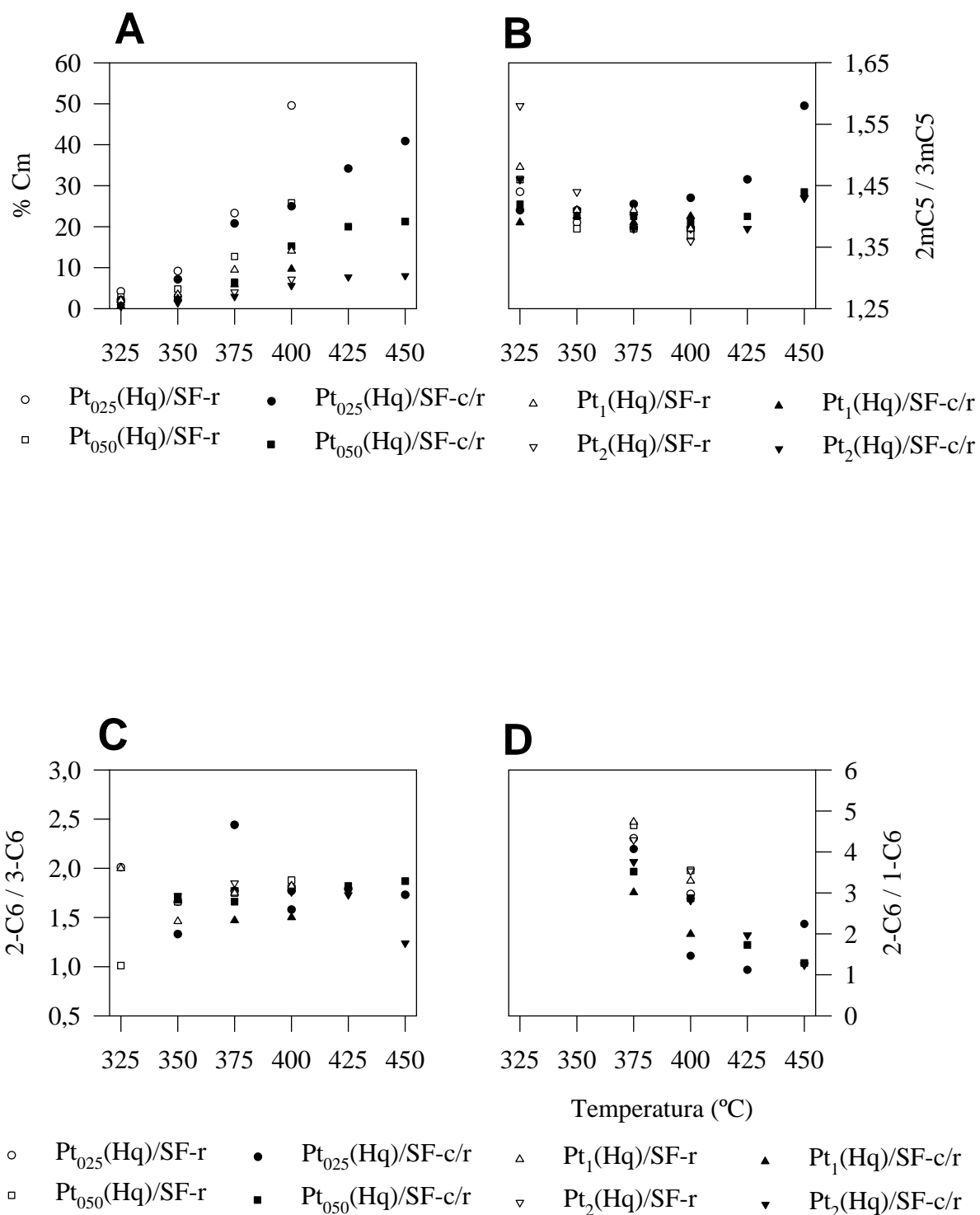


**Figura VIII.53.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_2(Hq)/SF-r$ : A) Hidrogenólisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.54.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_2(Hq)/SF-c/r$ : A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).



**Figura VIII.55.** Catalizadores  $Pt(Hq)/SF$ . A) Conversión molar (por mg Pt), B) relación molar 2-metilpentano/3-metilpentano, C) Relación molar 2-hexeno/3-hexeno, y D) Relación molar 2-hexeno/1-hexeno.

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

De la comparación de los valores de conversión registrados en las **tablas VIII.2 - 3, y VIII.8 – 13**, se puede concluir que, en general, para reacciones realizadas a la misma temperatura, se obtienen mayores conversiones por mg de Pt con los catalizadores con menor contenido teórico de Pt. También se observa que, en general, los catalizadores activados por reducción directa dan mayores conversiones de n-hexano que los calcinados previamente. Ambas tendencias se ponen de manifiesto en la **figura VIII.55.A**.

El catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-r$  produce principalmente (84-93%) los isómeros de n-hexano, 2 y 3-metilpentano, obteniéndose 2,2-dimetilbutano a 375 y 400°C (**figura VIII.49.D**). La selectividad a 2 y 3-metilpentano disminuye levemente al aumentar la temperatura. En menor cuantía se obtienen productos de craqueo C1-C5 (3-8%), entre los que la selectividad a ciclopentano aumenta con la temperatura en el intervalo 325 – 400°C, y la selectividad a propano se mantiene constante (**figura VIII.49.A**). Con selectividades inferiores al 3% aparecen 2 y 3-hexeno, sin apreciarse una tendencia clara frente a la variación de la temperatura (**figura VIII.49.B**). Respecto a los productos de ciclación, la selectividad a metilciclopentano parece incrementarse con la temperatura, obteniéndose un porcentaje apreciable de benceno a 375 y 400°C (**figura VIII.49.C**).

Con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-c/r$  se han obtenido datos de actividad adicionales, a 425 y 450°C. La distribución de productos es muy parecida a la obtenida con el catalizador activado por reducción directa. No obstante, hay ciertas diferencias entre un catalizador y otro, que deben sopesarse con cierta precaución, pues en el caso del activado por calcinación/reducción, se dispone de datos a dos temperaturas más que con el reducido. Así, al aumentar la temperatura decae claramente la selectividad hacia los productos mayoritarios 2 y 3-metilpentano (**figura VIII.50.D**), mientras aumenta la selectividad a productos de craqueo (principalmente propano y ciclopentano, **figura VIII.50.A**) y de deshidrogenación (**figura VIII.50.B**). La selectividad a los productos de ciclación C6, que siguen siendo minoritarios, aumenta con la temperatura, obteniéndose benceno a partir de los 400°C (**figura VIII.50.C**). Otra particularidad aparece al haberse empleado temperaturas de reacción superiores a las ensayadas con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-r$ , ya que se puede observar cómo la selectividad a ciclopentano crece con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 425°C (7.94 %), resultado cuya existencia no puede comprobarse en el catalizador reducido directamente.

Un incremento en el contenido teórico de Pt hasta el 0.5% no introduce grandes cambios con respecto a los resultados obtenidos con un 0.25% de metal, de forma que las tendencias observadas en la distribución de productos son cualitativamente idénticas, aunque varían cuantitativamente. Así, con el catalizador  $Pt_{0.5}(Hq)/SF-r$  se sigue manteniendo una alta selectividad (82-92%) hacia los isómeros 2 y 3-metilpentano (**figura VIII.51.D**). Los productos de hidrogenolisis (4-11%) siguen encabezados por propano y ciclopentano, cuyas selectividades presentan parecido comportamiento frente al incremento de temperatura que el observado con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-r$  (**figura VIII.51.A**). La distribución de productos de deshidrogenación (<6%) es muy similar para los catalizadores conteniendo un 0.25 y un 0.5 % teóricos de Pt (**figura VIII.51.B**). Finalmente, en la **figura VIII.51.C** se observa que la selectividad a metilciclopentano (<3%) no parece variar frente a la temperatura, apareciendo benceno a partir de los 375°C.

La distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.50}(Hq)/SF-c/r$  (**figura VIII.52**), y su variación con la temperatura, es muy similar a la obtenida con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-c/r$ . En este caso, las selectividades a metilciclopentano y a ciclopentano crecen con la temperatura, alcanzando esta última un máximo a 450°C.

El resultado de doblar la cantidad teórica de Pt en el catalizador ( $Pt_1(Hq)/SF-r$ ) permite comprobar, como se ha comentado anteriormente, que al aumentar el metal presente, si bien los productos de isomerización de n-hexano, 2 y 3-metilpentano, siguen siendo los más importantes, disminuye la selectividad a los mismos, mientras se incrementa la presencia de productos de hidrogenolisis y de ciclación, apareciendo benceno a partir de los 350°C (**figura VIII.42**, y **tabla VIII.2**).

El catalizador  $Pt_1(Hq)/SF-c/r$  mantiene las tendencias observadas en los catalizadores con inferior contenido en Pt (**figura VIII.43**, y **tabla VIII.3**).

El máximo contenido teórico en peso de metal que se ha soportado sobre sílice-ortofosfato de aluminio ha sido del 2%. El catalizador obtenido tras activación por reducción  $Pt_2(Hq)/SF-r$  (**figura VIII.53**), confirma las tendencias observadas por comparación de los catalizadores conteniendo 0.25, 0.50 y 1 % de Pt, esto es:

- (1) que las selectividades a los isómeros del n-hexano, 2 y 3-metilpentano, disminuyen al aumentar el contenido en Pt, observándose un cambio en su respuesta frente al



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

aumento de la temperatura de reacción, de forma que, a porcentajes del 0.25 y del 0.5% de Pt, la selectividad a 2 y 3-metilpentano disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, apenas se ve afectada para el 1% de Pt, pero se incrementa para el catalizador con un 2% de Pt (**figura VIII.53.D**). En todos los casos, se obtiene un tercer isómero del n-hexano, el 2,2-dimetilbutano, a partir de los 375°C.

- (2) que las selectividades a los productos de hidrogenolisis de n-hexano, se incrementan con el contenido teórico de Pt, observándose un cambio en su respuesta frente al aumento de la temperatura de reacción, de forma que, a porcentajes del 0.25 y del 0.5% de Pt, la selectividad a los productos lineales C1-C5 no se ve significativamente afectada al cambiar la temperatura de reacción, pero para los catalizadores conteniendo un 1 y un 2% de Pt, se observa un decremento al aumentar la temperatura (**figura VIII.53.A**). En todos los casos, no obstante, la selectividad a ciclopentano se incrementa con la temperatura, si bien el porcentaje de este producto disminuye al aumentar el contenido en Pt.
- (3) que la selectividad a los productos lineales de deshidrogenación apenas se modifica al variar el porcentaje de Pt, si bien su comportamiento frente al aumento en la temperatura de reacción cambia. Así, para el 0.25 y el 0.50 % de Pt, no se observan cambios significativos al aumentar la temperatura, mientras que para el 1 y el 2%, la selectividad hacia los alquenos C6 se incrementa con la temperatura (**figura VIII.53.B**). En todos los casos, el principal producto de deshidrogenación es el 2-hexeno.
- (4) que la selectividad a los productos de ciclación C6 se eleva con el contenido de Pt, observándose también en este caso que la respuesta frente a la temperatura de reacción varía según el % de Pt. Así, con el catalizador  $Pt_{0.25}(Hq)/SF-r$ , la selectividad a metilciclopentano crece con la temperatura, con  $Pt_{0.50}(Hq)/SF-r$  no se observa ninguna tendencia clara, pero con  $Pt_1(Hq)/SF-r$  y  $Pt_2(Hq)/SF-r$  la selectividad a este producto de deshidrociclación disminuye al incrementar la temperatura (**figura VIII.53.C**). En todos los casos, sin embargo, la selectividad a benceno crece con la temperatura, siendo la aromatización de n-hexano más importante a mayor porcentaje de Pt.

Con los catalizadores preparados por calcinación/reducción, se llega a similares conclusiones, para el intervalo de contenidos metálicos ensayado, al comparar Pt<sub>2</sub>(Hq)/SF-c/r (**figura VIII.54**) con los otros sistemas.

Los resultados expuestos son coherentes, de acuerdo con las características del mecanismo de reacción y los resultados de dispersión metálica expuestos en el apartado VI.3.A, pues aromatización e hidrogenolisis requieren grandes conjuntos de Pt accesibles, mientras que isomerización y ciclación precisan pequeños conjuntos<sup>222</sup>: habida cuenta de que no hay diferencias significativas en los valores H/Pt obtenidos con los 4 sistemas (según se mostró en el apartado citado VI.3.A), a mayor porcentaje de metal, mayor superficie total expuesta.

En cuanto a las relaciones entre productos que se muestran en la **figura VIII.55**, señalar que la relación 2MP/3MP (**figura VIII.55.B**) apenas se ve afectada por la temperatura en el intervalo ensayado, manteniéndose por debajo de 1.5. En cuanto a las relaciones 2-hexeno/3-hexeno y 2-hexeno/1-hexeno, la primera se va haciendo similar en todos los catalizadores al aumentar la temperatura de reacción (**figura VIII.55.C**), aproximándose a 2, mientras que la segunda relación disminuye en todos los casos a mayor temperatura (**figura VIII.55.D**).

### VIII.3.B.2. Pt soportado sobre MgO.

En las **tablas VIII.14 – 19** se muestran los resultados de actividad catalítica frente a n-hexano obtenidos a diferentes temperaturas con MgO conteniendo varios porcentajes de Pt en peso, y en las **tablas VIII.20 – 23**, los resultados para catalizadores Pt/MgO preparados con diferentes precursores. En las tablas se indica el contenido teórico de metal en el catalizador, así como la velocidad espacial y la temperatura a que se realizaron los ensayos, en las condiciones descritas en el apartado VIII.2.A. Los resultados están expresados como porcentaje de conversión molar por mg de Pt, a las 2/3 horas de ensayo, momento en que la actividad alcanza la zona de pseudoestabilización. En la **tabla VIII.1** se presentan las siglas utilizadas en el resto de tablas para abreviar la denominación de los diferentes compuestos.

En las **figuras VIII.56 – 61**, y **VIII.63 – 66** se han representado los valores de selectividad agrupándolos en cuatro gráficos diferentes, según se trate de productos de hidrogenolisis (A), de deshidrogenación (B), de ciclación (C), o de isomerización (D).

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Por último en las **figuras VIII.62, 67** se pueden comparar, para los diferentes catalizadores, los valores de conversión molar (**VIII.62, 67.A**), y las relaciones molares entre 2 y 3-metilpentano (**VIII.62, 67.B**), 2 y 3-hexeno (**VIII.62, 67.C**), y 2 y 1-hexeno (**VIII.62, 67.D**).

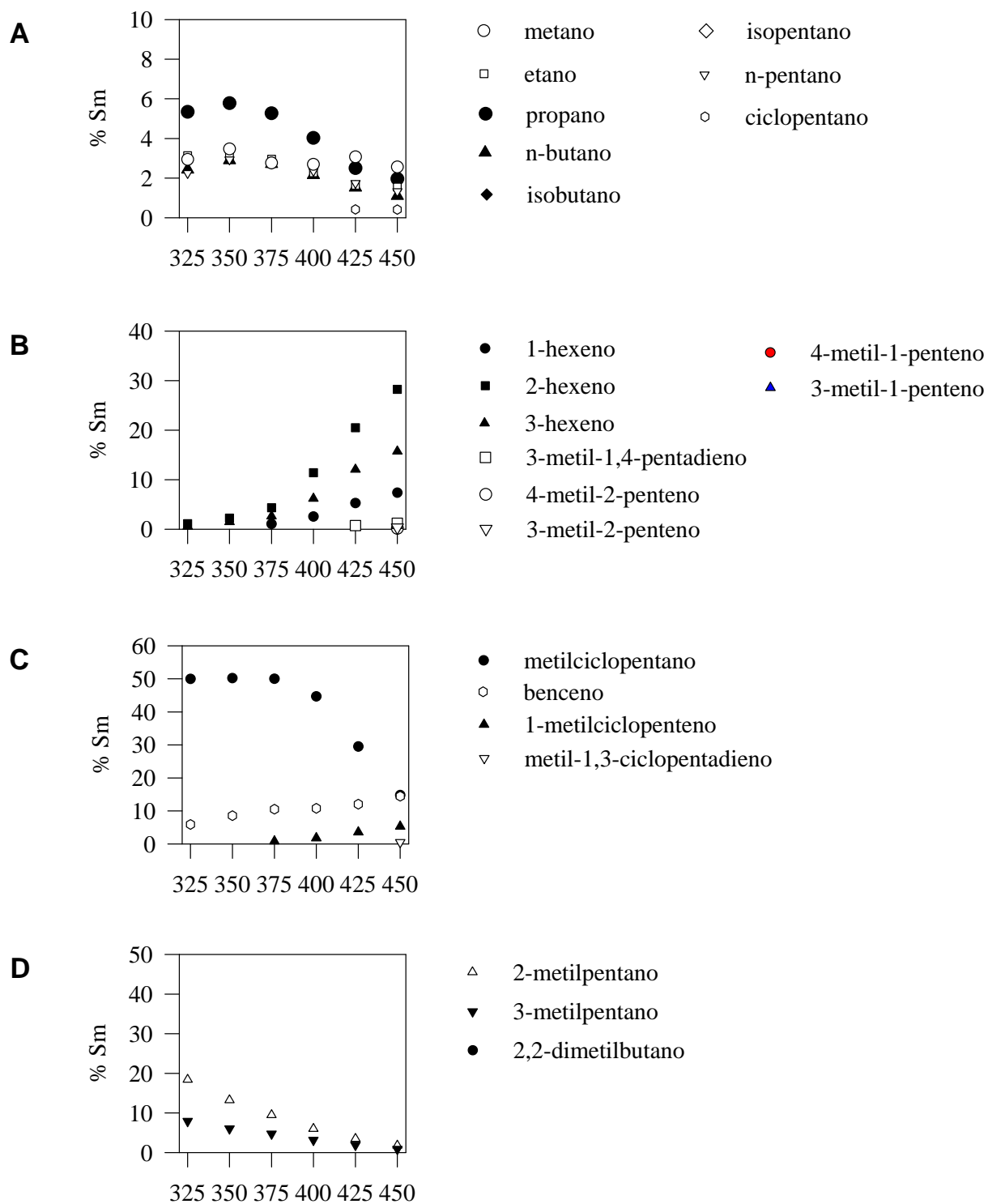
Tabla VIII.14. Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – r

T	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
n-C <sub>6</sub>	<b>1.84</b>	<b>2.72</b>	<b>3.80</b>	<b>4.01</b>	<b>5.20</b>	<b>8.42</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.29	0.49	0.62	0.54	0.56	0.75
2MP	0.34	0.36	0.36	0.24	0.18	0.15
3MP	0.14	0.16	0.18	0.13	0.10	0.08
2,2-DMB	-	-	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	-	0.04	0.10	0.27	0.62
2-C <sub>6</sub>	0.02	0.06	0.16	0.46	1.06	2.39
3-C <sub>6</sub>	0.01	0.04	0.10	0.25	0.63	1.34
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.03	0.14
mCP	0.92	1.36	1.90	1.79	1.53	1.25
BZE	0.11	0.23	0.40	0.43	0.63	1.22
mCP <sup>=</sup>	-	-	0.03	0.06	0.18	0.49
<i>WHSV</i>			<i>12.8 h<sup>-1</sup></i>			<i>0.92 mg Pt</i>

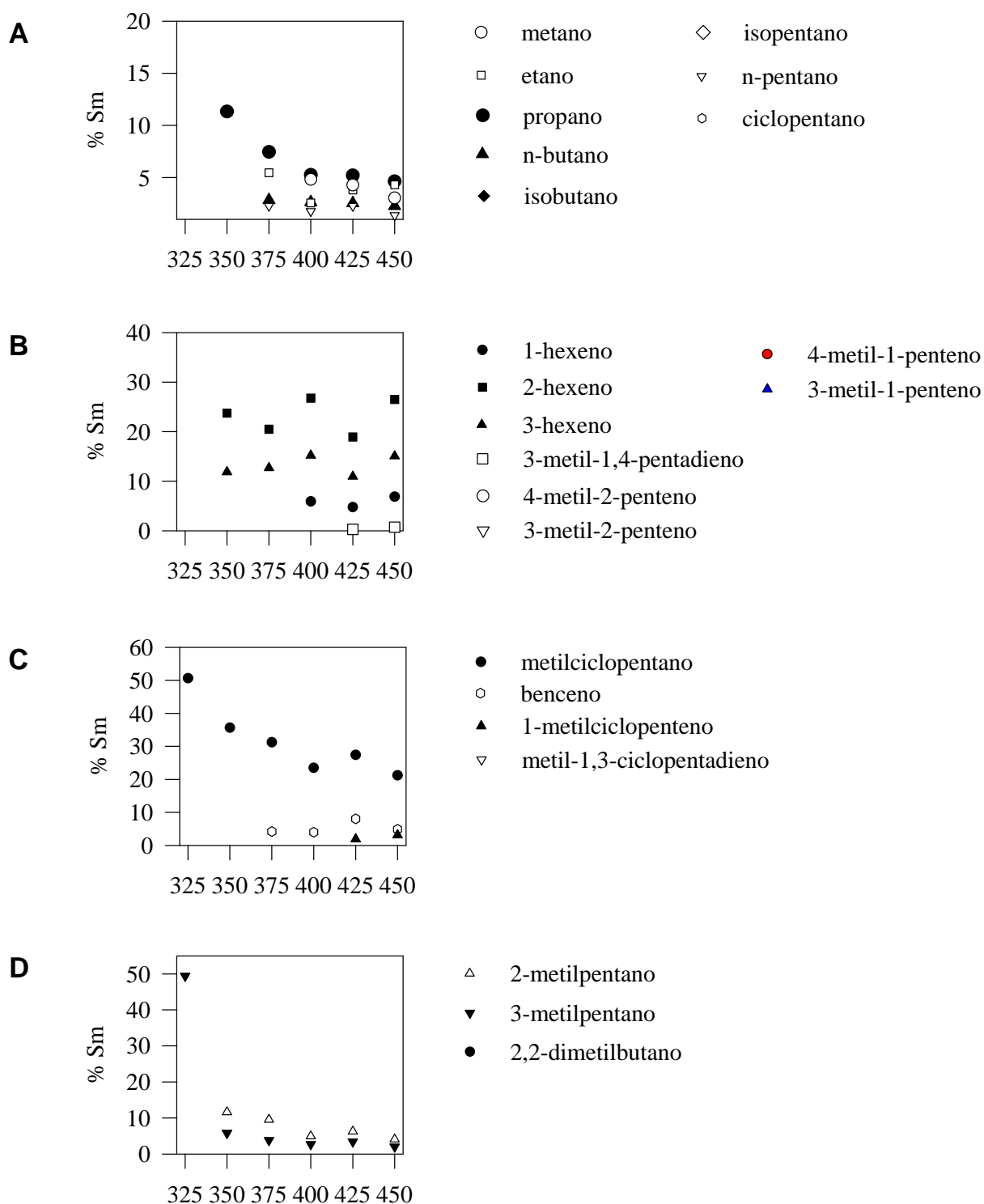
Tabla VIII.15. Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – c/r

T	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
n-C <sub>6</sub>	<b>0.03</b>	<b>0.21</b>	<b>0.59</b>	<b>1.14</b>	<b>3.29</b>	<b>5.18</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	-	0.02	0.11	0.20	0.60	0.80
2MP	0.01	0.02	0.05	0.05	0.21	0.20
3MP	-	0.01	0.02	0.03	0.11	0.11
2,2-DMB	-	-	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	-	-	-	0.06	0.15	0.36
2-C <sub>6</sub>	-	0.04	0.12	0.30	0.62	1.37
3-C <sub>6</sub>	-	0.02	0.08	0.17	0.36	0.78
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.01	0.03
mCP	0.01	0.08	0.18	0.27	0.90	1.10
BZE	-	-	0.02	0.04	0.26	0.25
mCP <sup>=</sup>	-	-	-	-	0.06	0.16
<i>WHSV</i>			<i>12.8 h<sup>-1</sup></i>			<i>0.92 mg Pt</i>

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.56.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Aa)/M-r$  (325 -450°C):  
 A) Hidrogenólisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).



**Figura VIII.57.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Aa)/M-c/r$  (325 -450°C):  
 A) Hidrogenolisis ( $C_1 - C_5$ ), B) Deshidrogenación (alquenos  $C_6$ ), C) Ciclación ( $C_6$ ), y D) Isomerización ( $C_6$ ).

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

### **Pt<sub>1</sub>(Aa)/M: influencia del método de activación.**

En las **tablas VIII.14 – 15** , se recogen los resultados de actividad y la distribución de productos obtenidos en el intervalo de temperaturas 325–450°C utilizando Pt<sub>1</sub>(Aa)/M. Puede observarse el esperado aumento de la conversión de n-hexano al incrementarse la temperatura de reacción, siendo más activo en cada caso el Pt/MgO obtenido por reducción directa. Con respecto a los productos de reacción se observa lo siguiente (**figuras VIII.56 – 57**):

- (1) Ciclación: independientemente del proceso de activación, las reacciones más favorecidas a 325°C son la deshidrociclación a metilciclopentano (que supone en torno a un 50%) y la isomerización a 2-metil y 3-metilpentano, que pierden esta predominancia al aumentar la temperatura; por contra, la ciclación a benceno parece experimentar un lento crecimiento con la temperatura de reacción, alcanzando la selectividad valores de un 10% a 450°C. En los ensayos a más de 400°C aparece en cantidades significativas 1-metilciclopenteno.
- (2) Craqueo: en ambos catalizadores se observa un decremento de la hidrogenolisis al aumentar la temperatura. Asimismo, al aumentar esta, se incrementa el abanico de productos y parece disminuir el peso de la rotura C3-C4 del n-hexano, la más importante a bajas temperaturas.
- (3) Deshidrogenación: en el catalizador obtenido por reducción directa se aprecia un aumento de la selectividad hacia los hexenos con la temperatura, tendencia que no se muestra en el catalizador preparado por calcinación/reducción. En ambos casos, el producto más favorecido es el 2-hexeno.
- (4) Isomerización: la selectividad a 2-metil y 3-metilpentano decrece al aumentar la temperatura. En todo caso, en el intervalo de temperaturas ensayado, se mantiene una relación molar 2-metilpentano / 3-metilpentano muy cercana a 2, el valor esperado si ambos isómeros proceden únicamente de la apertura de anillo de un intermedio superficial con un ciclo de 5 átomos de carbono<sup>213</sup>.

**Tabla VIII.16.** Pt<sub>0.25</sub>(Aa)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>18.79</b>	<b>18.29</b>	<b>18.75</b>	<b>12.92</b>	<b>16.17</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	3.00	2.87	3.46	2.21	3.29
2MP	0.46	0.46	0.42	-	0.17
3MP	0.25	0.21	0.21	-	0.08
2,2-DMB	-	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	1.67	1.67	1.62	1.54	1.67
2-C <sub>6</sub>	6.37	6.37	6.46	5.87	6.25
3-C <sub>6</sub>	3.46	3.42	3.42	3.12	3.29
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.12	-	0.08	-	-
MCP	2.42	2.29	2.08	0.04	0.92
BZE	0.50	0.50	0.46	-	0.21
1-mCP <sup>=</sup>	0.54	0.50	0.50	0.12	0.29
<i>WHSV</i>		<i>12.3 h<sup>-1</sup></i>		<i>0.24 mg Pt</i>	

**Tabla VIII.17.** Pt<sub>0.50</sub>(Aa)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>11.02</b>	<b>10.83</b>	<b>11.02</b>	<b>6.67</b>	<b>8.75</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	1.69	1.40	1.54	0.71	1.29
2MP	0.46	0.48	0.52	-	0.23
3MP	0.25	0.25	0.25	-	0.12
2,2-DMB	-	-	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	0.81	0.79	0.75	0.83	0.78
2-C <sub>6</sub>	3.00	3.04	2.96	3.25	2.98
3-C <sub>6</sub>	1.65	1.62	1.60	1.69	1.56
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.08	0.08	0.08	-	0.04
MCP	2.29	2.37	2.50	0.08	1.29
BZE	0.42	0.44	0.46	-	0.19
mCP <sup>=</sup>	0.37	0.35	0.35	0.08	0.23
<i>WHSV</i>		<i>12.5 h<sup>-1</sup></i>		<i>0.48 mg Pt</i>	



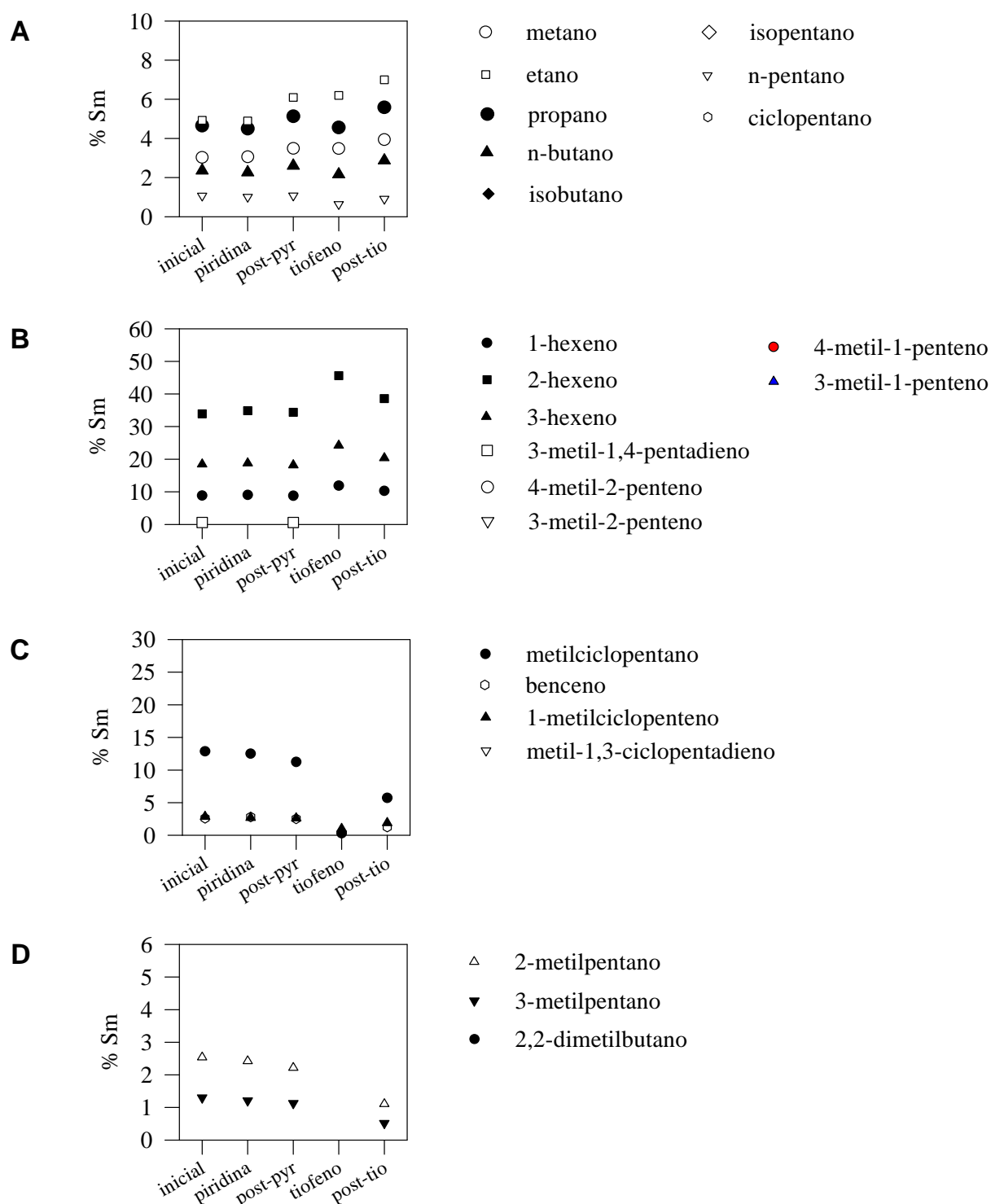
## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.18.** Pt<sub>1</sub>(Aa)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>8.45</b>	<b>8.26</b>	<b>7.37</b>	<b>3.58</b>	<b>6.05</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.75	1.51	1.46	0.60	1.00
2MP	0.15	0.42	0.35	-	0.25
3MP	0.08	0.24	0.20	-	0.13
1-C <sub>6</sub>	0.62	0.36	0.35	0.43	0.40
2-C <sub>6</sub>	2.39	1.38	1.29	1.60	1.46
3-C <sub>6</sub>	1.34	0.77	0.74	0.88	0.83
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.14	0.12	0.08	-	0.04
MCP	1.25	2.03	1.76	0.03	1.56
BZE	1.22	1.12	0.90	-	0.16
mCP <sup>=</sup>	0.49	0.30	0.25	0.04	0.21
CHA	0.03	-	-	0.02	0.02
WHSV		12.8 h <sup>-1</sup>		0.92 mg Pt	

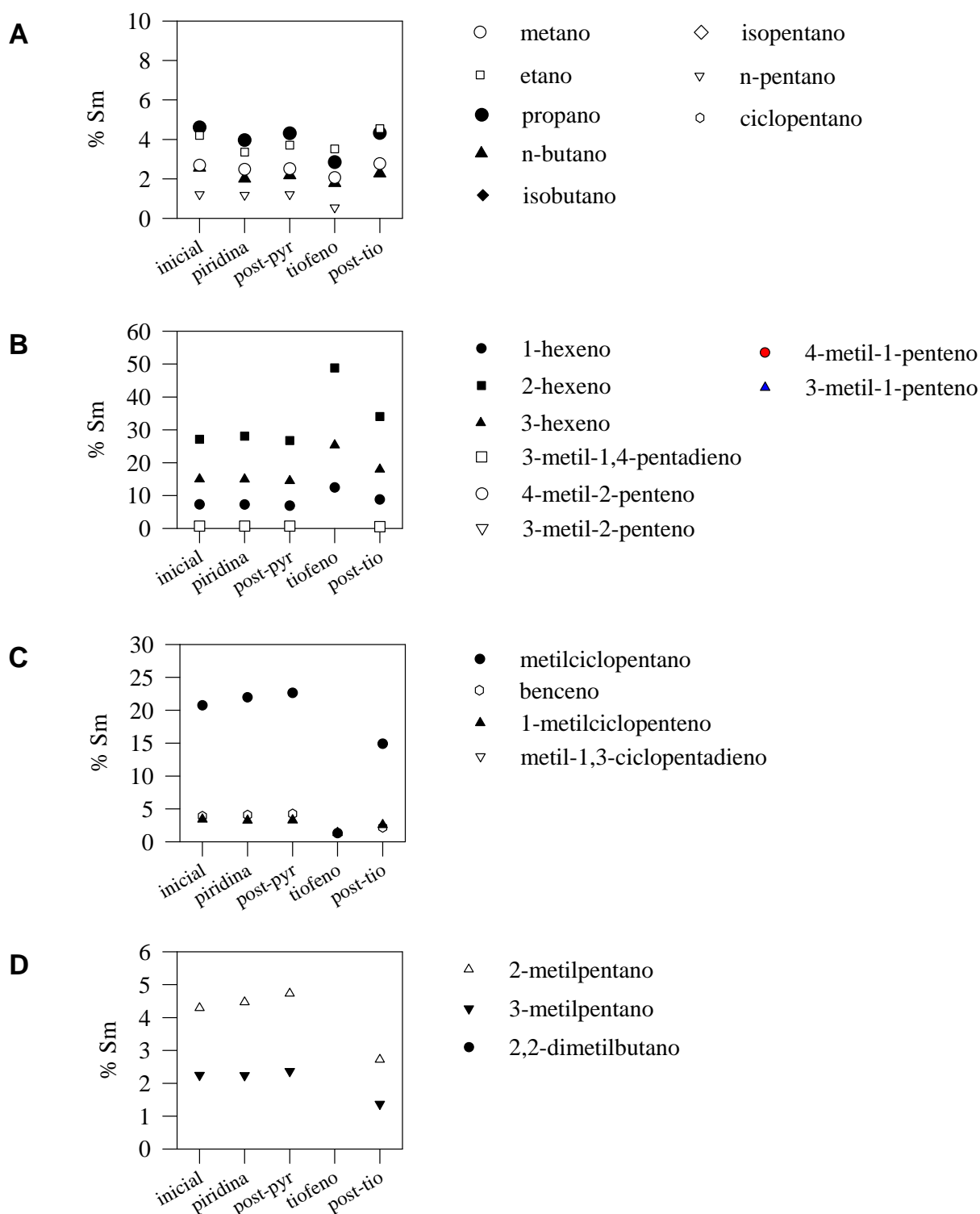
**Tabla VIII.19.** Pt<sub>2</sub>(Aa)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>3.31</b>	<b>2.49</b>	<b>2.19</b>	<b>1.63</b>	<b>2.29</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.21	0.17	0.10	0.08	0.11
2MP	0.11	0.07	0.06	0.01	0.07
3MP	0.10	0.08	0.07	0.04	0.08
2,2-DMB	-	0.01	-	-	-
1-C <sub>6</sub>	0.24	0.22	0.20	0.20	0.20
2-C <sub>6</sub>	0.93	0.80	0.76	0.75	0.79
3-C <sub>6</sub>	0.50	0.45	0.42	0.41	0.42
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02
MCP	0.81	0.44	0.39	0.08	0.47
BZE	0.16	0.07	0.05	-	0.04
mCP <sup>=</sup>	0.18	0.12	0.08	0.02	0.08
CHA	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
WHSV		12.1 h <sup>-1</sup>		1.96 mg Pt	

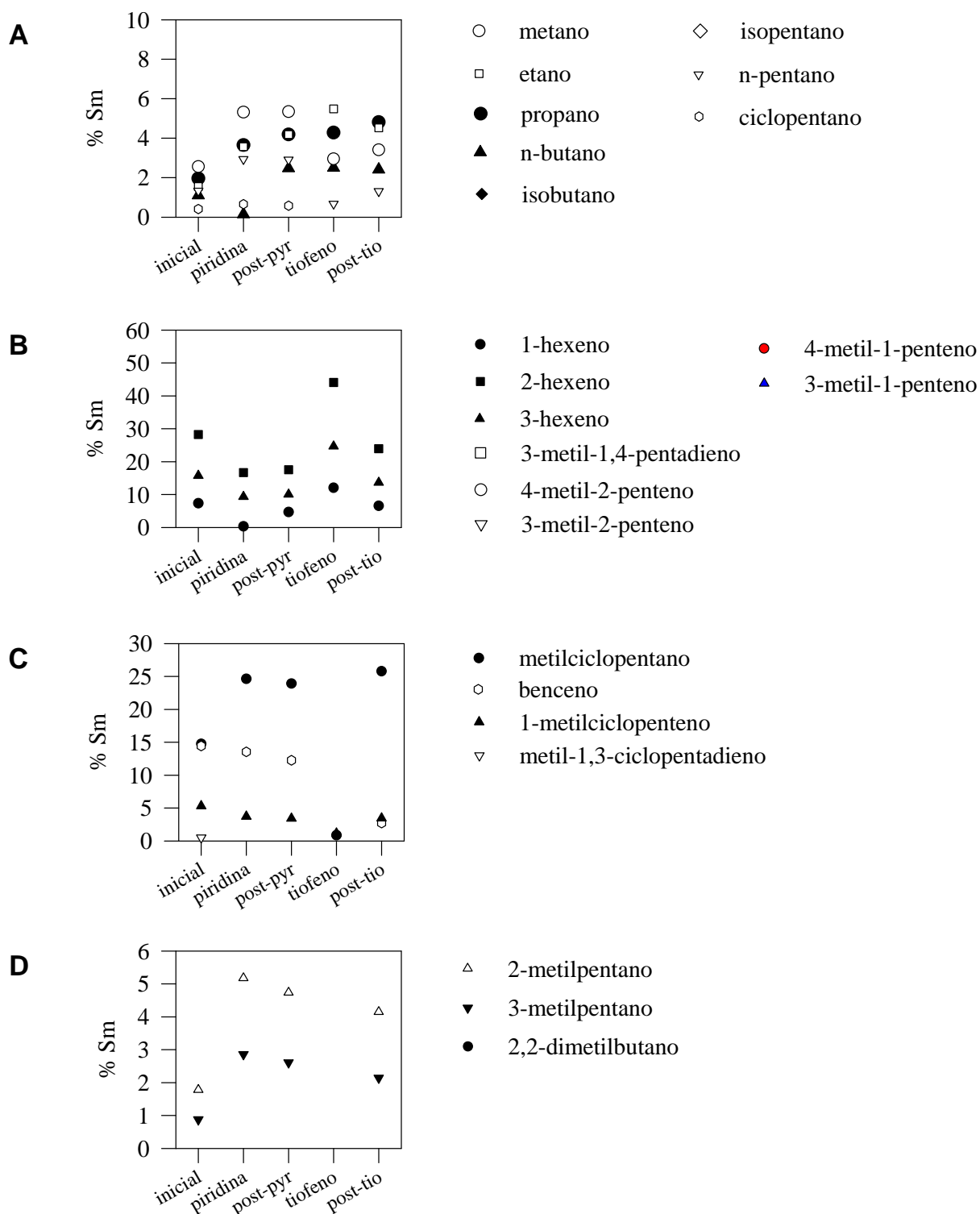


**Figura VIII.58.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.25}(Aa)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

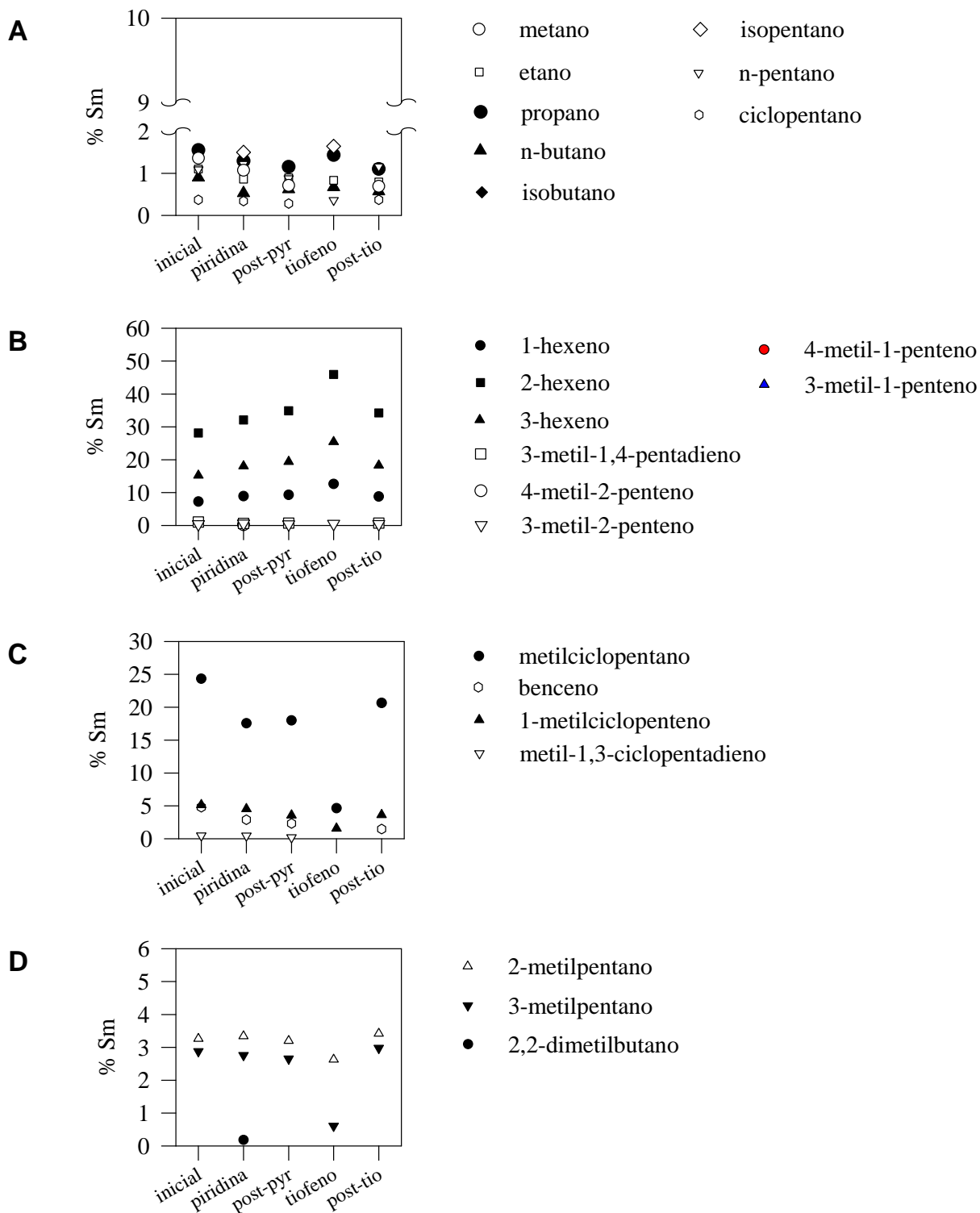


**Figura VIII.59.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_{0.5}(Aa)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenólisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

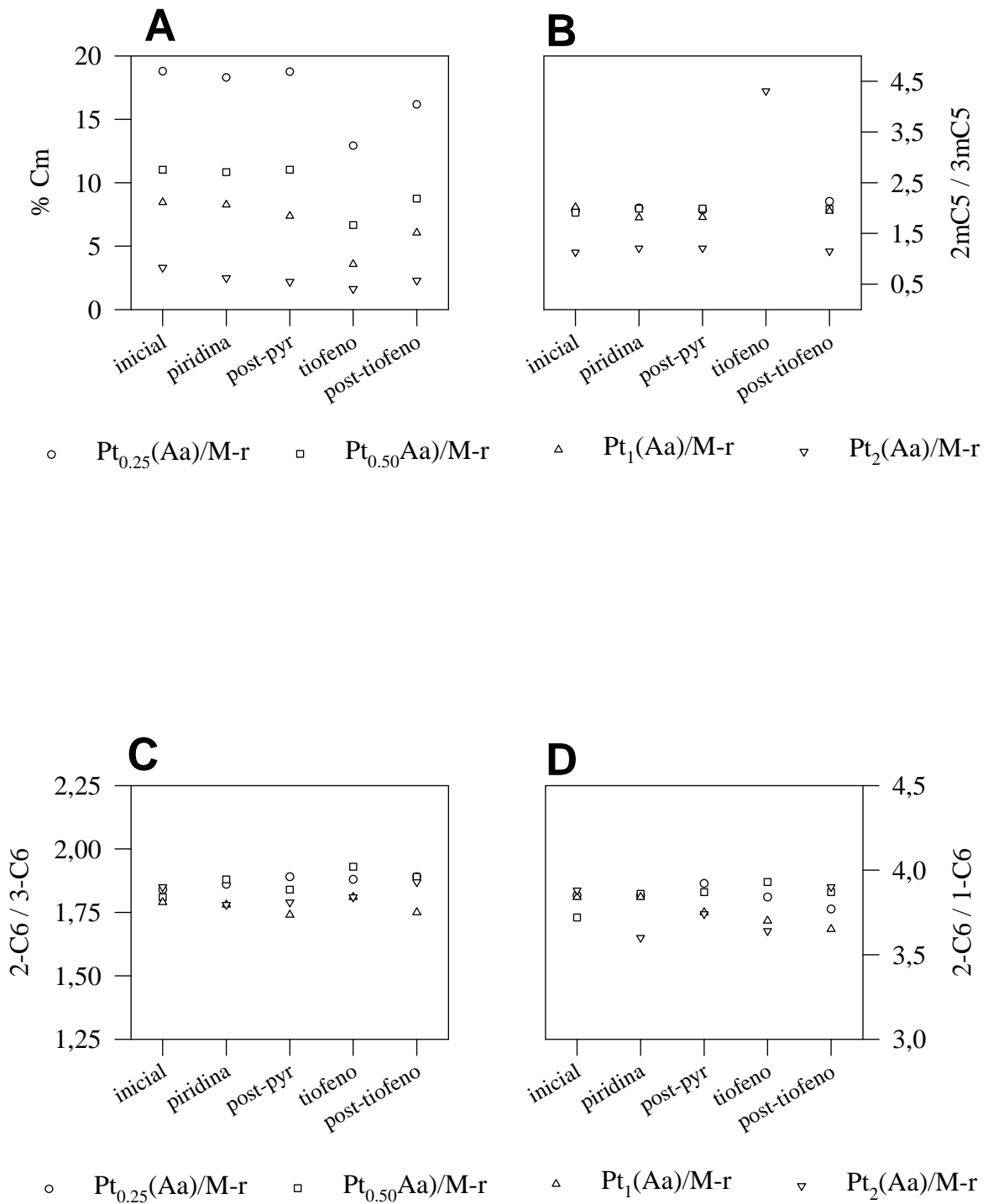


**Figura VIII.60.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Aa)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.61.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_2(Aa)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).



**Figura VIII.62.** Catalizadores Pt(Aa)/M (efectos piridina y tiofeno): A) Conversión molar (por mg Pt), B) relación molar 2-metilpentano/3-metilpentano, C) Relación molar 2-hexeno/3-hexeno, y D) Relación molar 2-hexeno/1-hexeno.

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

### **Pt(Aa)/M: influencia del contenido metálico. Efectos de piridina y tiofeno.**

En las **tablas VIII.16 – 19**, se muestran los resultados de actividad obtenidos a 450°C con catalizadores Pt(Aa)/MgO de diferente contenido metálico (entre el 0.25% y el 2% en peso) preparados por reducción directa, y se ha utilizado la secuencia de alimentaciones descrita en el apartado VIII.2.A.2. Al comparar los valores de actividad por mg de Pt se observa que, a mayor porcentaje metálico, menor conversión, aún cuando no hay una variación de la dispersión para los contenidos metálicos empleados, según se expuso en el apartado VI.3.B. Con respecto a la distribución de productos de reacción se observa lo siguiente (**figuras VIII.58 – 61**):

- (1) **Ciclación:** aparentemente, las reacciones de aromatización y deshidrociclación se ven favorecidas al incrementarse el contenido metálico. La presencia de piridina en el medio de reacción, no parece ejercer un efecto claro en las condiciones ensayadas; en concreto, los catalizadores de bajo contenido metálico no parecen verse afectados. El tiofeno sí provoca, en todos los casos, un decremento notable en la obtención de benceno y metilciclopentano. Puede observarse que, tras el empleo de este veneno no se produce una recuperación total de los valores de selectividad inicial, siendo los catalizadores de bajo contenido metálico los más afectados.
- (2) **Craqueo:** aunque las diferencias son mínimas, el incremento en el contenido de Pt reduce el peso de la hidrogenolisis, y la diversifica, obteniéndose pequeñas cantidades de ciclopentano con el 2% en Pt. Ni tiofeno ni piridina parecen provocar tendencias claras sobre los productos de craqueo en las condiciones ensayadas.
- (3) **Deshidrogenación:** no se observan cambios apreciables en los productos de deshidrogenación para los diferentes contenidos metálicos empleados, obteniéndose en todos los casos una distribución de productos 2-hexeno > 3-hexeno > 1-hexeno, en proporciones muy aproximadas a 4:2:1 (**figura VIII.62.C, D**). La piridina tampoco parece afectar la vía de obtención de alquenos. El tiofeno sí provoca, en todos los casos, un incremento en la selectividad hacia la deshidrogenación, manteniéndose esta reacción ligeramente favorecida en los ensayos posteriores al empleo de tiofeno en la alimentación.
- (4) **Isomerización:** tampoco se observa un cambio apreciable en las cantidades de 2-metilpentano y 3-metilpentano para los diferentes contenidos metálicos ensayados, manteniéndose en todos los casos una relación molar 2MP/3MP próxima a 2 (**figura**

**VIII.62.B)**, salvo para el catalizador con un 2% de Pt. De nuevo se constata que la presencia de piridina no afecta la distribución de productos. El tiofeno produce la desaparición de los productos 2-metil y 3-metilpentano en los catalizadores con menos del 2% de Pt, siendo la recuperación sólo parcial en los sistemas de bajo contenido metálico.



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

**Tabla VIII.20.** Pt<sub>1</sub>(Ha)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>6.25</b>	<b>6.18</b>	<b>5.21</b>	<b>3.82</b>	<b>5.64</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.70	1.01	0.96	0.56	0.98
2MP	0.29	0.22	0.12	0.05	0.17
3MP	0.15	0.12	0.06	0.02	0.08
1-C <sub>6</sub>	0.39	0.37	0.37	0.40	0.39
2-C <sub>6</sub>	1.35	1.40	1.40	1.49	1.40
3-C <sub>6</sub>	0.81	0.79	0.79	0.83	0.83
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.05	0.05	0.04	0.01	0.05
MCP	1.96	1.58	1.02	0.32	1.33
BZE	0.25	0.35	0.20	0.02	0.15
mCP <sup>=</sup>	0.28	0.30	0.22	0.08	0.22
CHA	0.02	-	0.02	0.02	0.02
WHSV		12.7 h <sup>-1</sup>		0.94 mg Pt	

**Tabla VIII.21.** Pt<sub>1</sub>(Hq)/M – r

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>6.16</b>	<b>6.56</b>	<b>6.01</b>	<b>4.26</b>	<b>6.67</b>
C <sub>1</sub> - C <sub>5</sub>	0.94	1.23	1.15	0.82	1.12
2MP	0.29	0.18	0.12	0.04	0.22
3MP	0.15	0.09	0.05	0.01	0.11
1-C <sub>6</sub>	0.36	0.44	0.45	0.45	0.45
2-C <sub>6</sub>	1.29	1.68	1.67	1.70	1.70
3-C <sub>6</sub>	0.75	0.93	0.94	0.94	0.97
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.04	0.05	0.05	-	0.05
MCP	1.93	1.38	1.15	0.18	1.64
BZE	0.22	0.29	0.19	-	0.15
mCP <sup>=</sup>	0.19	0.27	0.22	0.07	0.23
CHA	-	-	-	0.03	0.03
WHSV		16.4 h <sup>-1</sup>		0.73 mg Pt	

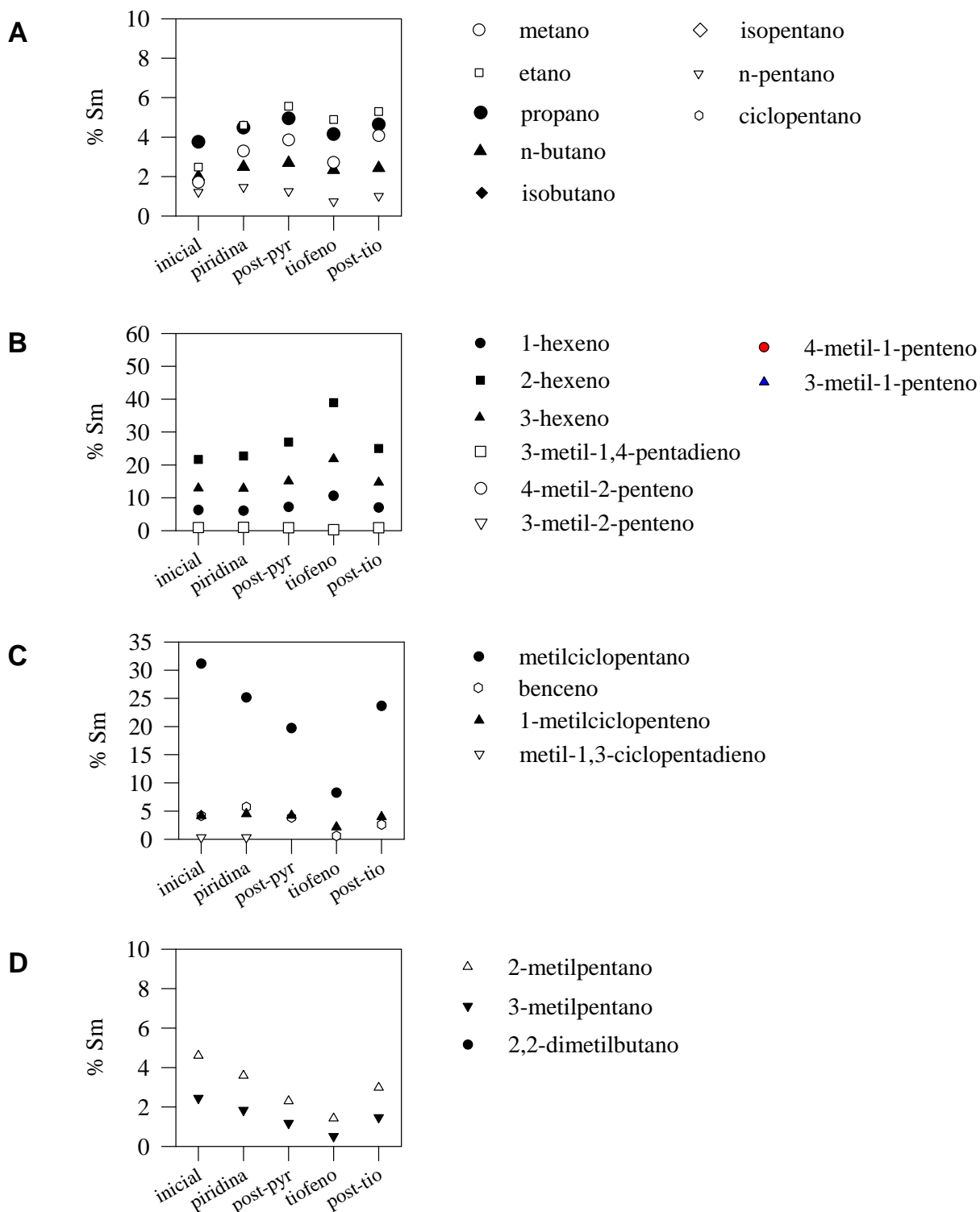
Tabla VIII.22.  $Pt_1(Cq)/M - r$ 

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>6.11</b>	<b>7.00</b>	<b>6.98</b>	<b>4.27</b>	<b>7.24</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	0.23	0.50	0.34	0.11	0.34
2MP	0.21	0.27	0.26	0.06	0.19
3MP	0.23	0.26	0.26	0.13	0.23
1-C <sub>6</sub>	0.51	0.56	0.54	0.54	0.73
2-C <sub>6</sub>	2.01	2.03	2.16	2.04	2.26
3-C <sub>6</sub>	1.09	1.17	1.16	1.08	1.53
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.07	0.09	0.09	-	-
MCP	1.33	1.61	1.60	0.20	1.47
BZE	0.16	0.17	0.23	-	0.17
mCP <sup>=</sup>	0.20	0.30	0.29	0.06	0.29
CHA	0.07	0.04	0.07	0.04	0.04
<i>WHSV</i>		<i>17 h<sup>-1</sup></i>		<i>0.70 mg Pt</i>	

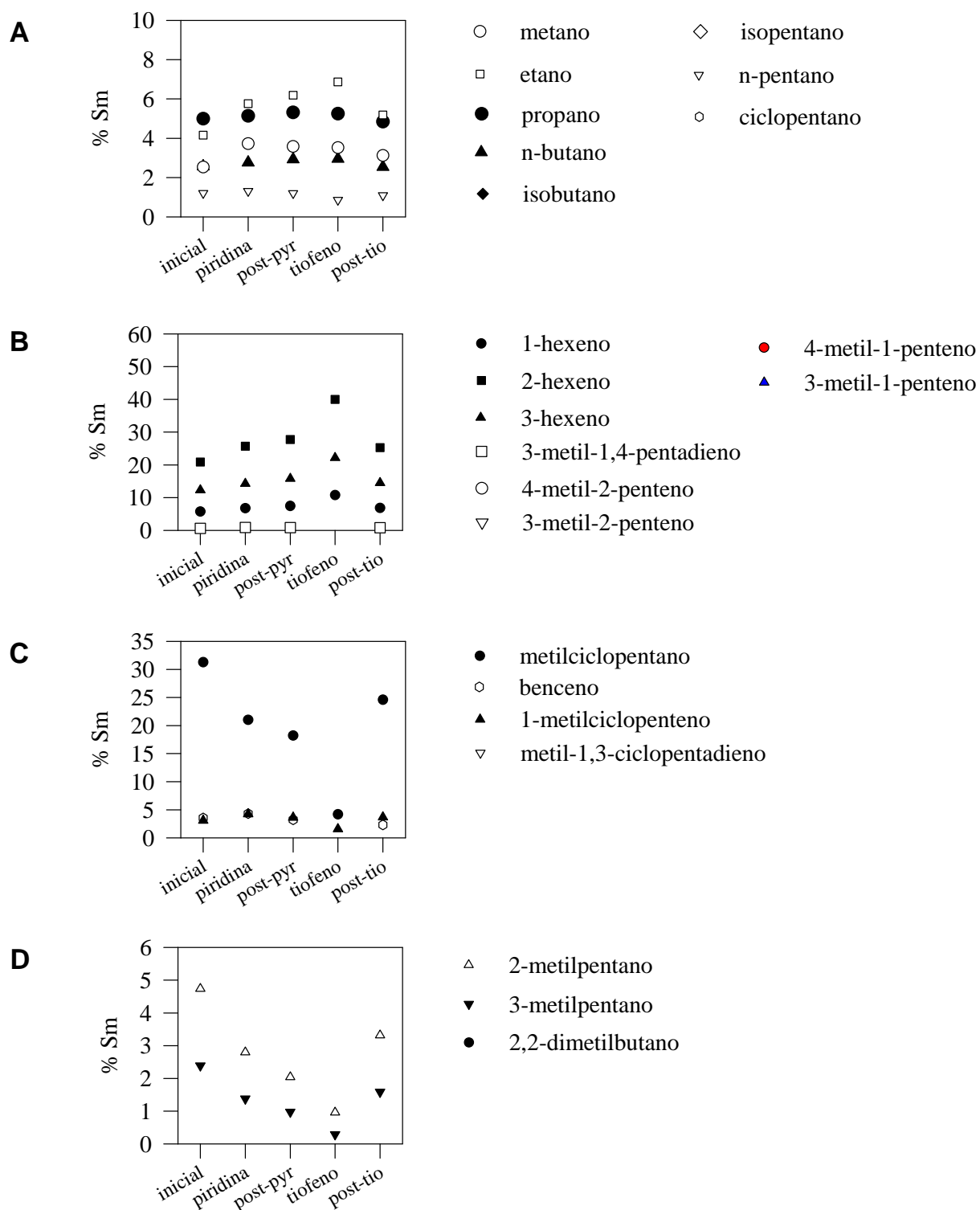
Tabla VIII.23.  $Pt_1(Nq)/M - r$ 

T	450°C	450°C (N)	450°C (post-N)	450°C (S)	450°C (post-S)
n-C <sub>6</sub>	<b>8.61</b>	<b>7.87</b>	<b>7.35</b>	<b>4.28</b>	<b>6.39</b>
C <sub>1</sub> – C <sub>5</sub>	1.53	1.94	1.85	1.00	1.28
2MP	0.83	0.30	0.24	-	0.24
3MP	0.42	0.17	0.12	-	0.11
1-C <sub>6</sub>	0.36	0.40	0.39	0.46	0.46
2-C <sub>6</sub>	1.22	1.49	1.60	1.75	1.75
3-C <sub>6</sub>	0.76	0.89	0.87	0.97	1.00
i-C <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.08	0.14	0.11	-	0.04
MCP	2.58	1.21	1.12	0.03	1.19
BZE	0.58	1.00	0.75	-	0.14
mCP <sup>=</sup>	0.24	0.33	0.29	0.04	0.18
CHA	-	-	-	0.03	-
<i>WHSV</i>		<i>16.5 h<sup>-1</sup></i>		<i>0.72 mg Pt</i>	

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

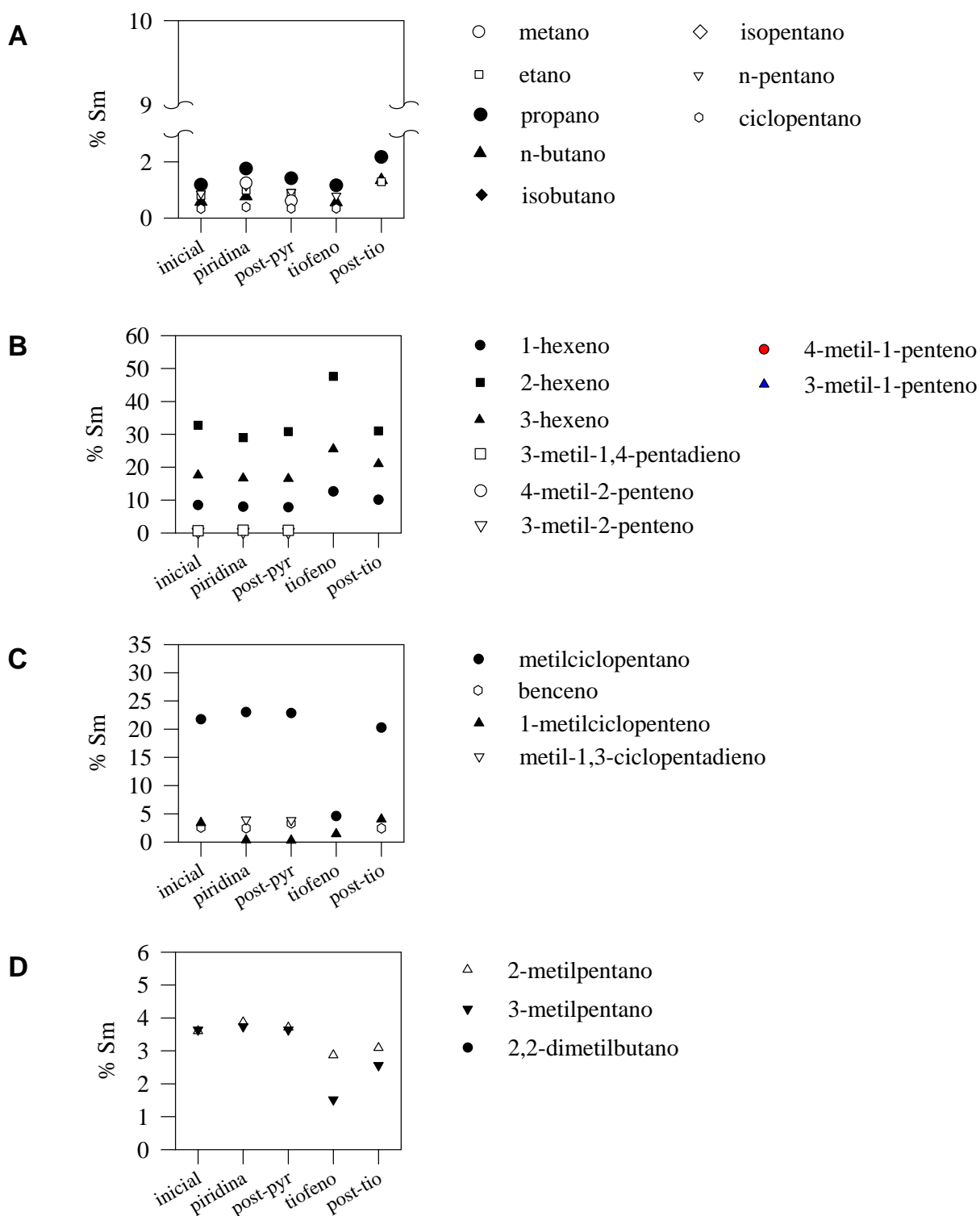


**Figura VIII.63.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Ha)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

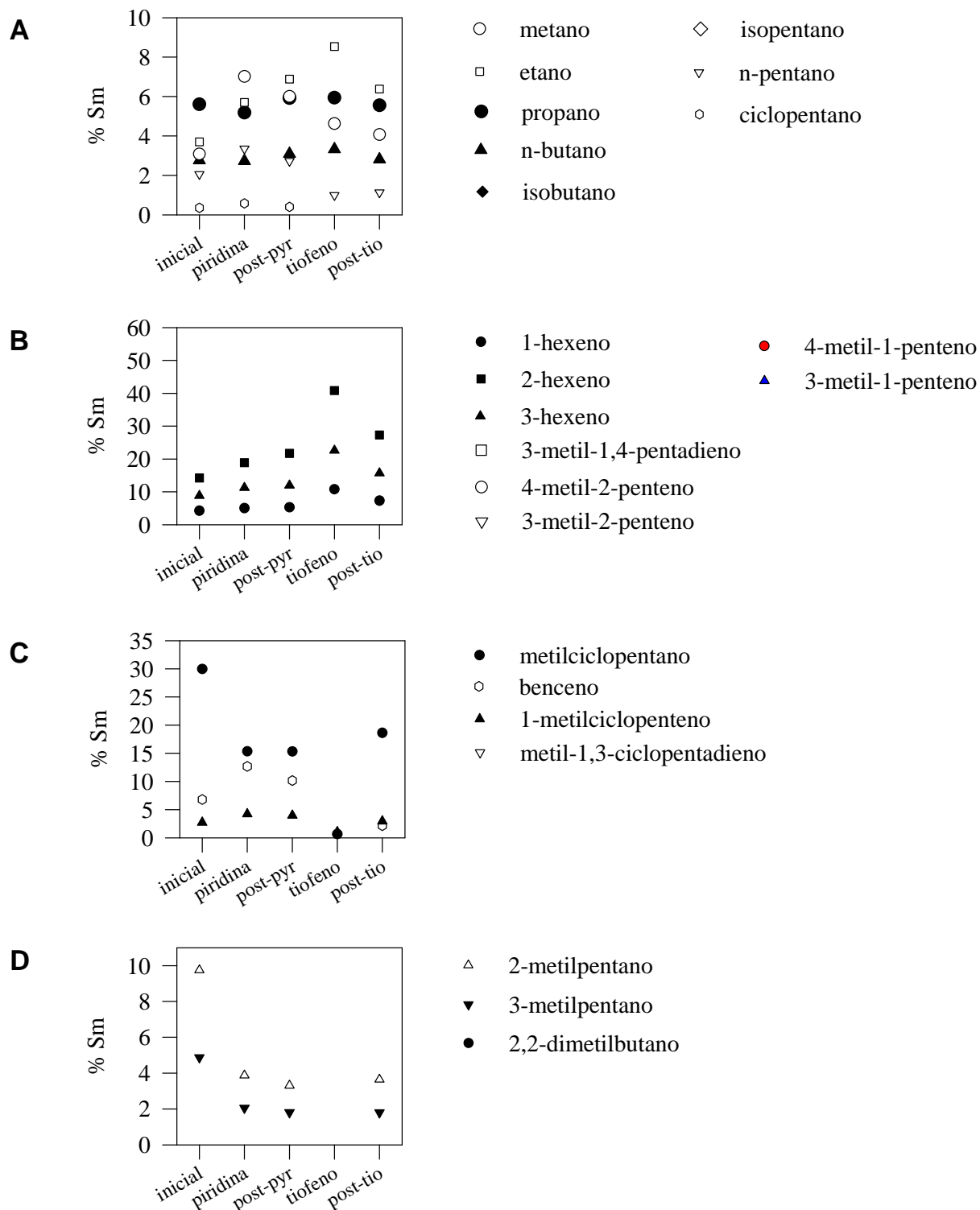


**Figura VIII.64.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Hq)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

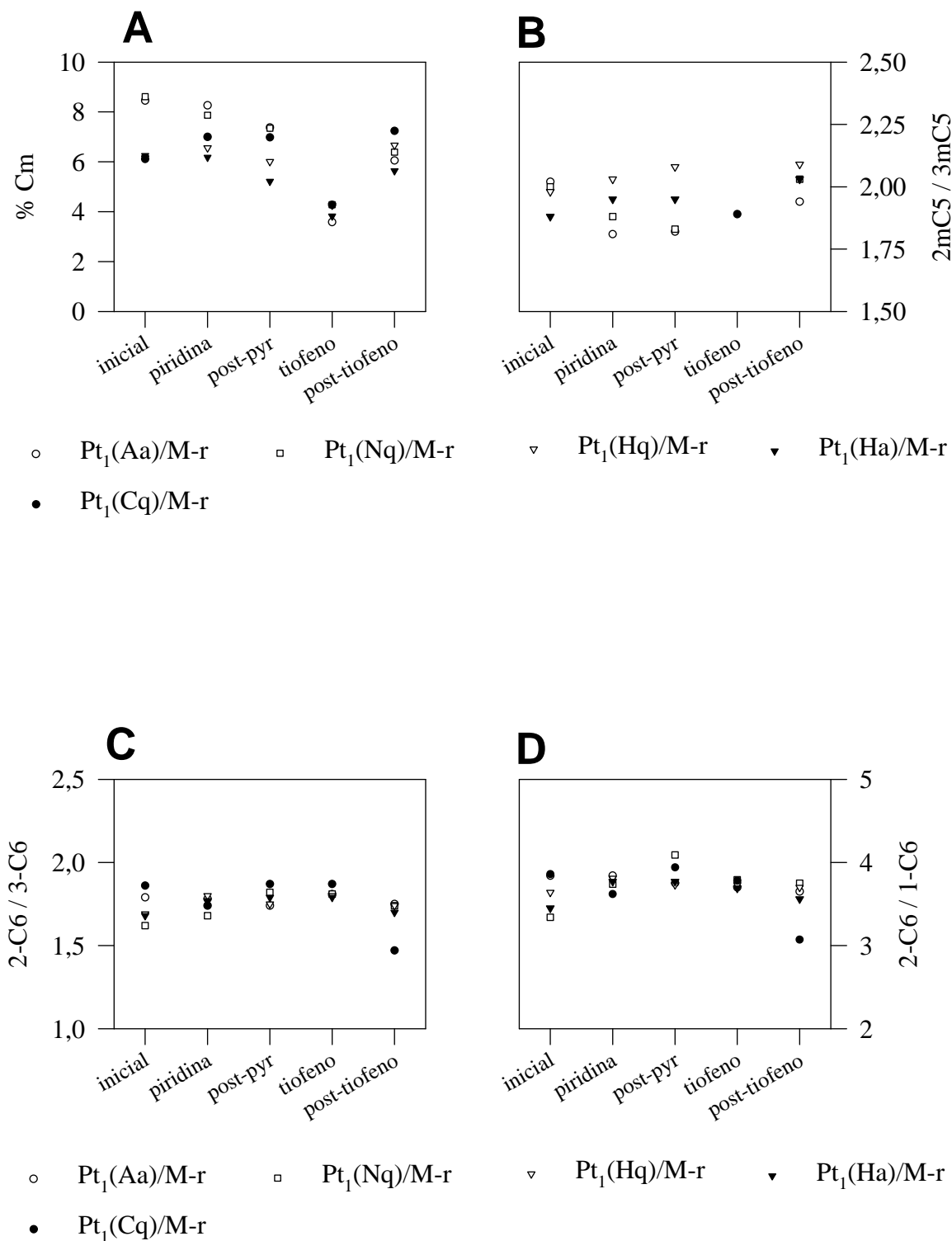


**Figura VIII.65.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Cq)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).



**Figura VIII.66.** Distribución de productos obtenida con el catalizador  $Pt_1(Nq)/M-r$  (efectos piridina y tiofeno): A) Hidrogenolisis (C1 – C5), B) Deshidrogenación (alquenos C6), C) Ciclación (C6), y D) Isomerización (C6).

VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA



**Figura VIII.67.** Catalizadores Pt<sub>1</sub>/M (efectos piridina y tiofeno): A) Conversión molar (por mg Pt), B) relación molar 2-metilpentano/3-metilpentano, C) Relación molar 2-hexeno/3-hexeno, y D) Relación molar 2-hexeno/1-hexeno.

**Pt<sub>1</sub>/M: influencia del precursor metálico. Efectos de piridina y tiofeno.**

En las **tablas VIII.18 y VIII.20 - 23**, se muestran los resultados de actividad obtenidos a 450°C con catalizadores Pt<sub>1</sub>/MgO preparados con diferentes precursores metálicos por reducción directa, utilizando la secuencia de alimentaciones descrita en el apartado VIII.2.A.2. El catalizador preparado con el precursor de acetilacetato de Pt(II) en acetona se presenta como el más activo. Se observa que la piridina no parece afectar a la actividad, aunque sí modifica ligeramente la distribución a productos, como se comentará a continuación. El tiofeno rebaja la actividad a un nivel muy similar en todos los catalizadores empleados, siendo este envenenamiento totalmente reversible, en general. Con respecto a los productos de reacción se observa lo siguiente (**figuras VIII.63 – 66**):

- (1) Ciclación: el producto más favorecido es el metilciclopentano, seguido de lejos por benceno y 1-metilciclopenteno. El porcentaje de estos dos últimos productos es muy parecido en todos los sistemas, salvo en el caso del Pt<sub>1</sub>(Aa)/M, en el que destaca el alto porcentaje de benceno obtenido (en torno al 15%, frente al 4-7% en el resto). La presencia de piridina en el medio de reacción, provoca una disminución de la selectividad inicial a metilciclopentano, y un leve incremento en la producción de benceno en los sistemas preparados con Hq, Ha y Nq, en concordancia con resultados previos<sup>275</sup>, mientras que los preparados con Aa y Cq no parecen verse afectados. El envenenamiento con piridina, en los casos citados, no es reversible. El tiofeno provoca, en todos los casos, un decremento notable en la obtención de benceno y metilciclopentano. Después del paso de tiofeno, todos los catalizadores experimentan una recuperación prácticamente total, excepto en los preparados con Aa y Nq donde se aprecia una disminución en la selectividad a benceno.
- (2) Craqueo: el catalizador preparado con Cq presenta los más bajos porcentajes. Salvo para Aa, el principal producto de hidrogenolisis es el propano (rotura C3-C4). Se observa una leve tendencia al incremento de los productos de craqueo en presencia de piridina, incremento que persiste al retirar de la alimentación este compuesto. Así, la piridina parece modificar la distribución de productos, incrementando de forma permanente la producción de metano y etano. El tiofeno no parece afectar de manera apreciable.
- (3) Deshidrogenación: independientemente del precursor, se mantiene la distribución de



## VIII. ACTIVIDAD CATALÍTICA

productos 2-hexeno > 3-hexeno > 1-hexeno, en una proporción muy cercana siempre a los valores 4:2:1 (**figura VIII.67.C, D**). Sobre Nq y Hq la piridina parece provocar un ligero aumento en la producción de alquenos, mientras que sobre Aa la rebaja, persistiendo en los 3 casos el efecto en los ensayos posteriores sin piridina. El tiofeno sí parece favorecer, en todos los casos, un aumento en la selectividad, en concordancia con resultados previos<sup>275, 310</sup>. Este aumento es prácticamente reversible al desaparecer el tiofeno del flujo de reactivo.

- (4) Isomerización: en todos los casos se mantiene la relación molar 2-metilpentano / 3-metilpentano cercana a 2 (**figura VIII.67.B**). El catalizador preparado con Nq es el que más favorece la obtención de ambos isómeros (15%). Al introducir piridina en el flujo, en los sistemas Nq, Ha y Hq se reduce la selectividad a estos productos, en concordancia con resultados previos<sup>275</sup>, mientras que Cq parece mantenerla, y en Aa se incrementa. Al retirar la piridina del medio de reacción, se mantienen los cambios. En presencia de tiofeno, disminuye la obtención de 2 y 3-metilpentano, llegando a desaparecer sobre Aa y Nq, si bien este envenenamiento parece totalmente reversible, al recuperarse los niveles iniciales de conversión tras retirar el tiofeno del flujo.

De acuerdo con lo expuesto, si comparamos los resultados obtenidos entre los catalizadores preparados con soportes SF, F, S, y el soporte M, encontramos que el catalizador Pt/SF es el más activo, seguido del Pt/M, que supera a Pt/S y Pt/F. No parece haber una relación directa entre la dispersión metálica y estos valores de actividad. La relativamente alta selectividad hacia productos de deshidrogenación común en todos los sistemas puede asociarse a la baja presión parcial de hidrógeno empleada en los ensayos. Sin embargo, las características ácido-básicas superficiales parecen tener una gran influencia en la distribución de productos resultante. Así, en los sistemas soportados sobre MgO, destacan los mayores niveles de productos de ciclación y el bajo porcentaje de hidrogenolisis, resultado en concordancia con la bibliografía<sup>246-247</sup>. Estos catalizadores presentan basicidad superficial, como se ha mostrado en el Capítulo VII, frente a los soportados sobre sílice y/u ortofosfato de aluminio, donde es nula o muy pequeña en comparación. Para analizar la participación de los centros ácidos superficiales, y determinar la influencia real de la basicidad, se han realizado ensayos con Pt/M empleando como sonda *in situ*

la piridina, encontrando que no se afecta la actividad, aunque se produce una leve modificación en las selectividades a productos, siendo ciclación e isomerización las más afectadas, de conformidad con publicaciones previas<sup>2, 194, 275</sup>. No obstante, estos cambios, que no son totalmente reversibles, pueden achacarse a la interacción de la piridina con los centros metálicos. Esta interacción también aparece en los ensayos de deshidrogenación de ciclohexano sobre Pt/M (**apartado VIII.3.A.2**), pues, como se indicó en **VIII.1.C**, la piridina puede envenenar tanto los centros metálicos como los ácidos<sup>298</sup>, siendo el efecto sobre el metal reversible en ciertas condiciones de temperatura<sup>273</sup>. Así, los resultados de actividad y selectividad obtenidos con Pt/MgO, pueden asociarse a su carácter básico, que produce, según la bibliografía, interacciones Pt-soporte<sup>251-254</sup>, que estabilizan pequeños *clusters* metálicos<sup>35</sup>.

Otra diferencia entre los sistemas Pt/MgO y los soportados sobre SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> la revelan la comparación entre los valores de las relaciones 2MP/3MP y entre hexenos. Con Pt/M y Pt/F, la relación 2MP/3MP es muy cercana a 2 en casi todos los casos, mientras que con Pt/SF es inferior a este valor: de acuerdo con la bibliografía, este resultado indicaría, para este último sistema, la coexistencia de más de un mecanismo de isomerización. De hecho, con Pt/SF es el único catalizador con el que se ha obtenido 2,2-dimetilbutano, cuya presencia atribuyen algunos autores a la participación del mecanismo de isomerización por desplazamiento de enlace<sup>309</sup>.

Respecto a las relaciones entre hexenos, con Pt/M se mantiene una relación 1-hexeno:2-hexeno:3-hexeno muy próxima a 1:4:2, de forma coherente con resultados previos<sup>66</sup>. Con Pt/S y Pt/F se obtienen parecidos resultados. De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto (figura VIII.3), esta distribución resultaría de que en la deshidrogenación del n-hexano no hay preferencia por ningún lugar en la cadena. Con Pt/SF, al aumentar la temperatura la relación 2-hexeno:1-hexeno se aleja del valor 4, aunque la relación 2-hexeno:3-hexeno si se mantiene próxima a 2. Dado que al aumentar la temperatura se observa la aparición de isómeros C5 insaturados, este resultado puede asociarse a la mayor facilidad de sufrir isomerización sobre los centros ácidos por las moléculas de 2 y 3-hexeno.



# **IX**

## **CONCLUSIONES**



## Preámbulo:

Para la realización de esta memoria se ha sintetizado o modificado, por diferentes procedimientos, una serie de materiales amorfos constituidos, alternativamente, por sílice, ortofosfato de aluminio, sílice/ortofosfato de aluminio, y por óxido de magnesio. Estos materiales han sido, posteriormente, empleados como soporte de platino, con el fin de obtener catalizadores utilizables en procesos de interés industrial. Los catalizadores de platino soportado se han preparado por el método de impregnación, utilizando disoluciones precursoras de platino en las que se variaron disolvente y concentración de platino y, posteriormente, fueron activados por reducción con hidrógeno, con o sin calcinación previa. Para caracterizar estos catalizadores se han empleado las siguientes técnicas:

- Adsorción física de nitrógeno a baja temperatura, para determinar las características texturales de los soportes y los catalizadores.
- Difracción de rayos X, para estudiar la estructura de los óxidos de magnesio preparados, así como los cambios que sufren a consecuencia de los tratamientos de síntesis, estabilización e impregnación con los precursores metálicos empleados.
- Reducción térmica programada (TPR), para estudiar el proceso de reducción de las especies metálicas presentes en los precatalizadores tras las etapas de impregnación y estabilización.
- Quimisorción selectiva de gases, para determinar la dispersión de platino en los diferentes sistemas metálicos soportados, aplicando los métodos dinámico de pulsos de hidrógeno, volumétrico con doble isoterma de hidrógeno y volumétrico de titulación hidrógeno-oxígeno.
- Adsorción de dióxido de carbono, para determinar la basicidad superficial de los sistemas objeto de estudio, aplicando un método dinámico de flujo.

Por último, los diferentes sistemas metálicos sintetizados han sido empleados como catalizadores para la deshidrogenación de ciclohexano y el reformado de n-hexano, en un reactor de flujo continuo acoplado a un cromatógrafo de gases. Los soportes empleados se han seleccionado con el fin de analizar la posible influencia de sus características ácido-básicas superficiales en los ensayos de actividad catalítica.

## IX. CONCLUSIONES

Como fruto de toda esta estrategia y experimentación, destacamos las siguientes conclusiones:

1. A la vista de los resultados obtenidos, puede concluirse que en los catalizadores basados en sílice, u ortofosfato de aluminio (F), o sílice/ortofosfato de aluminio (SF), o alúmina estudiados, el proceso de preparación del catalizador no modifica significativamente las propiedades texturales del soporte. La única excepción es el caso del catalizador Pt/F estudiado, donde el empleo de una disolución acuosa de ácido hexacloroplatínico para la impregnación, produce una pérdida notable de área superficial en el soporte F, fenómeno que no se observa en el soporte mixto SF, con un 20% de  $\text{AlPO}_4$  en su composición, ni en el soporte de  $\text{SiO}_2$ .
2. Partiendo de un  $\text{Mg(OH)}_2$  comercial, se ha sintetizado un MgO que presenta propiedades adecuadas para ser utilizado como soporte de metales. Dicho soporte se ha obtenido tras someter al hidróxido de magnesio de partida a un proceso de rehidratación y posterior calcinación, que mejora notablemente su superficie específica. El análisis de los resultados obtenidos por difracción de rayos X permite confirmar que el óxido de magnesio, que se ha sintetizado para soportar platino, tiene una estructura de periclasa.
3. Las propiedades texturales del MgO obtenido no se ven afectadas durante la etapa de impregnación con acetilacetato de platino (II) disuelto en acetona. Cuando el proceso de impregnación se ha realizado utilizando agua como disolvente, se ha observado la existencia del llamado "efecto memoria", de forma que tras el tratamiento de activación del Pt, el catalizador recupera las propiedades texturales del soporte original. Como cabría esperar, por su elevada acidez, únicamente el ácido hexacloroplatínico modifica notablemente las propiedades texturales del MgO durante la impregnación, independientemente del disolvente utilizado.
4. Los perfiles TPR dan cuenta de las diferencias que resultan en la naturaleza y disposición del ión metálico sobre el soporte, tras los procesos de impregnación y

secado. Por otra parte, los perfiles de reducción se ven afectados por la naturaleza del soporte, del precursor metálico y del disolvente utilizados, así como por la calcinación previa a la reducción.

5. La cuantificación del hidrógeno consumido durante los ensayos TPR de los diferentes sistemas de platino soportado, realizada a partir del área de los picos de reducción, permite concluir que se produce una reducción total de las especies precursoras a platino metálico.
6. Los resultados de dispersión metálica obtenidos por los tres métodos ensayados son coherentes. Aunque no hay coincidencia en los resultados cuantitativos obtenidos, por razones obvias, un análisis detallado permite concluir que son lógicos. En los sistemas soportados sobre sílice, sobre ortofosfato de aluminio, sobre sílice/ortofosfato de aluminio y sobre alúmina, el procedimiento de reducción directa conduce a los valores de dispersión más altos, cualquiera que sea el método de medida utilizado, aunque los valores de dispersión obtenidos con los distintos métodos siguen el orden: pulsos > valoración > doble isoterma. En el caso del soporte MgO, se han obtenido los catalizadores más dispersos al impregnar con acetilacetato de platino (II) disuelto en acetona.
7. En estudios realizados anteriormente por nuestro Grupo de Investigación, ya se había puesto de manifiesto, por distintos procedimientos, que los soportes y catalizadores a base de sílice u ortofosfato de aluminio o de sílice/ortofosfato de aluminio, eran predominantemente ácidos. En cambio, los soportes de MgO, o los catalizadores depositados en MgO, son predominantemente básicos. Los resultados de basicidad, obtenidos por adsorción selectiva de CO<sub>2</sub>, son del mismo orden de magnitud, aunque algo inferiores, a los obtenidos previamente por nuestro Grupo de Investigación con otras técnicas.
8. Como era de esperar, debido a su acusado carácter ácido, los soportes y catalizadores basados en sílice y/u ortofosfato de aluminio presentan valores de basicidad muy



## IX. CONCLUSIONES

bajos. El MgO obtenido, a partir del hidróxido de magnesio comercial, por reflujo en agua y calcinación posterior a 600°C, es el que presenta mayor basicidad y también la mayor densidad superficial de centros básicos entre los soportes objeto de estudio.

9. En los procedimientos de deposición y activación del metal, la sal de platino precursora parece ser el agente decisivo en la modificación de las características básicas superficiales.

Ensayos de actividad catalítica frente a ciclohexano:

10. Usando los catalizadores descritos en esta memoria, y en las condiciones de reacción optimizadas, es posible obtener benceno como producto único o mayoritario. En general, los catalizadores activados por reducción directa presentan niveles superiores de actividad. Nuestros catalizadores (especialmente los obtenidos sobre soportes ácidos) se muestran bastante resistentes a la presencia de piridina en la alimentación. Cuando se introduce tiofeno en la alimentación, se observa una pérdida notable en la actividad catalítica, aunque este envenenamiento es parcialmente reversible.
11. Al utilizar los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2/\text{AlPO}_4$ , además de benceno, se obtiene metilciclopentano, producto que puede asociarse a la participación de los centros ácidos del soporte. En efecto, cuando se incorpora piridina en la alimentación, no se obtiene metilciclopentano, y se mantienen prácticamente invariables los valores de conversión total. Los catalizadores de Pt/MgO, en las condiciones de reacción ensayadas (alimentación con ciclohexano), producen exclusivamente benceno.

Ensayos de actividad catalítica frente a n-hexano:

12. En las condiciones de reacción ensayadas, los catalizadores obtenidos sobre el soporte a base de sílice/ortofosfato de aluminio (SF), son los que conducen a mayor conversión total. Para catalizadores obtenidos sobre el mismo soporte, la actividad por mg de platino aumenta al disminuir el porcentaje de metal (en el intervalo estudiado), tanto con los catalizadores obtenidos sobre el soporte SF como sobre el soporte de MgO. Asimismo, es común a todos los sistemas que, al aumentar la temperatura de

reacción, aumente tanto la conversión total como la variedad de productos, y se incremente la selectividad a benceno.

13. Entre los productos de reacción se han detectado varios compuestos que hemos agrupado en cuatro clases de procesos: hidrogenolisis, deshidrogenación, ciclación e isomerización. Los catalizadores de platino preparados sobre el sistema a base de sílice/ortofosfato de aluminio (SF), favorecen principalmente los procesos de isomerización. El incremento de la temperatura de reacción también favorece esa tendencia. Por otra parte, los catalizadores de platino soportados en MgO favorecen los procesos de deshidrogenación y deshidrociclación; además, al aumentar la temperatura de reacción se incrementa también esa tendencia.
14. Entre los catalizadores de Pt/MgO, los preparados utilizando como precursor acetilacetato de platino (II), disuelto en acetona, se muestran como los más activos, y especialmente los preparados con menor contenido metálico (0,25%). Asimismo, estos catalizadores se muestran más selectivos frente a los procesos de deshidrogenación y deshidrociclación.
15. En las condiciones empleadas, los sistemas Pt/MgO se ven afectados por la presencia de piridina en la alimentación, aunque el envenenamiento es reversible y no produce cambios notables en la distribución de productos. Frente a tiofeno, el envenenamiento es más notable, aunque parcialmente irreversible, y hace crecer la selectividad hacia los productos de deshidrogenación, decreciendo la correspondiente a los de deshidrociclación e isomerización.

Finalmente, consideramos que, pese a la multitud de estudios realizados hasta la fecha, el tema de la Tesis Doctoral continúa teniendo plena vigencia, con multitud de interrogantes por aclarar. En este sentido, esperamos haber contribuido, aunque sea de forma humilde, a resolver alguno de estos interrogantes.



**X**  
**BIBLIOGRAFÍA**



**Capítulo I.**

- 1 Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, versión 2.3, 2011-10-11, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
- 2 Paál, Z., en "*Catalytic Naphtha Reforming*" (eds. Antos, G.J., Aitana, A.M.), cap.2, Marcel Dekker 2004.
- 3 Ngô, C., Natowitz, J.B., "*Our Energy Future: resource, alternatives and the environment*", John Wiley & Sons 2009.
- 4 Hagen, J., "*Industrial Catalysis: a practical approach*", Wiley-VCH 2006.
- 5 De Jong, K.P., "*Synthesis of solid catalysts*", p.3, John Wiley&Sons 2009.
- 6 Dowden, D.A., en "*Catalysis*", vol. 2, p. 1, Specialist Periodical Reports, The Chemical Society 1978.
- 7 Favennec, J.P., "*Refinery Operation and Management*", Petroleum Refining vol. 5, Institut Français du Pétrole Publications, Editions Technip 1998.
- 8 Leffler, W.L., "*Petroleum refining in nontechnical language*", PennWell books 2008.
- 9 Speight, J.G., Özüm, B., "*Petroleum refining Processes*", Marcel Dekker 2002.
- 10 Aitani, A.M., en "*Catalytic Naphtha Reforming*" (eds. Antos, G.J., Aitana, A.M.), cap.13, Marcel Dekker 2004.
- 11 Olah, G.A., Molnár, A., "*Hydrocarbon Chemistry*", John Wiley & Sons 2003.
- 12 Thomas, J.M., Thomas, W.J., "*Principles and Practice of heterogeneous catalysis*", Wiley VCH 1997.
- 13 Antos, G.J., Moser, M.D., Lapinski, M.P., en "*Catalytic Naphtha Reforming*" (eds. Antos, G.J., Aitana, A.M.), cap.8, Marcel Dekker 2004.
- 14 Dees, M.J., Ponc, V., *J. Catal.* **115**, 347, 1989.
- 15 De Miguel, S.R., Scelza, O.A., Castro, A.A., *Appl. Catal.* **44**, 23, 1988.
- 16 Sleight, A.W., "*Heterogeneous Catalysis*", Science Reprint Series, vol. 208, p. 895 (1980).
- 17 Jao, R.M., Lin, T.B., Chang, J.R., *J. Catal.* **161**, 222, 1996.
- 18 Martínez-Franco, R., Moliner, M., Yun, Y., Sun, J., Wan, W., Zou, X., Corma, A., *Proc. National Acad. Sci. USA*, 110 (10), 3749, 2013.
- 19 Moliner, M., Willhammar, T., Wan, W., González, J., Rey, F., Jorda, J. L., Zou, X., Corma, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (14), 6473, 2012.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- 20 Corma, A., “*Diseño de catalizadores sólidos por bioinspiración*” (ISSN: 0214-9540), Discurso de ingreso como Académico Numerario de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Madrid), 26 de enero de 2011.
- 21 Edmonds, T., en “*Catalysis and Chemical Processes*” (eds. Pearce, R., Patterson, W.R.), p.88, Leonard Hill 1981.
- 22 Parcas, S., “*Refining Process Handbook*”, Gulf Professional Publishing, 2003.
- 23 Mills, G.A., Heineman, H., Milliken, T.H., Oblad, A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 134, 1953.
- 24 Paál, Z., *J. Catal.* **105**, 540, 1987.
- 25 Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G.C.A., “*Chemistry of catalytic processes*”, McGraw-Hill 1979.
- 26 Bickle, G.M., Biswas, J., Do, D.D., *Appl. Catal.* **36**, 259, 1988.
- 27 Gates, B.C., “*Catalytic Chemistry*”, Wiley 1992.

## **Capítulo II.**

- 28 Alerasool, S., Kelkar, C.P., Farrauto, R.J., en “*Design in heterogeneous catalysis*” (ed. Ozkan, U.S.), cap. 4, Wiley-VCH 2009.
- 29 Coppens, M.O., Wang, G., en “*Design in heterogeneous catalysis*” (ed. Ozkan, U.S.), cap. 2, Wiley-VCH 2009.
- 30 Rylander, P.N., “*Hydrogenation Methods*” (eds. Katritzky, A.R., Meth-Cohn, O., Rees, C.W.), Academia Press 1985.
- 31 Boudart, M. *J.Mol. Catal.* **30**, 27, 1985.
- 32 Komiyana, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **27**, 341, 1985.
- 33 Beltramini, J., Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **32**, 71, 1987.
- 34 Ehrburger, P., Walter, P.L., *J. Catal.* **55**, 63, 1978.
- 35 Lane, G.S., Modica, F.S., Miller, T.J., *J. Catal.* **129**, 145, 1991.
- 36 Anderson, J.B.F., Burch, R., Cairos, J., *J. Catal.* **107**, 364, 1987.
- 37 Moss, R.L., en “*Experimental Methods in Catalytic Research*” (eds. Anderson, R.B., Dawson, P.T.), vol. 2, p. 43, Academic Press 1976.
- 38 Pernicone, N., Fantinel, T., Trevisan, V., Pinna, F., en “*Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010*” (eds. Gaigneaux, E.,

- Devillers, M., Hermans, S., Jacobs, P.A., Martens, J.A., Ruíz, P.), p.9, *Studies in Surface Science and Catalysis* vol.175, Elsevier 2010.
- 39 LePage, J.F., en "*Preparation of solid catalysts*" (eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J.), p. 5, Wiley-VCH 1999.
- 40 Trimm, D.L., "*Design of Industrial Catalysts*" (ed. Churchill, S.W.), Elsevier 1980.
- 41 Ross, J.R.H., "*Heterogeneous catalysis, Fundamentals and applications*", Elsevier 2011.
- 42 Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., "*New solids acids and bases. Their catalytic properties*", *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 51, p. 189, Elsevier 1989.
- 43 Kearby, K., *Proc. 2nd Int. Catal. Congr.*, p. 2567, Editions Technip 1961.
- 44 Marinas, J.M., Jiménez, C., Campelo, J.M., Aramendía, M.A., Boráu, V., Luna, D., *Actas VII Simp. Iberoam. Catal.*, p. 79, La Plata 1980.
- 45 Campelo, J.M., García, A., Luna, D., Marinas, J.M., *J. Catal.* **111**, 106, 1988.
- 46 Chang, C.D., Miale, J.N., USA Patent 4590050, 1986.
- 47 Prabakar, S., Rao, K.J., Rao, C.N., *Mater. Res. Bull.* **26**, 805, 1991.
- 48 Peri, J.B., *Discuss Faraday Soc.* **52**, 55, 1971.
- 49 Campelo, J.M., Marinas, J.M., Mendioroz, S., Pajares, J.A., *J. Catal.* **101**, 484, 1986.
- 50 Tada, A., Yoshida, M., Hirai, M., *Nippon Kagaku Kaishi*, p. 1739, 1973.
- 51 Moreno, A., Tesis Doctoral, Universidad Córdoba 1997.
- 52 Rebenstorf, B., Lindblad, T., Anderson, S.L.T., *J. Catal.* **128**, 293, 1991.
- 53 Stytsenko, V.D., Eigenson, I.A., Lausch, H., Engels, S., Rozovskii, A.Y., *React. Kinet. Catal. Lett.* **36**, 485, 1988.
- 54 Diddams, P., en "*Solid Supports and Catalysis in Organic Synthesis*" (ed. Smith, K.), p. 3, Ellis Horwood-Prentice Hall 1992.
- 55 Green, J., *J. Mater Sci.* **18**, 637, 1983.
- 56 MacKenzie, K.J.D., Meinhold, R.H., *Thermochimica Acta* **230**, 339, 1993.
- 57 Butt, D.P., Lackner, K.S., Wendt, C.H., Conzone, S.D., Kung, H., Lu, Y.C., Bremser, J.K., *J. Amer. Ceram. Soc.* **79** (7), 1892, 1996.
- 58 Yoshida, T., Tanaka, T., Yoshida, H., Funabiki, T., Yoshida, S., Murata, T., *J. Phys. Chem.* **99**, 10980, 1995.



## X. BIBLIOGRAFÍA

- 59 Hurlbut, C.S., Klein, C., “*Manual de Mineralogía de Dana*”, Reverté 1984.
- 60 Goniakowski, J, Noguera, C, *Surf. Sci.* **330**, 337, 1995.
- 61 Choudhaky, V.R., Pandit. M.Y., *Appl. Catal.* **71**, 265, 1991.
- 62 Malinovski, S., Marczewski, M., en “*Catalysis*” vol. 8, p. 140, Specialist Periodical Reports, Royal Society of Chemistry, 1989.
- 63 Aramendía, M.A., Boráu, V., Jiménez, C, Marinas, J.M., Porras, A, Urbano, F.J., *J. Mater. Chem.* **6** (12), 1943, 1996.
- 64 Sousa, C., Mejías, J.A., Pacchioni, G., Illas, F., *Chem. Phys. Lett.* 249, 123, 1996.
- 65 Holt, S.A., Jones, C.F., Watson, G.S., Crossley, A., Johnston, C., Sofield, C.J., Myhra, S., *Thin Solid Films* **292**, 96, 1997.
- 66 Porras Muriel, J.M., Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba 2005.
- 67 Dunski, H., Jozwiak, W.K., Sugier, H., *J. Catal.* **146**, 166, 1994
- 68 Geus, J.W., en “*Preparation of Catalyst III*” (eds. Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P.G.), Studies in Surface Science and Catalysis vol.16, p.1, Elsevier 1983.
- 69 Cinneide, O., Clarke, J.K.A., *Catal. Rev.* **7**, 213, 1973.
- 70 Foger, K., en “*Catalysis Science Technologie*” (eds. Anderson, J.R., Boudart, M.), vol.6, p. 227, Springer-Verlag 1984.
- 71 Acres, G.J.K., Bird, A.J., Jenkins, J.W., King, F., en “*Catalysis*”, vol. 4, p. 1, Specialist Periodical Reports, Royal Society of Chemistry, 1981.
- 72 Xu, Y., Grey, C.P., Thomas, J.M., Cheetham, A.K., *Catal. Lett.* **4**, 251, 1990.
- 73 Kruissink, E.C., Alzamora, L.E., Orr, S., Doesburg, E.B.M., Van Reijen, L.L., Ross, J.R.H., Van Veen, G., en “*Preparation of Catalysts II*”, Studies in Surface Science and Catalysis vol.3, p. 143, Elsevier 1979.
- 74 Bournonville, J.P., Franck, J.P., Martino, G., “*Proc. 3th Symp. on the Prep.of Catalysts*”, p. A6.1, Louvain-la-Neuve, 1982.
- 75 Sinfelt, J.H., *J. Catal.* **29**, 308, 1973.
- 76 Burch, R., en “*Catalysis*” vol. 7, p.149, Specialist Periodical Reports, Royal Society of Chemistry 1985.
- 77 Paál, Z., Zimmer, H., Günter, J.R., Schlög, R., Muhler, M., *J. Catal.* **119**, 146, 1989.
- 78 Chang, T.S., Rodríguez, N.M., Baker, R.T.K., *J. Catal.* **123**, 486, 1990.

- 79 De Jong, K.P., Bongenaar-Schlenter, B.E., Meima, G.R., Verkerk, R.C., Lammers, J.J.M., Geus, J.W., *J. Catal.* **81**, 67, 1983.
- 80 Alba, A., Aramendía, M.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., *Can. J. Chem.* **63**, 3471, 1985.
- 81 Moss, R.L., Pope, D., Davis, B.J., *J. Catal.* **61**, 57, 1980.
- 82 Marinas Rubio, J.M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense (Madrid) 1971.
- 83 Jiménez Sanchidrián, C., Tesis Doctoral, Universidad Complutense (Madrid) 1977.

### **Capítulo III.**

- 84 Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Tomes, M., "*Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*", Springer 2004.
- 85 Rouquérol, F., Rouquérol, J., Sing, K.S.W., "*Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*", Academic Press 1999.
- 86 Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "*Adsorption, surface area and porosity*", Academic Press 1991.
- 87 Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., Teller, J., *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1723, 1940.
- 88 Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniowska, T., *Pure and Appl. Chem.*, vol. 57, No. 4, 603, 1985.
- 89 Kiselev, A.V. *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 430, 1968.
- 90 Lowell, S., Shields, J.E., "*Powder surface area and porosity*", Springer 1991.
- 91 De Boer, J.H., "*The structure and properties of porous materials*", Butterworth 1958.
- 92 Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.* **37**, 1137, 1915.
- 93 Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.J., *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309, 1938.
- 94 Lippens, B.C., Linsen, B.G., De Boer, J.H., *J. Catal.* **3**, 32, 1964.
- 95 Lippens, B.C., De Boer, J.H., *J. Catal.* **4**, 319, 1965.
- 96 Dubinin, M.M., *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **2**, 217, 1968.
- 97 Harkins, W.D., Jura, G., *J. Chem. Phys.* **11**, 431, 1943.
- 98 Barret, E.P., Joyner, L.S., Halenda, P.P., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 373, 1951.
- 99 Lippens, B.C., Linsen, B.G., De Boer, J.H., *J. Catal.* **3**, 44, 1964.
- 100 Barrer, R.M., McKenzie, N., Reay, I.S., *J. Colloid Interface Sci.* **11**, 479, 1956.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- 101 Holt, T.E.; Logan, A.D., Chakraborti, S., Dayte, A.K., *Appl. Catal.* **34**, 199, 1987.  
102 Camino, J.I., Holgado, M.J., Rives, V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **44** (2), 469, 1991.

### **Capítulo IV.**

- 103 Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", vol. 2, p. 464, Wiley-VCH 1997.  
104 Jellinek, M.H., Fankuchen, I., *Adv Catal.* **1**, 257, 1948.  
105 Schlögl, R., en "*Advances in Catalysis*", (eds. Gates, B.C., Knoezinger, H., Jentoft, F.), vol. 52, p. 273, Academic press 2009.  
106 Majuste, D., Ciminelli, V.S.T., Eng., P.J., Osseo-Asare, K., *Hydrometallurgy*, **131-132**, 54, 2013.  
107 Fierro, J.L.G., en "*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts: Chemisorption of probe molecules*" (ed. Fierro, J.L.G.), *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 57 parte B, p. B20, Elsevier 1990.  
108 Gallezot, P., "*Catalysis. Science and Technology*" **5**, 221, 1984.  
109 Lemaitre, J.L., Menon, P.G., Delannay, F., en "*Characterization of Heterogeneous Catalysts*", ed. Delannay, F., *Chemical Industries* vol. 15, p. 299, Marcel Dekker 1984.  
110 German, R.M., Park, S.J., "*Mathematical Relations in Particulate Materials Processing: Ceramics, Powder Metals, Cermets, Carbides, Hard Materials, and Minerals*", p. 297, John Wiley&Sons 2008.  
111 Scherrer, P., *Nachr.Gött.* **2**, 98, 1918.  
112 Stokes, A.R., Wilson, A.J.C., *Proc. Phys. Soc. London* **56**, 174, 1944.  
113 Fairbanks, M.C., North, A.N., Newport, R.J., en "*Neutron and X-ray scattering: complementary and techniques*", Institute of Physics, Bristol 1990.  
114 Kaneko, K., Ohba, T., Hattori, Y., Sunaga, M., Tanaka, H., Kanoh, H., en "*Characterization of porous solids VI*" (eds. Rodríguez-Reinoso, F., McEnaney, B., Rouquérol, J., Unger, K.), *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 144, p. 11, Elsevier 2002.  
115 Behrens, M., Schlögl, R., en "*Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts*" (eds. Che, M., Vadrine, J.C.), p.611, John Wiley&Sons 2012.

- 116 Niemantsverdriet, J.W., "Spectroscopy in Catalysis: an introduction", p. 138, John Wiley&Sons 2008.
- 117 Richardson, J.T., en "Principles of Catalyst Development", Fundamental and applied catalysis, p. 138, Springer 1989.
- 118 Aramendía, M. A., Boráu, Jiménez, C., Marinas, J. M., Romero, F. J., Ruiz, J. R., *J. Solid State Chem.* **131**, 78, 1997.
- 119 Aramendía, M. A., Boráu, Jiménez, C., Marinas, J. M., Romero, F. J., Ruiz, J. R., *J. Solid State Chem.* **135**, 96, 1998.
- 120 Aramendía, M.A., Benítez, J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., y Urbano, F., *J. Solid State Chem.* **144**, 25, 1999.
- 121 Cavani, F., Triffrò, F., Vaccari, A., *Catalysis Today* **11**, 173, 1991.
- 122 Álvarez, W.E., Resasco, D.E., *J. Catal.* **164**, 467, 1996.

### **Capítulo V.**

- 123 Niemantsverdriet, J.W., en "Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis" (eds. Moulijn, J.A., Van Leeuwen, P.W.N.M., Van Santen, R.A.), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 79, p. 370, Elsevier 1993.
- 124 Niemantsverdriet, J.W., "Spectroscopy in Catalysis: an introduction", p. 9, John Wiley&Sons 2008.
- 125 Davis, B.H., Antos, G.J., en "Catalytic Naphtha Reforming" (eds. G.J. Antos, A.M. Aitana), cap. 6, Marcel Dekker 2004.
- 126 Aramendía, M.A., Boráu, V., Jiménez, C., Lafont, F., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *J. Mass. Spectrom.* S61-S68, 1995.
- 127 Monti, D.A.M., Baiker, A., *J. Catal.* **83**, 323, 1983.
- 128 Munteanu, G., Craiu, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **50**, 12, 49, 1993.
- 129 Robertson, S.D., McNicol, B.D., DeBaas, J.M., Kloet, S.C., Jenkins, J.W., *J. Catal.* **37**, 424, 1975.
- 130 Rades, T., Pak, C., Polisset-Thfoin, M., Ryoo, R., Fraissard, J., *Catal. Lett.* **29**, 91, 1994.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- 131 Shelimov, B., Lehman, J., Lambert, J.F., Che, M., Didillon, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **133**, 617, 1996.
- 132 Regalbuto, J.R., Agashe, K., Navada, A., Bricker, M.L., Chen, Q., en “*Preparation of catalysts VII*” (eds. Delmon, B., Jacobs, P.A., Maggi, R., Martens, J.A., Grange, P., Poncelet, G.), *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 118, p. 147, Elsevier 1998.
- 133 Subramanian, S., *Platinum Metals Rev.* **36**, 98, 1992.
- 134 Legarde, P., Morata, T., Vlaic, G., Freund, E., Dexpert, H., *J. Catal.* **84**, 333, 1983.
- 135 Subramanian, S., Schwarz, J.A., *Appl. Catal.* **68**, 131, 1991.
- 136 Jackson, S.D., Keegan, M.B.T., McLellan, G.D., Meheux, P.A., Moyes, R.B., Webb, G., Wells, P.B., Whyman, R., Willis, J., en “*Preparation of catalysts V: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts*” (eds. Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P.G., Delmon, B.), *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 63, p. 135, Elsevier 1991.

## Capítulo VI.

- 137 Fierro, J.L.G., en “*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts: Chemisorption of probe molecules*”, ed. Fierro, J.L.G., *Studies in Surface Science and Catalysis* vol.57 parte B, p. B5, Elsevier 1990.
- 138 Roland, U., Karge, H.G., Winkler, H., en “*Zeolites and related microporous materials: state of the art 1994*” (eds. Weitkamp, J., Karge, H.G., Pfeifer, H., Hölderich, W.), *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 84, p. 1239, Elsevier 1994.
- 139 Zhang, A., Nakamura, I., Aimoto, K., Fujimoto, K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1074, 1995.
- 140 Beltramini, J.N., *The Arabian Journal for Science and Engineering* vol. 21, 2, 225, 1996.
- 141 Benesi, H.A., Curtis, R.M., Studer, H.P., *J. Catal* **10**, 328, 1968.
- 142 Dorling, T.A., Lynch, B.W.J., Moss, R.L., *J. Catal* **20**, 190, 1971.
- 143 Wilson, G.R., Hall, W.K., *J. Catal* **24**, 306, 1972.
- 144 Kip, B.J., Duivenvoorden, F.B.M., Koningsberger, D.C., Prins, R., *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 5633, 1986.

- 145 Kummari, K., Uchijima, T., Yamada, M., Matsumoto, H., Hattori, T. Murakami, Y., *Appl. Catal.* **4**, 67, 1982.
- 146 Candy, J.P., Fouilloux, P., Renouprez, A.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **76**, 616, 1980.
- 147 Dalla Betta, R.A., Boudart, M., *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.*, p. 1329, Miami 1972.
- 148 Sato, S., *J. Catal.* **92**, 11, 1985.
- 149 Kip, B.J., Duivenvoorden, F.B.M., Koningsberger, D.C., Prins, R., *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 26, 1987.
- 150 Sayari, A., Wang, H.T., Goodwin Jr., J.G., *J. Catal.* **93**, 368, 1985.
- 151 Root, T.W., Duncan, T.M., *Chem. Phys. Lett.* **137**, 57, 1987.
- 152 Rodríguez Ramos, I., Guerrero Ruíz, A., *J. Catal.* **135**, 458, 1992.
- 153 McVicker, G.B., Baker, R.T.K., Garten, G.L., Kugler, E.L., *J. Catal.* **65**, 207, 1980.
- 154 Davis, R.J., *HCR Concise Reviews* **41**, 1994.
- 155 Konvalinka, J.A., Scholten, J.J.F., *J. Catal.* **48**, 374, 1977.
- 156 Benson, J., Hwang, H., Boudart, M., *J. Catal.* **30**, 146, 1973.
- 157 Ponec, V., Knorr, Z., Czerny, S., "Adsorption on solids", Butterworth 1974.
- 158 Emmet, P.H., Brunauer, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 310, 1937.
- 159 Freel, J., *J. Catal.* **25**, 139, 1972.
- 160 Freel, J., *J. Catal.* **25**, 149, 1972.
- 161 Menon, P.G., Sieders, J., Streefkerk, F., Van Keulen, G.J.M., *J. Catal.* **29**, 188, 1973.
- 162 Benson, J.E., Boudart, M., *J. Catal.* **4**, 704, 1965.
- 163 Wilson, G.R., Hall, W.K., *J. Catal* **17**, 190, 1970.
- 164 Sermon, P.A., Bond, G.C., *Catal. Rev.* **8**, 211, 1973.
- 165 Berzins, A.R., Lau Vong, M.S.W., Sermon, P.A., Curie, A.T., *Ads. Sci. Technol.* **1**, 51, 1984.
- 166 Völter, J., Lietz, G., Uhlemann, M., Hermann, M., *J. Catal.* **68**,42, 1981.
- 167 Neikam, W.C., Vannice, M.A., *J. Catal.* **27**, 207, 1972.

## X. BIBLIOGRAFÍA

### **Capítulo VII.**

- 168 Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., “*New solids acids and bases. Their catalytic properties*”, Studies in Surface Science and Catalysis vol. 51, p. 5, Elsevier 1989.
- 169 Fierro, J.L.G., en “*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts: Chemisorption of probe molecules*” (ed. Fierro, J.L.G.), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 57 parte B, p. B17, Elsevier 1990.
- 170 Mears, D.E., Hansford, R.C., *J. Catal.* **9**, 125, 1967.
- 171 Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., “*New solids acids and bases. Their catalytic properties*”, Studies in Surface Science and Catalysis vol. 51, p. 30, Elsevier 1989.
- 172 Ito, T., Isawa, J., Kishimoto, H., Kobayashi, H., Toi, K., en “*Advances in chemical conversions for mitigating carbon dioxide*” (eds. Inui, T., Anpo, M., Izui, K., Yanagida, S., Yamaguchi, T.), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 114, p. 391, Elsevier 1998.
- 173 Wang, J.A., Bokhimi, X., Novaro, O., Lopez, T., Sánchez, E., Gomez, R., Navarrete, J., LLanso, M.E., López-Salinas, E., *J. Phys. Chem.* **101**, 7448, 1997.
- 174 Kanno, T., Kobayashi, M., *React. Kinet. Catal. Lett.* **58**(2), 275, 1996.
- 175 Yanagisawa, Y., Takaoka, K., Yamabe, S., Ito, T., *J. Phys. Chem.* **99**, 3704, 1995.
- 176 Fukuda, Y., Tanabe, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1616, 1973.
- 177 Yanagisawa, Y. Takaoka, K., Yamabe, S., en “*Acid-base Catalysis II*” (eds. Hattori, H., Misono, M., Ono, Y.), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 90, p. 201, Elsevier 1994.
- 178 Evans, J.V., Whateley, T.L., *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2769, 1967.
- 179 Che, M., Viedrine, J.C., “*Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts*”, p. 32, John Wiley & sons 2012.
- 180 Moreno, A., Tesis de licenciatura, Universidad Córdoba 1992.
- 181 Aramendia, M.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, A., Urbano, F.J., *J. Catal.* **161**, 829, 1996.
- 182 McKenzie; A.L., Fishel, C.T., Davis, R.J., *J. Catal.* **138**, 547, 1992.

- 183 Aramendía, M.A., Benítez; J.A., Boráu, V., Jiménez; C., Marinas; J.M.; Ruiz, J.R., Urbano; F.J., *Coll. Surf. Phys. Eng.* **168**, 27, 2000.

### Capítulo VIII.

- 184 Boudart, M., *Adv. Catal.* **20**, 153, 1969.
- 185 Poltorak, M., Boronin, V.S., Ross, J., *J. Phys. Chem.* vol. 40, 11, 1436, 1966.
- 186 Aldag, A.W., Ptak, L.D., Benson, J.E., Boudart, M., *J. Catal.* **11**, 35, 1968.
- 187 Blakely, D.W., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **42**, 181, 1976.
- 188 Taylor, W.F., Staffin, H.K., *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2309, 1967.
- 189 Dixon, G.M., Singh, K., *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1128, 1968.
- 190 Cusumano, J.A., Dembinsky, G.W., Sinfelt, J.H., *J. Catal.* **5**, 471, 1966.
- 191 Passos, F.B., Fréty, R., Schmal, M., *Catal. Lett.* **27**, 1, 1994.
- 192 Ponec, V., *Catal. Today* **10**, 251, 1991.
- 193 Coenen, J.W.E., Van Meerten, R.Z.C., Rijnten, H.T., *Procc. 5th Int. Congr. Catal.*, p. 671, Amsterdam 1973.
- 194 Bond, G.C., Paál, Z., *Appl. Catal. A.* **86**, 1, 1992.
- 195 Balandin, A.A., *Adv. Catal.* **19**, 1, 1969.
- 196 Coughlin, B., Keane, M.A., *Catal. Lett.* **5**, 89, 1990.
- 197 Lanh, H.D., Khoai, N., Thoang, H.S., Völter, J., *J. Catal.* **129**, 58, 1991.
- 198 Xu, C., Koel, B.E., *Surf. Sci.* **304**, 249, 1994.
- 199 Xu, C., Tsai, Y.L., Koel, B., *J. Phys. Chem.* **98**, 585, 1994.
- 200 Lamont, C.L.A., Borbach, M., Stenzel, W., Conrad, H., Bradshaw, A.M., *Chem. Phys. Lett.* **230**, 265, 1994.
- 201 El Abed, A., El Qebbaj, S., Guerin, M., Kappenstein, C., Saoube, M., Marecot, P., *J. Chim. Phys.* **92**, 1937, 1995.
- 202 Parera, J.M., Beltramini, J.N., Querini, C.A., Martinelli, E.E., Churin, E.J., Aloe, P.E., Figoli, N.S., *J. Catal.* **99**, 39, 1986.
- 203 Roessner, F., Mroczek, U., Hagen, A., en "New aspects of spillover effect in Catalysis" (ed. Imui, T.), p. 151, Elsevier 1993.
- 204 Pirogona, G.N., Rimar, N.N., *Russ. Chem. Bull.* **43** (9), 1475, 1994.
- 205 Pieck, C.L., Marecot, P., Barbier, J., *Appl. Catal.* **141**, 229, 1996.



## X. BIBLIOGRAFÍA

- 206 Rodríguez Ramos, I., Guerrero Ruíz, A., *J. Catal.* **135**, 458, 1992.
- 207 Paál, Z., Tétényi, P., en "Catalysis", vol. 5, p. 80, Specialist Periodical Reports, The Royal Society of Chemistry 1982.
- 208 Germain, J.E., "Catalytic conversion of hydrocarbons", Academic press 1969.
- 209 Tétényi, P., *Catal. Today* **17**, 439, 1993.
- 210 Ruíz-Vizcaya, M.E., Novaro, O., Ferreira, J.M., Gómez, R., *J. Catal.* **51**, 108, 1978.
- 211 Gland, J.L., Baron, K., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **36**, 305, 1975.
- 212 Bond, G.C., Garin, F., Maire, G., *Appl. Catal.* **41**, 313, 1988.
- 213 Paál, Z., Paál-Lukács, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (18), 3159, 1990.
- 214 Guenin, M., Breyse, M., Frety, R., *J. Mol. Catal.* **25**, 119, 1984.
- 215 Maggiore, R. Galvagno, S., Toscano, G., Cristofulli, C., Giannetto, A., *Annali di Chimica* **72**, 415, 1982.
- 216 Kazansky, B.A., Plate, A.F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69**, 1862, 1936.
- 217 Paál, Z., Xu Xian Lun, *Appl. Catal.* **43**, L1, 1988.
- 218 Rek, P.J.M., Den Hartog, A.J., Ponc, V., *Appl. Catal.* **46**, 213, 1989.
- 219 Guisnet, M., Fouche, V., Belloum, M., Bournoville, J.P., Travers, C., *Appl. Catal.* **71**, 283, 1991.
- 220 Guisnet, M., Fouche, V., Belloum, M., Bournoville, J.P., Travers, C., *Appl. Catal.* **71**, 295, 1991.
- 221 Guisnet, M., Fouche, V., *Appl. Catal.* **71**, 307, 1991.
- 222 Yeates, R.C., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **103**, 208, 1987.
- 223 Bickle, G.M., Bhaskar, G.V., Do, D.D., Beltramini, J.N., *Appl. Catal.* **47**, 59, 1989.
- 224 Aeiyaçh, S., Garin, F., Hilaire, L., Legare, P., Maire, G., *J. Mol. Catal.* **25**, 183, 1984.
- 225 Ravishankar, R., Sivasanker, S., *Appl. Catal.* **142**, 47, 1996.
- 226 Li, X., Wei, Y., Cheng, J., Li, K., *Procc. 10th International Congress in Catalysis*, en "New Frontiers in Catalysis" (eds. Guzci, L. et ál.), p. 2407, Elsevier 1993.
- 227 Ivanova, I.I., Pasau Claerbout, A., Seirvert, M., Blom, N., Derouane, E.G., *J. Catal.* **158**, 521, 1996.
- 228 Paál, Z., Zhan, Z., *Langmuir* **13** (14), 3752, 1997.
- 229 Joyner, R.W., Lang, B., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **27**, 405, 1972.

- 230 Bournonville, J.P., Franck, J.P., Martino, G., en "*Preparation of Catalyst III*", eds. Poncelet, G., Grange, P., Jacobs, P.G., Studies in Surface Science and Catalysis vol.16, p.81, Elsevier 1983.
- 231 Parera, J.M., *J. Catal.* **105**, 543, 1987.
- 232 Somorjai, G.A., Davis, S.M., "*Catalysis by Platinum*", Lawrence Berkeley Laboratory, LBL 13613, 1982.
- 233 Díaz, G., Garin, F., Maire, G., Alerasool, S., González, R.D., *Appl. Catal.* **124**, 33, 1995.
- 234 Biswas, J., Bickle, G.M., Gray, P.G., Do, D.D., Barbier, J., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **30**, 161, 1988.
- 235 Sachtler, W.M.H., Van Santen, R.A., *Adv. Catal.* **26**, 69, 1977.
- 236 Ponc, V., *Adv. Catal.* **32**, 149, 1983.
- 237 Zimmer, H., Dobrovolszky, M., Tétényi, P., Paál, Z., *J. Phys. Chem.* **90**, 4758, 1986.
- 238 Biloen, P., Helle, J.N., Verbeek, H., Dautzenberg, F.M., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **63**, 112, 1980.
- 239 Anderson, J.R., Avery, N.R., *J. Catal.* **2**, 542, 1963.
- 240 Barron, Y., Maire, G., Cornet, D., Gault, F.G., *J. Catal.* **2**, 152, 1963.
- 241 De Jongste, H.C., Ponc, V., Gault, F., *J. Catal.* **63**, 395, 1980.
- 242 Maire, G., Lindauer, G., Garin, F., Légaré, P., Chaval, M., Vayer, M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(15), 2719, 1990.
- 243 Haining, I.H.B., Kemball, C., Whan, D.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1**, 78, 3089, 1982.
- 244 Sárkány, A., en "*Structure and Reactivity of Surfaces*" (eds. Monterra, C., Zecchina, A., Costa, G.), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 48, p. 835, 1989.
- 245 Paál, Z., Zimmer, H., Tétényi, P., *J. Mol. Catal.* **25**, 99, 1984.
- 246 Davis, R.J., Derouane, E.G., *Nature* **349**, 313, 1991.
- 247 Davis, R.J., Derouane, E.G., *J. Catal.* **132**, 269, 1991.
- 248 Tatsumi, T., Lian Xin-Dai, Sakashita, H., *Catal. Lett.* **27**, 289, 1994.
- 249 Sugimoto, M., Katsuno, H., Murakawa, T., *Appl. Catal.* **96**, 201, 1993.
- 250 Tamm, P.W., Mohr, D.H., Wilson, C.R., en "*Catalysis 1987*" (ed. Ward, J.W.), p. 335, Elsevier 1988.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- 251 Besoukhanova, C., Guidot, J., Barthomeuf, D., Breyse, M., Bernard, J.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 1595,1981.
- 252 Han, W.H., Kooh, A.B., Hicks, R.F., *Catal. Lett.* **18**, 193,1993.
- 253 Han, W.H., Kooh, A.B., Hicks, R.F., *Catal. Lett.* **18**, 219, 1993.
- 254 Miller, J.T., Modica, F.S., Meyers, B.L., Koningsberger, D.C., *Prepr. Div. Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc.* **38**, 825,1993.
- 255 Derouane, E.G., Vanderveken, D.J., *Appl. Catal.* **45**, 215, 1988.
- 256 Tauster, S.J., Steger, J.J., *J. Catal.* **125**, 387, 1990.
- 257 Adamiec, J., Szymura, J.A., Wanke, S.E., en "Proceedings of 10th Congress International in Catalysis", New Frontiers in Catalysis (eds. Gucci et ál.), pp. 1405, Elsevier 1993.
- 258 Sparks, D.E., Srinivisan, R., Davis, B.H., *J. Mol. Catal.* **88**, 325, 1994.
- 259 Paál, Z., *Adv. Catal.* **29**, 273, 1980.
- 260 Dautzenberger, F.M., Platteeuw, J.C., *J. Catal.* **19**, 41, 1970.
- 261 Nogueira, L., Pines, H., *J. Catal.* **70**, 404, 1981.
- 262 Mielczarski, S.B., Hong, S.B., Davis, R.J., Davis, M.E., *J. Catal.* **359**, 134, 1992.
- 263 Pieck, C.L., Jablonski, E.L., Verderone, R.J., Grau, J.M., Parera, J.M., *Catal. Today* **5**, 463, 1989.
- 264 Barbier, J., Churin, E., Marecot, P., Menezos, J.C., *Appl. Catal.* **36**, 277, 1988.
- 265 Webb, G., *Catal. Today* **7**, 139, 1990.
- 266 Barbier, J., *Appl. Catal.* **23**,225, 1986.
- 267 Wrannerfors, A., Andersson, B., *J. Catal.* **146**, 34, 1994.
- 268 Davis, S.M. Zaera, F., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **77**, 439, 1982.
- 269 Sachtler, W.M.A., *J. Mol. Catal.* **25**, 1, 1984.
- 270 Parera, J.M., Querini, C.A., Figoli, N.S., *Appl. Catal.* **41**, L1, 1988.
- 271 Margitfalvi, J., Gövölös, S., *Appl. Catal.* **36**, 331, 1988.
- 272 Shum, V.K., Butt, J.B., Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal.* **11**, 151, 1984.
- 273 Shum, V.K., Butt, J.B., Sachtler, W.M.H., *Appl. Catal.* **36**, 337, 1988.
- 274 Lankhorst, P.P., De Jongste, H.C., Ponec, V., en "Catalyst deactivation", Studies in Surface Science and Catalysis (eds. Delmon, B., Froment, G.F.), vol. 6, p. 835, 1989.
- 275 Dees, M.J., Den Hartog, A.J., Ponec, V., *Appl. Catal.* **72**, 343, 1991.

- 276 Wilde, M. Stolz, T., Feldhaus, R., Anders, *Appl. Catal.* **31**, 99, 1987.
- 277 Marecot, P., Mahoungou, J.R., Barbier, J., *Appl. Catal.* **101**, 143, 1993.
- 278 Van Doorn, J., Moulijn, J.A., *Catal. Today* **7**, 257, 1990.
- 279 Hettinger, W.P., Keith, C.D., Gring, J.L., Teter, J.W., *Ind. Eng. Chem.* **47**, 719, 1955.
- 280 Pines, H., "*The Chemistry of catalytic Hydrocarbon Conversion*", Academic Press 1981.
- 281 Coughlin, R.W., Hasan, A, Kawakami, K., en "*Catalysis on the energy scene*" (eds. Kaliaguine, K., Mahy, A.), p. 373, Elsevier 1984.
- 282 Administración, Marítimo, Noticias, U.E., 14 de septiembre de 2012.
- 283 Haensel, V., *US Patent* 3 006.841, 1961.
- 284 Laurel, R., Leclercq, G., Barbier, J., *J. Catal.* **37**, 324, 1975.
- 285 Apesteguía, C.R., Barbier, J., *J. Catal.* **78**, 352, 1982.
- 286 Parera, J.M., Verderone, R.J., Pieck, C.L., Traffano, E.M., *Appl. Catal.* **23**, 15, 1986.
- 287 Coughlin, R.W., Kawakami, K., Hasan, A., *J. Catal.* **88**, 163, 1984.
- 288 Davis, B.H., Wetsfall, G.A., Watkins, J., Pezzanite Jr., J., *J. Catal.* **42**, 247, 1976.
- 289 Clarke, J.K.A., Rooney, J.J., *Adv. Catal.* **26**, 125, 1976.
- 290 Augustine, S.M., Alameddin, G.N., Sachtler, W.M.H., *J. Catal.* **115**, 217, 1989.
- 291 Somorjai, G.A., Zaena, F.J., *J. Phys. Chem.* **86**, 3070, 1982.
- 292 Davis, S.M., Zaena, F.J., Somorjai, G.A., *J. Catal.* **77**, 439, 1982.
- 293 McCarty, J.G., Sancier, K.M., Wise, H., *J. Catal.* **42**, 181, 1976.
- 294 Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H., Volter, J., *J. Catal.* **81**, 8, 1983.
- 295 Foger, K.E., Anderson, J.K., *J. Catal.* **54**, 318, 1978.
- 296 Barbier, J., Marecot, P., Tifouti, L., Guenin, M., Frety, R., *Appl. Catal.* **19**, 375, 1985.
- 297 Vaarkamp, M., Dijkstra, P., Van Grondelle, J., Miller, J.T., Modica, F.S., Koningsberger, D.C., Van Santen, R.A., *J. Catal.* **151**, 330, 1995.
- 298 Robschlager, K.H.W., Emeis, C.A., Van Santen, R.A., *J. Catal.* **86**, 1, 1984.
- 299 Levenspiel, D., "*Ingeniería de las Reacciones Químicas*", Ed. Reverté, Barcelona, 1974.
- 300 Ko, A. N., Wojciechowski, H. W., *Int. J. Chem. Kinetics*, **15**, 1249, 1983.
- 301 Borgna, A., Garetto, T.F., Monzón, A., Apesteguía, C.R., *J. Catal.* **146**, 69, 1984.
- 302 Den Otter, G.J., Dautzenberg, F.M., *J. Catal.* **53**, 116, 1978.
- 303 Kunimori, K., Okouchi, T., Uchijima, T., *Chem. Lett.* **1513**, 1980.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- 304 Clarke, J.K.A., Bradley, M.J., Garvie, L.A.J., Craven, A.J., Baird, T., *J. Catal.* **143**, 122, 1993.
- 305 De Jongste, H.C., Kuisers, F.J., Ponec, V., *Procc. 6th International Congress in Catalysis*, vol. 2, p. 915, 1976.
- 306 Bragin, O.V., Karpinski, Z., Matusek, K., Paál, Z., Tétényi, P., *J. Catal.* **56**, 216, 1979.
- 307 Paál, Z., *Catal. Today* **2**, 595, 1988.
- 308 Paál, Z., en “*Hydrogen effects in Catalysis*” (eds. Paál, Z., Menon, P.G.), p. 449, Marcel Dekker 1988.
- 309 Koscielski, T., Karpinski, Z., Paál, Z., *J. Catal.* **77**, 839, 1982.
- 310 Barbier, J., Marecot, P., *J. Catal.* **102**, 21, 1986.

**XI**  
**PUBLICACIONES**



A continuación se relacionan las publicaciones en las que ha participado el autor de la presente memoria, publicaciones en cuya elaboración se han empleado parte de los resultados aquí mostrados:

1. "Synthesis and characterization of Pt/MgO catalysts and their use in n-hexane conversion", Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Porras, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Coll Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **225**, 137, 2003.
2. "Preparation of Pt/MgO catalysts. Influence of the precursor metal salt and solvent used", Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Coll Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **168**, 27, 2000.
3. "Characterization of various Magnesium Oxides by XRD and  $^1\text{H}$  MAS NMR Spectroscopy", Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., J. Solid State Chem **144**, 25, 1999.
4. "Study of MgO and Pt/MgO Systems by XRD, TPR and  $^1\text{H}$  MAS NMR", Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Langmuir **15**, 1192, 1999.
5. "Dehydrogenation of cyclohexane over Pt/SiO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> catalysts I. Influence of the catalyst particle size", Aramendía, M.A., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Moreno, A., React. Kinet. Catal. Lett. **62**, 23, 1997.
6. "Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides", Aramendía, M.A., Avilés, Y., Benítez J.A., Boráu, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruíz, J.R., Urbano, F.J., Microporous and Mesoporous Materials **29**, 319, 1999.





POTIUS SERO QUAM NÚMQUAM  
(quidquid latine dictum sit, altum videtur)

