

## **Capítulo 3**

### **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES Y CATALIZADORES**

#### **I INTRODUCCIÓN**

Según Somorjai y McCrea [1] en el pasado, el objetivo de la investigación en la ciencia de la catálisis era la actividad para optimizar la velocidad de reacción. En el futuro, la selectividad para formar el producto deseado, sin que se forme los subproductos, será el desafío principal de la investigación. Hoy en día la comprensión a nivel de selectividad molecular tiene que mejorarse. Los nuevos métodos de preparación del catalizador son necesarios para el control del tamaño de partícula, de la estructura y de la localización de las partículas del catalizador soportado. La caracterización de los catalizadores, bajo las condiciones de la reacción es esencial, así como la estructura de los catalizadores en presencia de la mezcla de reactantes. El corto tiempo de contacto y la alta temperatura de los procesos catalíticos (combustión y pirólisis catalíticas) son las áreas fronterizas de la ciencia de la catálisis. Las preocupaciones de hoy con el aire, el agua y la tierra limpias proporcionan los desafíos para las soluciones catalíticas. Los procesos catalíticos globales que ocurren en los océanos y en la tierra deben ser explorados. Los campos de la catálisis enzimática, heterogénea y homogénea

combinados deben proporcionar las oportunidades para desarrollar nuevos procesos catalíticos [1].

El diseño y la caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés, puesto que entre el 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores. De hecho en los países industrializados, el uso de catalizadores está implicado en la generación de aproximadamente el 20% del PIB (Producto Interior Bruto) [2]. También está relacionada con el uso de catalizadores, la implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente [3]. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. De este modo, la investigación de nuevos productos y su realización son importantes disciplinas tecnológicas para cada compañía especialista en catalizadores.

La naturaleza química del material determina si puede ser, o no, en potencia un catalizador, siendo sus propiedades físicas las que condicionan en gran medida su eficacia y aplicación en un proceso concreto, en otras palabras, el material debe presentar actividad alta para la reacción en la que vaya a ser aplicado.

Además en procesos complejos, en los que pueden tener lugar reacciones consecutivas o en paralelo, interesa obtener una selectividad alta para un determinado producto.

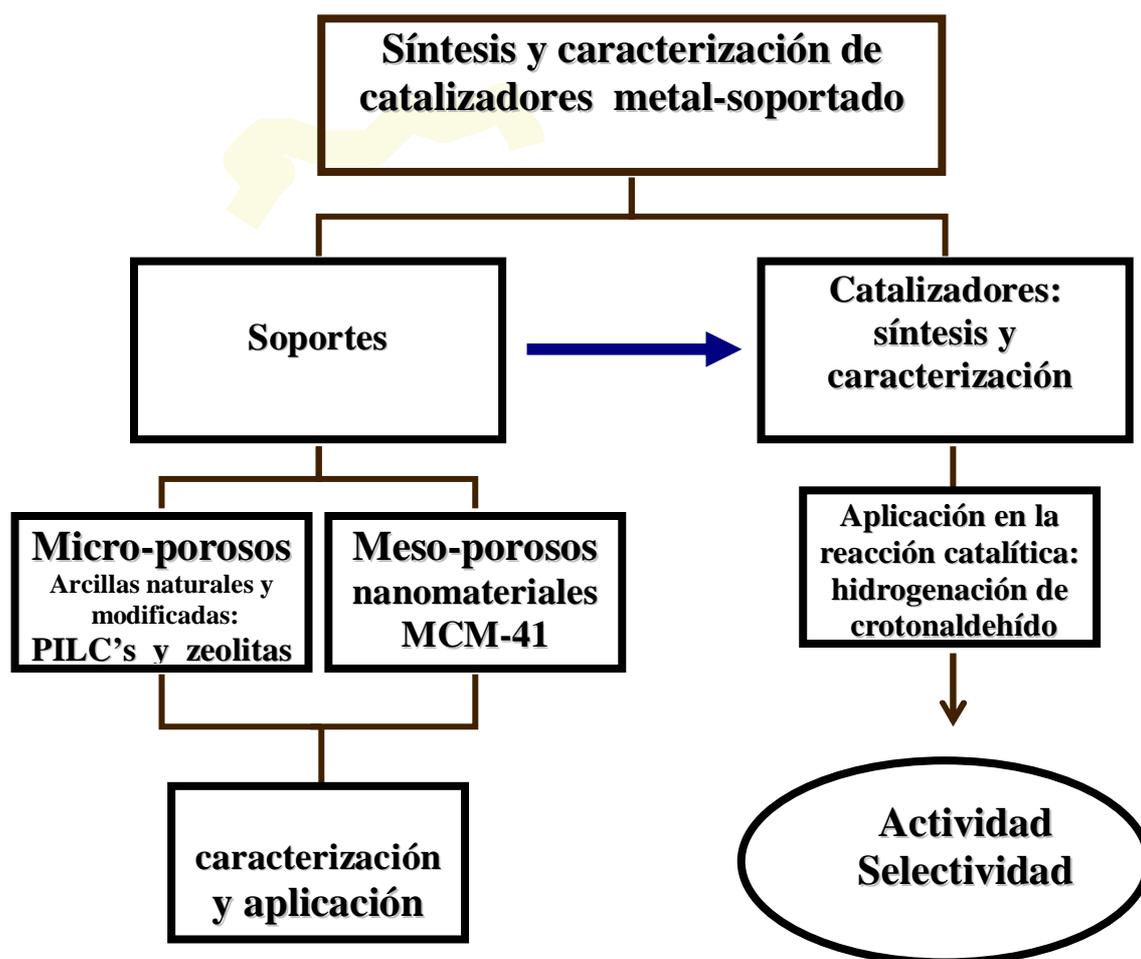
Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos [4] por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas.

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos. Su

interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica.

Óxidos, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo,... son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicamente asequibles además de estables química, térmica y mecánicamente; modificándose determinadas características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poros,...) mediante procesos sencillos para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen.

Los materiales que se utilizarán como soporte en la presente tesis, como las arcillas naturales, apiladas o productos zeolíticos, poseen propiedades adecuadas para este fin, como son las señaladas de alta estabilidad térmica, porosidad alta y controlable y una elevada superficie específica.



Esquema I.1. Esquema de los materiales utilizados como soportes y su posterior utilización.

Así mismo los sólidos mesoporosos MCM-41 son sólidos caracterizados por una estructura uniforme de poros con geometría hexagonal, elevado volumen de poros y alta superficie, que les hace buenos candidatos como soporte de catalizadores. Los materiales utilizados como soportes para preparar los catalizadores están recogidos en el esquema I.1.

Uno de los procesos que permiten la optimización de las propiedades físicas requeridas, implica la incorporación de la fase metálica sobre materiales, activos o no, de elevada resistencia mecánica, área superficial, volumen de poros, etc. Este diseño es especialmente importante en el caso de metales del grupo VIII caracterizados por presentar alta actividad para cargas metálicas bajas en los que, dado su elevado coste económico, es importante que el metal quede altamente disperso.

La actividad adicional de los soportes permite el desarrollo de rutas catalíticas en las que se requiere la intervención de centros catalíticos de distinta naturaleza para llegar al producto deseado (catalizadores multifuncionales).

### I.1. Métodos de preparación de catalizadores

Una vez seleccionado el soporte, el siguiente paso es la selección del método de preparación. Se tendrá en cuenta la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, su estabilidad y finalmente su reproducibilidad.

Los procesos de preparación de catalizadores soportados son los siguientes:

- a) Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor)
- b) Secado
- c) Activación
  - Calcinación
  - Reducción

Estos dos últimos procesos forman parte de la propia activación, no obstante, en el presente trabajo se ha utilizado la activación del catalizador a través de la reducción, debido a que se trabaja a bajas temperaturas (por debajo de los 500 °C).

La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grandes grupos:

1.- **Deposición:** consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

2.- **Precipitación:** se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de *coprecipitación* cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos. Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final. El método de *precipitación-deposición*

consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

3.- **Eliminación selectiva:** consiste en la reacción de un precursor con un reactante que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo.

Dentro del primer grupo de métodos de preparación, "deposición", existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son: impregnación y adsorción en disolución.

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [5]. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma bastante poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [6].

El método por adsorción en disolución en medio generalmente acuoso, tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. El exceso de disolvente se elimina mediante filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, o en una

atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga [7]. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción, estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores [8].

En éste trabajo como la carga metálica deseada es baja (1%) se optó por anclar un compuesto organometálico de Rh por el método de adsorción en disolución, consiguiendo que el metal que se deposita lo haga interactuando con centros del soporte, lo cual favorecerá una dispersión más alta y una menor sinterización.

Este método fue puesto en práctica por Blanco y Herrero [9], a partir de la idea de Yermakov [10] de preparar catalizadores heterogéneos con complejos organometálicos, empleando óxidos como soportes. De esta forma se logran partículas metálicas de pequeño tamaño y estructura uniforme que son depositadas en la superficie del soporte, generando un alto número de centros activos. Es por lo tanto un método muy adecuado para la incorporación de metales nobles, dado que se requiere un porcentaje bajo del mismo, a la vez que se obtiene una alta dispersión [11]. Con este método de preparación se logra el control de los parámetros que determinan las propiedades del catalizador resultante como son la textura, el área superficial, tamaño de partícula y fase cristalina del metal; de modo que según las necesidades del sistema se pueden diseñar las propiedades catalíticas requeridas [12].

Para el caso de soportes de tipo silicato, el anclaje mediante adsorción en disolución con intercambio iónico consiste en la suspensión del soporte en la disolución formada por una sal organometálica y un disolvente orgánico; realizándose el reemplazamiento del catión organometálico por los iones que neutralizan la red, aprovechando la capacidad de cambio catiónico de los materiales que actuarán como soportes, pudiendo además introducir promotores o eliminar cationes que envenenen el proceso [13]. Los grupos

silanoles del material pueden también actuar como centros donde quede inmovilizado el catalizador. La facilidad de la descomposición y reducción del complejo organometálico favorece la obtención del metal en fase cristalina, consiguiéndose valores de dispersión superiores a los de otros mecanismos de preparación de catalizadores. De este modo el metal, que actuará en la reacción como centro catalítico, queda inmovilizado sobre un soporte, estableciéndose interacciones de distinta naturaleza [14-16]. Este tipo de catalizadores se caracteriza por ser materiales térmicamente estables en los que, tras la reducción, las altas concentraciones del metal disperso presentan baja tendencia a la sinterización, potenciándose por lo tanto un catalizador con una alta actividad.

El paso definitivo para la obtención del catalizador activo es la reducción del precursor a su estado metálico; esta etapa exige un control riguroso de tiempo y temperatura para lograr en primer lugar, la descomposición total del precursor (eliminación de la parte orgánica) y evitar la sinterización de la fase activa metálica, aunque en el caso del rodio esto último no es un problema muy importante, al soportar estos metales temperaturas de hasta 600°C manteniendo las partículas su tamaño pequeño, y en segundo lugar, reducir la fase metálica para conferir la actividad.

En ocasiones se procede al calcinado del precursor obteniéndose un óxido, que es la forma más común de reducirlo. Los metales nobles como el rodio, por ser fácilmente reducibles, no necesitan el paso de calcinación, sino que simplemente hay que proporcionar la atmósfera reductora necesaria.

## II MATERIALES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE PRECURSORES Y CATALIZADORES

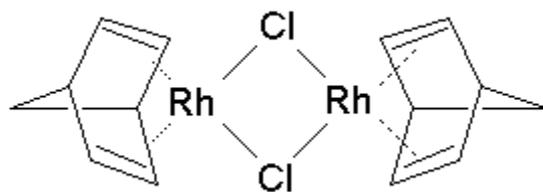
### II.1. Materiales

Se utilizaron dos tipos de soporte según su textura: microporosos y nanoporosos. Para la preparación de los distintos soportes microporosos de los catalizadores se utilizó el material de partida (BENT) en su fracción purificada (BENa), así como el material apilarado (BENPIL) y los productos de naturaleza zeolítica (ZEPAD, ZEPAM, ZEXAD, ZEXAM), los cuales fueron sintetizados y caracterizados previamente en el laboratorio. El método de preparación y nomenclatura de los soportes BENT están recogidos en el capítulo 2, en el apartado I.1.1. También se eligieron una montmorillonita denominada Wy, procedente de la Universidad de Missouri (Colombia) y esta misma arcilla apilarada con Al, con La/Al y Ce/Al en la proporción atómica de 1/25 y 1/5.

Para la preparación de los distintos soportes mesoporosos de los catalizadores, se utilizaron los materiales MCM-41 (1) y MCM-41 (2), preparados con una fuente de silicio (sílice "fumed") para la muestra denominada MCM-41(1) y con dos fuentes de silicio (sílice "fumed" y silicato sódico) para la muestra MCM-41(2), sintetizados y caracterizados previamente en el laboratorio. Estos materiales están descritos en el apartado I.1.3. del capítulo 2.

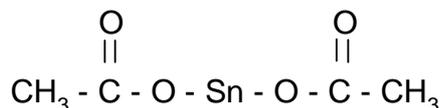
A efectos comparativos se utilizó además como soporte, sílice (sílice "fumed") que sirvió de material de partida para la síntesis de los materiales MCM-41(1) y MCM-41(2) arriba mencionados, este soporte se denominó Sílice.

El metal Rh que actúa como centro metálico activo, anclado en el soporte, procede del compuesto organometálico  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]\text{ClO}_4$  (siendo NBD: norbornadieno y  $\text{Me}_2\text{CO}$ : acetona). El esquema II.1 muestra la molécula tridimensionada de  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]\text{ClO}_4$ .



Esquema II.1. Molécula tridimensionada de  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]\text{ClO}_4$ .

La sal precursora de Sn fue el Acetato de Estaño (II) ( $\text{SnAc}_2$ ), que actúa de promotor. Se seleccionó esta sal para no incorporar especies muy diferentes al medio cetónico en el que se realizan el anclaje del organometálico. El esquema II.2 muestra la molécula de  $\text{SnAc}_2$ .



Esquema II.2. Molécula de acetato de estaño.

Los datos referentes a las características de estos soportes y materiales se vieron anteriormente, en el capítulo 2.

### II.1.1. Reactivos y gases

En la tabla II.1 aparecen los distintos reactivos empleados en la preparación y caracterización de los precursores.

Producto	Suministrador	Pureza
Acetona	MERCK	Para comatografía 99.90%
$[\text{RhC}_7\text{H}_8\text{Cl}]_2$	FLUKA	>98.00% Rh
Sn Ac <sub>2</sub>	ALDRICH	99.99%
AgClO <sub>4</sub>	ALDRICH	99.90%
Kieselgur	MERCK	Tierra silíceo purificada y calcinada
Piridina	FLUKA	Para espectroscopía 99.70%

Tabla II.1. Características de reactivos utilizados.

Los gases empleados fueron, en todos los casos, suministrados por “Air Liquide.” Se indica en la tabla II.2 la pureza de los mismos.

Gas	Suministrador	Pureza
Hidrógeno	Air liquide	99.999%
Oxígeno	Air liquide	99.999%
Argon	Air liquide	99.999%
Nitrógeno	Air liquide	99.999%
Aire sintético	Air liquide	99.999%

Tabla II.2. Características de los gases utilizados.

## II.2. Método de preparación de precursores y catalizadores

En los siguientes apartados se detallan las distintas etapas que conllevan la preparación de los precursores y catalizadores.

### II.2.1. Incorporación del metal Sn como promotor

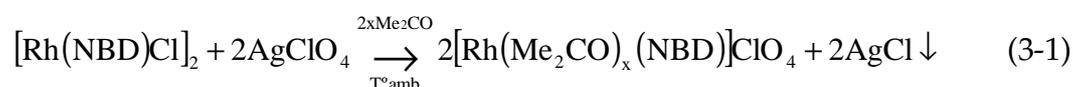
Como primer paso se procede, en su caso, a la incorporación del Estaño a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Se ha realizado sobre los soportes, con cargas teóricas de 0.5, 1.0 y 1.7% de Sn [17-19]. La sal precursora de Sn fue el Acetato de Estaño (II).

El procedimiento o método elegido para la incorporación del Sn fue el de disolución en medio acuoso, seguido de una evaporación a sequedad (impregnación). Para ello, se dispersa en agua 1 g de soporte junto con la cantidad adecuada de  $[\text{CH}_3\text{COO}]_2\text{Sn}$ , para conseguir las cargas teóricas de Sn antes mencionadas, y mediante un rota-vapor se evapora todo el agua.

### II.2.2. Preparación de la fase activa

La síntesis del precursor, que conlleva la fase metálica activa de rodio, consistió en el anclaje del complejo catiónico organometálico  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]^+ \text{ClO}_4^-$ , mediante adsorción en disolución, con cada uno de los soportes. Este proceso se llevó a cabo en medio cetónico.

El proceso se desarrolla según la ecuación (3-1):



Como producto de la reacción tenemos la especie catiónica  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]^+$  en disolución, para cuya obtención se disolvieron en 25ml de acetona cantidades estequiométricas de perclorato de plata y  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{Cl}]_2$ . La disolución se mantuvo en agitación bajo atmósfera inerte de argón, a temperatura ambiente y protegida de la luz, durante 45 minutos, para disociar el complejo disuelto. A continuación se filtró a través de tierra de Kieselgur, para eliminar el cloruro de plata formado, lavando con acetona y se recogió el líquido filtrado, de color amarillo, que contiene la proporción prevista de especie catiónica de Rh, siempre protegido de la luz para evitar la descomposición de los compuestos [16].

### II.2.3. Incorporación de la fase activa

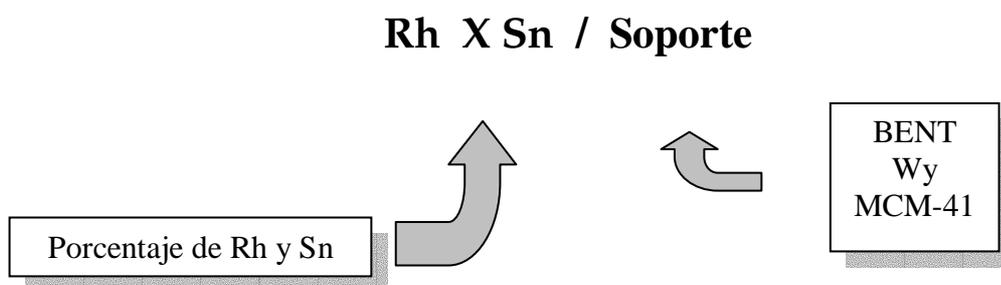
La preparación de los precursores con rodio consistió en la suspensión de 1 g de cada uno de los soportes elegidos, antes impregnados con Sn, en su caso, en la solución que contenía el catión rodio  $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{CO})_x(\text{NBD})]^+$ . Para asegurar el intercambio iónico del complejo organometálico, la suspensión se mantuvo (hasta coloración constante) en agitación continua a temperatura

ambiente, en atmósfera inerte de argón y total oscuridad, durante períodos de tiempo que asegurasen el máximo intercambio sin degradación del compuesto (5-6 días). Para los precursores que no utilizan Sn como promotor, el procedimiento para la incorporación de Rh es idéntico, dado que se realizó la suspensión de los soportes directamente en la solución anteriormente mencionada.

Una vez preparados los precursores se filtraron sobre una placa porosa protegida de la luz, obteniendo por una parte el precursor sólido, que se deja secar, y por otra el líquido filtrado, que se analiza para determinar la posible cantidad de Rh no incorporada.

Los precursores, una vez secados a temperatura ambiente, se molieron en un mortero de ágata y se almacenaron en desecador y en vacío, debidamente identificados.

La denominación de los materiales precursores y catalizadores se harán en función del material empleado de soporte y del porcentaje de Sn incorporado. La palabra precursor o catalizador se utilizará cuando el precursor haya sido, o no, previamente reducido.



#### II.2.4. Activación

Una vez anclada la especie metálica, es necesaria su activación para poder actuar como catalizador. Este paso del proceso implica la descomposición de la parte orgánica y la reducción del catión de rodio (anclado al soporte) a su estado metálico mediante un control riguroso del tiempo y de la temperatura.

La temperatura a la que tiene lugar el proceso es un parámetro determinante en las propiedades finales del catalizador, ya que controla la formación y nucleación de cristales metálicos, y por tanto, el tamaño de las partículas de la fase activa. Por otro lado, también es importante la elección del flujo de gas reductor, hidrógeno que llega a la superficie del precursor, ya que afecta a la sinterización del metal, puesto que controla la reacción exotérmica de reducción del rodio [20-22].

La activación de los precursores se realizó mediante reducción *in situ* en atmósfera de hidrógeno, previamente a la reacción catalítica, y en condiciones dinámicas, de modo que el gas arrastra el agua formado en el proceso, evitando así que inhiba la reducción del catalizador, con lo que afectaría a la dispersión del metal sobre el soporte.

## **II.3. Métodos de caracterización**

### **II.3.1. Espectroscopía UV-Vis**

La determinación de la carga metálica de Rodio de cada uno de los precursores metálicos se realizó mediante espectroscopia UV-Vis, por diferencia entre la concentración en la disolución inicial de la especie organometálica de Rh y la cantidad que permanece en el líquido resultante de la filtración tras el proceso de anclaje con cada uno de los soportes.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, tomando como referencia acetona, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso de luz y habiendo construido previamente una recta de calibrado (recogida en II.3.1.1) para contrastar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en el intervalo de concentraciones de trabajo.

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer modelo Lambda 2.

### II.3.1.1. Determinación de carga metálica de Rh

La determinación de la carga metálica de rodio incorporada a los distintos soportes se valoró mediante espectroscopía UV-Vis, utilizando una longitud de onda  $\lambda=385$  nm, de máxima sensibilidad. La cantidad de complejo de rodio presente en cada uno de los precursores, se dedujo por diferencia de la concentración en la disolución de partida, con la del líquido filtrado tras la fase de anclaje con cada uno de los soportes, como se indicó en el apartado II.3.1

[Rh] M	Absor.
1.20E-05	0.000
2.40E-05	0.006
4.80E-05	0.018
1.20E-04	0.054

Tabla II.3. (a) Datos de la recta de calibrado.

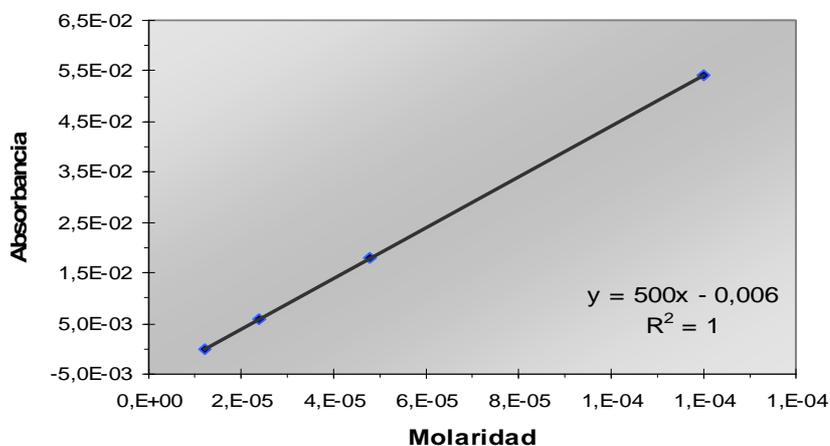


Figura II.1. (a) Recta de calibrado y ecuación de la recta.

La recta de calibrado para las concentraciones más bajas está representada en la figura II.1 (b), junto con sus datos en la tabla II.3 (b).

[Rh] M	Absor.
2.40E-05	0.006
3.60E-05	0.011
4.80E-05	0.018
6.00E-05	0.025
1.50E-04	0.085
3.00E-04	0.176

Tabla II.3. (b) Datos de la recta de calibrado.

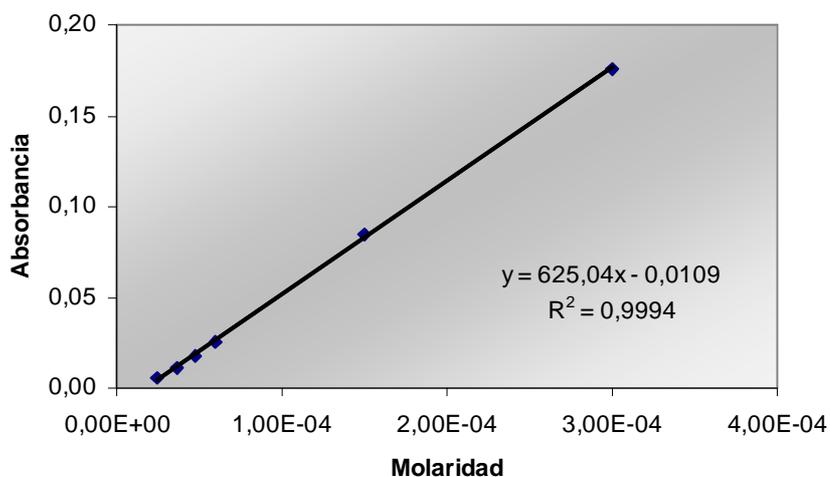


Figura II.1.(b) Recta de calibrado y ecuación de la recta.

Se utilizaron dos rectas de calibrado, calculadas con patrones de concentraciones conocidas del complejo organometálico de Rh, útil como referencia de la cantidad de rodio presente en el líquido filtrado. La recta de calibrado con concentraciones más altas está representada en la figura II.1(a), junto con su datos en la tabla II.3 (a).

Sustituyendo en la ecuación de la recta de calibrado los valores de la absorbancia medidos para cada compuesto se obtiene, en unidades de molaridad, la cantidad de rodio presente en el líquido filtrado, y por diferencia con la cantidad de rodio inicial, la cantidad de metal incorporado a los soportes. Los datos obtenidos de Rh incorporado, utilizando una de los 2 rectas de calibrado, para soportes BENT, Wy y MCM-41, están recogidas en este capítulo en las tablas III.1, III.3, III.7 respectivamente.

### II.3.2. Análisis térmicos (ATG/DTG)

Para conocer la temperatura de reducción del metal rodio se utilizó un termoanalizador TG/DSC, de la casa Setaram, descrito en el apartado I.2.1.4.1, capítulo 2.

#### ➤ Condiciones de trabajo

1. Temperatura de calentamiento: 25 a 800 °C
2. Velocidad de calentamiento: 10 °C/min
3. Flujo: He + H<sub>2</sub> (90/10)

### II.3.3. Dispersión

La dispersión de un catalizador es un término que se refiere al número de átomos de metal expuesto frente al total de los átomos soportados en el

precursor. Este dato es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como catalizador en las reacciones en las que intervenga. Los valores de dispersión de la fase metálica de un catalizador depende de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación, la presión parcial del agua sobre el sólido, el proceso de reacción y la temperatura de reducción.

Durante el proceso de reducción se forman inicialmente pequeños cristalitas de metal que actúan como centros de nucleación y sobre ellos el reductor. En nuestro caso el  $H_2$ , se adsorbe disociativamente, resultando la formación de átomos de hidrógeno quimisorbidos. El complejo metálico está adsorbido sobre el soporte y sus partículas son de alguna manera móviles. Cuando éstas alcanzan los centros de nucleación cubiertos de hidrógeno, se reducen a metal provocando un aumento de su superficie y como consecuencia un aumento de la velocidad de reducción y un crecimiento más rápido del cristal. Se puede decir, por lo tanto, que los cristalitas catalizan su propio crecimiento [23].

Dado que el aumento de la velocidad de reducción se produce en forma abrupta, éste debe producirse cuando los cristalitas alcanzan un tamaño mínimo, crítico. Por otro lado, puesto que pueden obtenerse catalizadores dispersos, debe de haber un gran número de cristalitas que alcancen el tamaño crítico al mismo tiempo y por lo tanto, la nucleación de los cristalitas debe ocurrir también al mismo tiempo una vez comenzado el proceso de reducción. Esto implica que, o bien los núcleos ya están presentes en ese instante, o que una fracción del metal está en forma reactiva, formándose núcleos tan pronto como empieza la reducción.

La dispersión de los catalizadores dependerá para un determinado soporte, por lo tanto, de tres factores:

- 1.- El número de cristalitas que alcancen el tamaño crítico al mismo tiempo, es decir, del número de núcleos iniciales.
- 2.- La velocidad de transporte de los complejos metálicos hacia los cristalitas en crecimiento.

3.- La velocidad de reducción de los complejos sobre la superficie metálica.

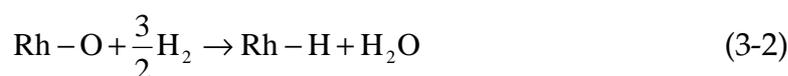
Cuando la reducción del complejo sobre la superficie es la etapa controlante (lenta) de la velocidad de reducción, la velocidad de crecimiento de los cristalitos será proporcional a su área superficial, con lo que, los cristalitos más grandes crecerán rápidamente, dando como resultado un número pequeño de cristales de gran tamaño y, por lo tanto, una dispersión baja. Cuando la difusión del complejo metálico hacia la superficie de los cristalitos es la etapa controlante (lenta), todos los cristalitos crecerán con la misma velocidad al ser rápida la reducción del metal en su superficie y se conseguirá una dispersión alta [24].

Teniendo esto en cuenta se conseguirá una dispersión óptima cuando:

- Haya un número alto de núcleos iniciales.
- La reducción del complejo metálico sobre la superficie de los cristalitos sea rápida.
- La difusión del complejo metálico sea lenta.

### II. 3.3.1. Valoración O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>

La determinación de la dispersión metálica mediante la valoración O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> fue desarrollada por Benson y Boudart [25] para catalizadores de platino. La determinación de la estequiometría entre O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> es uno de los principales temas de controversia en la aplicación de esta valoración. La bibliografía consultada establece para el rodio una relación H/O en torno a tres, de acuerdo a la reacción (3-2):



En la reacción (3-2) la estequiometría Rh/H<sub>2</sub> es 1:3 [16]. El método consiste en comparar las diferencias en las valoraciones volumétricas que experimenta el gas que entra en contacto con la muestra.

En la figura II.2 se recoge la valoración O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> correspondiente al soporte ZEPAM y al catalizador Rh/ZEPAM, evidenciando que los resultados de dispersión del rodio obtenidos en ningún caso pueden atribuirse a la valoración de centros pertenecientes al soporte.

El protocolo de trabajo consistió en la reducción *in situ* de 0.4 g de cada precursor catalítico, en forma de pastillas, durante media hora en corriente de hidrógeno a la misma temperatura que la usada en la reducción de los precursores. Tras una fase de evacuación, se llevó a cabo la quimisorción del oxígeno a 35°C, y seguidamente, la valoración del mismo por quimisorción de hidrógeno a esa misma temperatura.

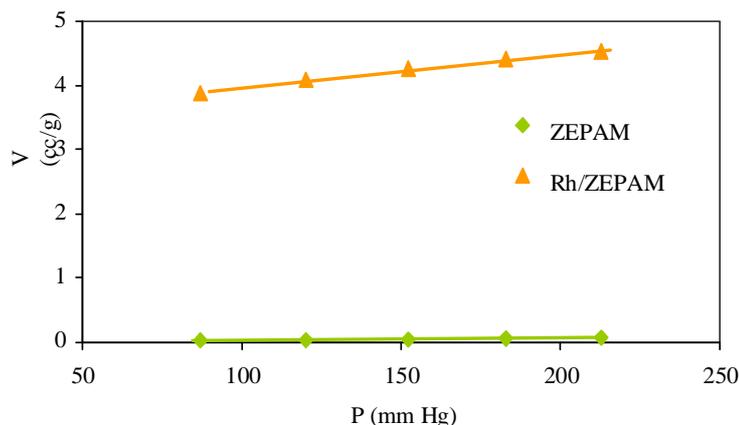


Figura II.2. Quimisorción de hidrógeno en la valoración O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

El porcentaje de metal disperso en la superficie del soporte se calculó teniendo en cuenta la cantidad de rodio anclado en cada soporte.

➤ **Condiciones de trabajo:**

1. Flujo de H<sub>2</sub> a 35°C durante 5 minutos,
2. Flujo de H<sub>2</sub> a 300 y/o 500°C durante 30 minutos,
3. Evacuación a 300 y/o 500°C durante 120 minutos,

4. Evacuación a 35°C durante 5 minutos,
5. Test de fugas con gas inerte a 35°C,
6. Evacuación a 35°C durante 30 minutos,
7. Flujo de O<sub>2</sub> a 35°C durante 60 minutos,
8. Evacuación a 35°C durante 30 minutos,
9. Análisis de H<sub>2</sub> a 35°C.

#### ➤ Equipo de trabajo

El equipo empleado es el de quimisorción descrito en el apartado I.2.3.2, capítulo 2. Se ha utilizado un sistema de control de la presión mediante un juego de dos transductores de presión: uno para presiones altas y otro para bajas. Paralelamente dispone de un sistema de obtención de alto vacío, además de un horno capaz de mantener el portamuestras entre 25 y 1000°C con una precisión de 1°C.

#### II.3.3.2. Dispersión de la carga metálica

El método utilizado para determinar la dispersión de rodio ha sido la valoración O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, descrito en el apartado anterior.

Paralelamente se ha aplicado el mismo método a los soportes con Sn pero sin rodio, y se comprobó que a la T<sup>a</sup> de 500°C no se reducía, por lo que a efectos de cálculo de la dispersión metálica, se ha procedido a considerar que todo el hidrógeno lo adsorbe el rodio. Este procedimiento puede ser discutible pero se considera válido para efectuar un cálculo comparativo de todos los catalizadores. Otras técnicas como XPS, podrían confirmar o rechazar esta consideración. Los resultados obtenidos con este método se recogen en las tablas III.2, III.4 y III.8 de este capítulo, para las soportes BENT, Wy y MCM-41, respectivamente.

A partir de los datos obtenidos por quimisorción se puede calcular la superficie metálica expuesta y el tamaño de las partículas metálicas. La superficie metálica, S, se calcula a partir de la expresión (3-3):

$$S = \frac{\text{N}^\circ \text{ de Avogadro} \times \phi}{\text{Peso atómico (Rh)}} \times \text{dispersión (tanto por uno)} \quad (3-3)$$

Siendo  $\phi$  la sección transversal del átomo metálico (en el caso del Rh  $\phi = 7.6 \text{ \AA}^2$ ) y S la superficie metálica expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$  metal.

Una vez conocida la superficie metálica es posible calcular el tamaño de partícula metálica, suponiendo que posee una determinada forma geométrica. La determinación de la forma de las partículas es complicada en un catalizador bien disperso, suponiéndose una forma esférica, cúbica o formas más complejas como icosaédricas o cubooctaédricas.

En nuestro caso, el tamaño del cristal se calcula considerando la forma esférica de la partícula a partir de la expresión (3-4) donde la densidad,  $\rho$ , para Rh es 12.4 g/cc.

$$d = \frac{6}{S \times \rho} \quad (3-4)$$

#### II.3.4. Espectrometría IR-TF

En este caso se comparan los espectros de los diferentes soportes con los precursores y/o catalizadores. El procedimiento es idéntico al utilizado para los soportes, descrito en el apartado I.2.3.1 del capítulo 2.

### II.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La utilización de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para análisis químico introducida por Siegbahn [26], a la que denominó espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopías de electrones, figura II.3. La XPS o ESCA proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.

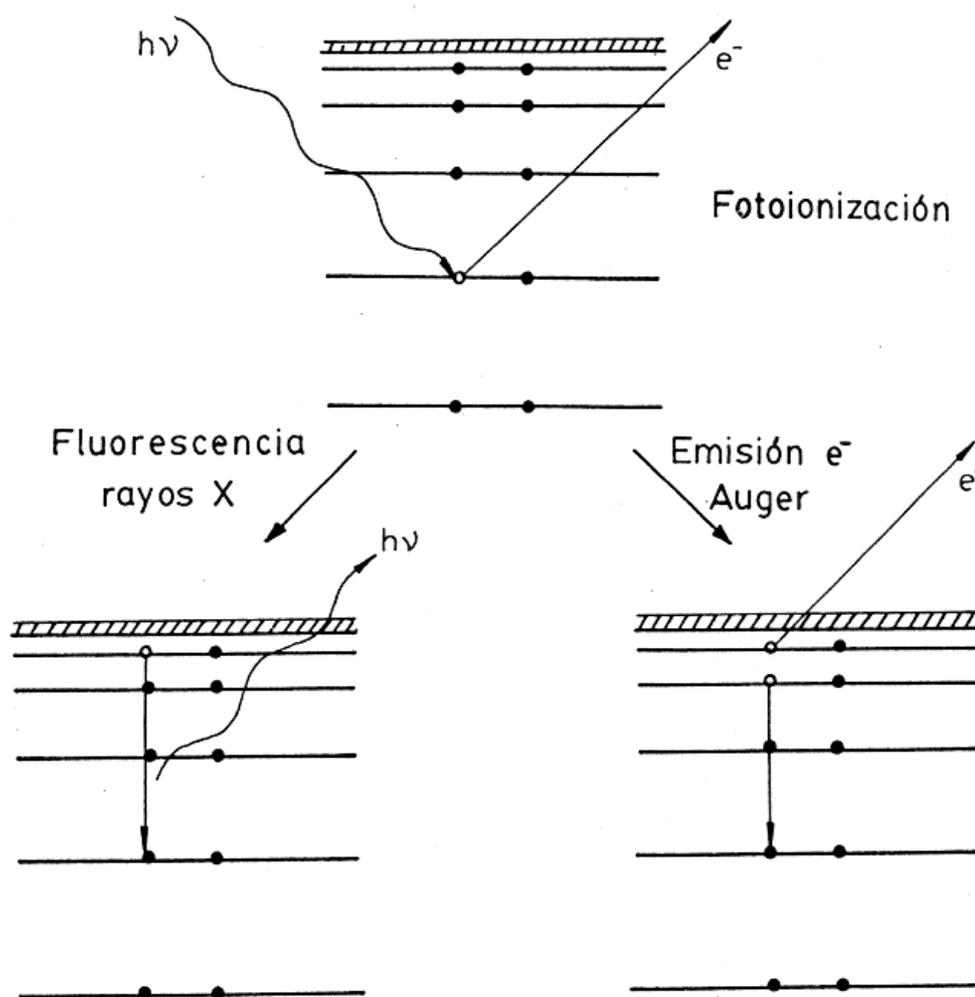


Figura II.3. Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.

En la figura II.3 se muestra como un fotón de energía  $h\nu$  puede interaccionar con los electrones de alguno de los niveles cuánticos de una especie química, comunicándole su energía y extrayéndolo al vacío. El sistema resulta así ionizado y con un exceso de energía, pudiéndose desactivar mediante la emisión de otro fotón, lo que da lugar a la fluorescencia de rayos X, o mediante un mecanismo de emisión de electrones Auger. Es de notar que estos dos procesos hacen intervenir a dos o más niveles electrónicos, siendo ésta la causa fundamental de que no aporten información directa sobre el estado químico del elemento en cuestión. Esta carencia es especialmente notable en el caso de la fluorescencia de rayos X que, como es sabido, sólo se usa para analizar el tipo de elementos presentes en una muestra pero no sus características químicas [27].

➤ **Desplazamientos químicos y estados de oxidación**

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [27].

Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos.

Los espectros XPS proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo.

Es importante señalar de nuevo, que los fotoelectrones producidos en XPS son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopía de electrones, al igual que de la espectroscopía de microsonda de rayos X, son la obtención de información sobre las superficies. Ejemplos de algunas de estas utilizaciones, incluyen la identificación de los sitios activos y de las anomalías de las superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, el análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones.

#### ➤ Equipo de trabajo

Los espectros de fotoelectrones fueron registrados con un espectrómetro de fotoelectrones PHI 5700 con radiación monocromática de  $K_{\alpha}$  de magnesio (300 W, 15 kV, 1253.6 eV). Los espectros de alta resolución fueron registrados con un ángulo de 45° usando un analizador hemisférico que trabaja en el modo constante de energía de 29.35 eV, usando un área del análisis de 720 µm de diámetro. La escala de energía del espectrómetro se calibró usando las líneas fotoelectrónicas de Cu 2p<sub>3/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub> y de Au 4f<sub>7/2</sub> a 932.7, 368.3 y 84.0 eV respectivamente. Como referencia se toma la energía de enlace del pico C 1s a 284.8, puesto que el carbono se presenta en todas las muestras como impureza adventicia. Las muestras se montaron en una portamuestras sin tapa y guardadas en la cámara de preparación, bajo alto vacío, durante la noche antes de que fueran trasladados a la cámara de análisis del espectrómetro. Cada región fue explorada usando varios barridos hasta obtener una señal con una buena relación señal/ruido. Los espectros de referencia en el rango de 0 a 1200 eV fueron registrados con una energía de 187.85 eV. La presión de la cámara de análisis fue mantenida por debajo de 5·10<sup>-6</sup> Pa. Para la adquisición de

los datos del análisis fue utilizado un software de PHI ACCESS ESCA-V6.0. Un barrido de fondo tipo *Shirley*, fue restado de las señales. Los espectros registrados siempre fueron calculados usando curvas *Gaussinas-Lorentzianas* para determinar con gran exactitud la energía de enlace de los niveles electrónicos de los diferentes elementos.

Para el cálculo del porcentaje de concentración atómica en las muestras se utilizaron los siguientes factores de sensibilidad para los niveles electrónicos de las diferentes elementos presentes en los catalizadores: C 1s [0.314], O 1s [0.733], Al 2p [0.256], Si 2p [0.368], Rh 3d [5.092], Sn 3d [4.890], La y Ce 3d [12.000].

### III RESULTADOS

#### III.1. Caracterización de los precursores y catalizadores - BENT

##### III.1.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn

Los resultados de carga metálica de Rh incorporada obtenidos a través de la recta de calibrado, figura II.1 (b) se recogen en la tabla III.1. También se observa la relación atómica de Sn/Rh real.

Precursor	Carga real de Rh	Sn/Rh
Rh / BENa	0.90	-
Rh 1.7 Sn / BENa	0.68	2.16
Rh / BENPIL	0.97	-
Rh 1.7 Sn/BENPIL	0.88	1.68
Rh / ZEPAD	0.56	-
Rh 1.7 Sn/ ZEPAD	0.33	4.49
Rh / ZEXAD	0.95	-
Rh 1.7 Sn/ ZEXAD	0.10	14.74
Rh / ZEPAM	0.97	-
Rh 1.7 Sn/ ZEPAM	0.61	2.42
Rh / ZEXAM	0.92	-
Rh 1.7 Sn/ ZEXAM	0.74	2.01

Tabla III.1. Carga real de rodio incorporado y relación atómica de Sn/Rh real.

Del análisis de los resultados recogidos en la tabla III.1 se observa que en los precursores sin promotor, sólo con Rh hay, en general, gran retención de metal y se produce la incorporación prácticamente de la totalidad del mismo en los distintos soportes (excepto ZEPAD, en nuestro caso), alcanzándose retenciones próximos a los 0.1 milimoles de la disolución inicial.

Esto parece indicar que el procedimiento de incorporación de la fase metálica activa es adecuado para los soportes empleados y/o que se está lejos

de la saturación de su capacidad de cambio. Además, (aunque estamos en un intervalo con alto % de Rh incorporado en la práctica totalidad de las muestras), parece ser más fácil la incorporación de la fase compleja de Rh en estructuras laminares (BENa y BENPIL) que en zeolíticas, y dentro de las laminares en BENPIL, que tiene mayor superficie específica. En relación con el comportamiento del soporte con estructuras zeolíticas, debido a los diversos parámetros que intervienen en la síntesis (presión, temperatura, medio de dispersión...) condiciona su estructura, textura y otras propiedades, con lo que no se ha encontrado una pauta de comportamiento unánime.

La adición de Sn como promotor provoca una menor incorporación de Rh, lo cual es especialmente acusado en los catalizadores soportados en zeolitas y sobre todo, en las sintetizadas en agua destilada. Es posible que los centros de anclaje de Rh estén compitiendo con los centros de anclaje del Sn.

#### ➤ **Carga metálica incorporada de Sn**

Debido al procedimiento seguido para la incorporación de Sn, la concentración del mismo incorporada siempre es la teórica.

Aunque el método de incorporación del Sn induce a la total incorporación del mismo, se comprobó por Absorción Atómica (en un equipo PERKIN – ELMER 560), la posible presencia de Sn en el disolvente recuperado del rotavapor, en donde se llevó a cabo el secado del soporte impregnado con la sal precursora. Se comprobó la ausencia de Sn en el medio analizado, por lo que se puede afirmar que la incorporación fue del 100%. Por tanto, se obtuvieron cargas de 0.5, 1.0 y 1.7% de Sn en los precursores.

#### **III.1.2. Temperatura de reducción del metal**

Para conocer a qué temperatura se produce la reducción del Rh soportado, se efectuó el análisis TG-DSC de las muestras en anteriores trabajos, figura III.1, realizados en el laboratorio [28], encontrando un pequeño pico

exotérmico en torno a 160°C asociado con las especies de Rh reducido al estado metálico.

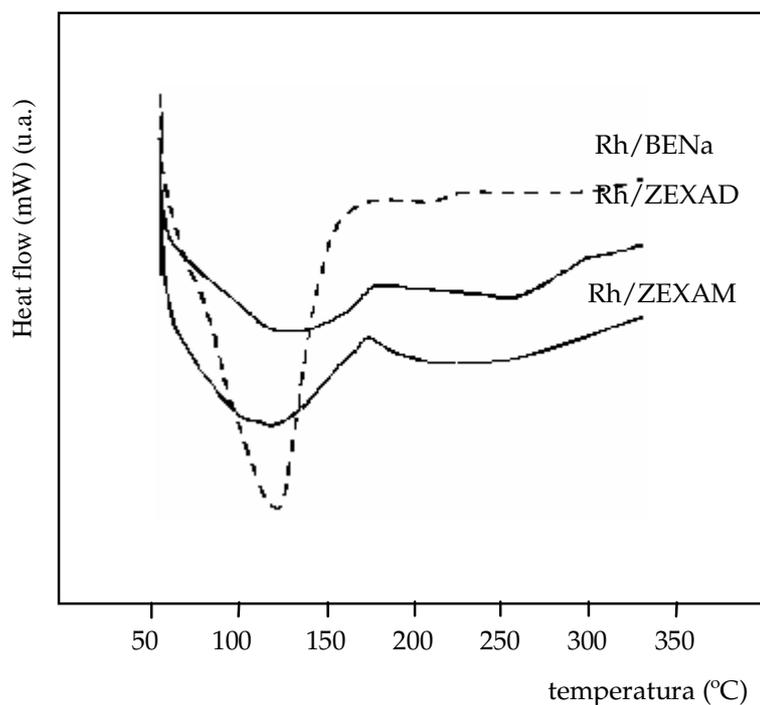


Figura III.1. Análisis TG-DSC de las muestras.

Para diferentes catalizadores de Rh soportado, las  $T^{\text{as}}$  de reducción encontradas en la bibliografía [29-30] a efectos de trabajo han estado entre 200 y 500°C. Para el presente proyecto se ha utilizado una  $T^{\text{a}}$  de reducción de 500°C, por lo que se supone la total reducción del metal. Por otra parte, el Sn soportado no se reduce a 500°C cuando el metal está solo. Para conocer la posibilidad de reducción parcial o total, se precisarían otras técnicas como la XPS, como se ha recogido en apartados anteriores.

### III.1.3. Dispersión de la carga metálica de Rh

Se efectuaron dos medidas de dispersión consecutivas sobre la misma muestra de todos los precursores. En la primera valoración la reducción se realizó a 300 °C, a continuación se efectuó una segunda medida en la que la

etapa de reducción se hizo a 500 °C, lo que permite conocer los efectos de la temperatura de reducción sobre la dispersión del metal. Los resultados de estas dos medidas se recogen también en la tabla III.2. Además se recogen en la misma tabla los datos de H<sub>2</sub> adsorbido en la valoración a 300 y 500 °C, así como la superficie metálica y el tamaño de partículas de Rh.

Para la temperatura de reducción de 300°C y para las muestras con sólo rodio (sin Sn), de los datos expuestos en la tabla III.2, se deduce en primer lugar que la estequiometría de la reacción no es la supuesta, dado que en varias muestras se alcanzan valores de dispersión por encima del 100%. Corroborando esto, las discrepancias expuestas por diversos autores en cuanto a la estequiometría exacta de la reacción [31,32]. Fuentes y Figueras [31] atribuyen las diferencias experimentales encontradas en los coeficientes estequiométricos de la reacción (3-2), a la dependencia con la temperatura de reducción, es decir, a la presencia de cargas metálicas que no se han reducido completamente, o bien a catalizadores altamente dispersos [33,34].

Otra explicación de los resultados de dispersión superior a 100% es la posible existencia de fenómenos de *spillover*, dada que en el proceso se está generando agua que facilita este fenómeno, y que esta descrita su existencia por Bernal [35-37], incluso a temperatura ambiente.

Las muestras con un soporte BENA o de material apilado BENPIL, presentan valores de dispersión (a 300°C) inferiores a las de las muestras de naturaleza zeolítica, pudiendo atribuirlo a la inclusión del rodio entre las láminas en el material, que permanece no accesible para su valoración dificultando asimismo su reducción.

Por otra parte, al incorporar el precursor de Sn se observa que la dispersión (a 300°C) disminuye drásticamente en todos los catalizadores.

Del análisis comparativo de la dispersión a 300 y 500°C se constata que al incrementar la temperatura de reducción para el caso de las muestras con sólo Rh, la dispersión baja drásticamente, siendo más espectacular el descenso en aquellos precursores con soporte de estructura zeolítica, multiplicándose hasta por diez el tamaño de la partícula metálica (de 1.08 nm a 300°C pasa a

tener valor de 6.51 nm a 500°C), para el caso de Rh/ZEPAD. Este descenso de dispersión podría explicarse por la posible sinterización del metal.

Para las muestras con promotor de Sn, al aumentar la temperatura de reducción a 500°C, generalmente disminuye la dispersión de forma menos drástica (o son poco afectadas) que en el caso anterior (con sólo Rh), a excepción de la muestra con soporte BENPIL que de 28% D a 300°C, pasa a 54%D a 500°C. Este precursor tiene una relación Sn/Rh menor que el resto de las muestras y el soporte presenta mayor superficie específica. Quizás a la temperatura más baja, aún no se había reducido todo el Rh distribuido por las cavidades menos accesibles, y al incrementar la temperatura, se facilitó la migración a la superficie más externa de los poros. Otra posible explicación es que se redujera parcialmente el Sn, y los datos de valoración correspondientes a la dispersión del Rh fueran inexactos. Para confirmar esta posibilidad, medidas de XPS ayudarían a discernir este supuesto.

En relación con los resultados de la dispersión a 500°C se observa que los catalizadores de Rh con soporte de arcilla laminar (BENa y BENPIL) son los que presentan mayor dispersión, resultando el de soporte BENPIL el más disperso con Sn como promotor.

En sentido opuesto, el catalizador de menor dispersión (17% D) ha resultado el soportado sobre ZEPAD, (y que a 300°C, había manifestado una dispersión máxima de todo el conjunto de catalizadores analizados en este apartado), posiblemente haya sufrido sinterización metálica.

Además observamos que las muestras con soporte de ZE\_AD (soporte sintetizado en agua destilada) tienden a dar valores (a 500°C) más bajos de dispersión que los catalizadores soportados en zeolitas tratados con agua de mar ZE\_AM y que la dispersión es mayor que las muestras con soporte ZEP\_\_ (soporte sintetizado en autoclave). Esto mismo sucede a 300°C, salvo la excepción de Rh/ZEPAD. Lo que se podría interpretar que una mayor transformación estructural (debida a las mayores presiones y temperaturas utilizadas en autoclave) favorece la dispersión de la fase metálica en el soporte.

Por otra parte, cuando se incorpora el Sn se puede observar que la dispersión disminuye (pero no tan drásticamente como se había manifestado a 300°C) respecto del precursor correspondiente que sólo contiene Rh (a 500°C).

Catalizador	D (%)		S (m <sup>2</sup> /g)		d (nm)		H <sub>2</sub> adsorb. (cm <sup>3</sup> /g STP)	
	300	500	300	500	300	500	300	500
T <sup>a</sup> de reducción (° C)	300	500	300	500	300	500	300	500
Rh / BENa	71	40	313	180	1.55	2.69	2.08	1.19
Rh 1.7 Sn / BENa	32	25	143	110	3.39	4.38	0.71	0.55
Rh / BENPIL	70	65	311	288	1.55	1.68	2.22	2.05
Rh 1.7 Sn / BENPIL	28	54	126	242	3.85	2.00	0.90	1.73
Rh / ZEPAD	>100	17	445	74	1.08	6.51	2.90	0.31
Rh 1.7 Sn / ZEPAD	43	29	191	131	2.54	3.70	0.45	0.31
Rh / ZEXAD	>100	22	445	98	1.08	4.93	3.90	0.69
Rh 1.7 Sn / ZEXAD	8	10	36	42	13.53	11.41	0.21	0.25
Rh / ZEPAM	>100	27	445	119	1.08	4.08	3.65	0.85
Rh 1.7 Sn / ZEPAM	54	47	242	208	2.00	2.33	1.08	0.93
Rh / ZEXAM	>100	25	445	109	1.08	4.43	4.28	0.74
Rh 1.7 Sn / ZEXAM	7	9	32	38	14.99	12.58	0.17	0.21

D - dispersión, S - superficie metálica, d - tamaño de partícula y H<sub>2</sub> - absorbido

Tabla III.2. Valores de quimisorción O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> de las muestras soportadas sobre BENT.

Analizando conjuntamente los valores de las tablas III.1 y III.2 se puede indicar que la dispersión del Rh no es función de la carga metálica sino de las características del soporte y de la temperatura de reducción.

Como es sabido los catalizadores que presentan una mayor dispersión del rodio, el tamaño de las partículas metálicas es menor y cuanto menor es el diámetro de éstas, mayor es la superficie metálica expuesta como se constata en los resultados de la tabla III.2.

#### III.1.4. Acidez de los catalizadores

Como esta descrito en el capítulo 2, apartado II.3.1, el estudio de la fuerza y naturaleza de los centros ácidos (Brønsted o Lewis) se llevó a cabo por espectroscopia IR de reflectancia difusa de una cámara catalítica, mediante la

adsorción y desorción térmica de la piridina. A continuación, se analizan los resultados obtenidos para los catalizadores estudiados.

En anteriores trabajos [28,38], se comprobó que la incorporación del rodio en distintos porcentajes, aumentaba ligeramente la acidez de los soportes especialmente la de tipo Lewis. En el presente estudio se analizan los catalizadores con Sn como promotor y la variación de acidez respecto a lo encontrado para los catalizadores sin promotor es poco significativa.

### III.2. Caracterización de los precursores y catalizadores – Wy

#### III.2.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn

Del análisis de los resultados recogidos en la tabla III.3 se observa que para todos los soportes, la incorporación del Rh es prácticamente la teórica. Los argumentos dados en apartado III.1.1 son válidos para los soportes derivados del Wy.

Precursor	Carga real de Rh	Sn/Rh
Rh / Wy	0.99	-
Rh 1.7 Sn / Wy	0.56	0.49
Rh / Wy Al	0.96	-
Rh 1.7 Sn / Wy Al	0.94	1.57
Rh / Wy La/Al (1/25)	0.97	-
Rh 0.5 Sn / Wy La/Al(1/25)	0.98	0.44
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/25)	0.92	1.60
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5)	0.97	1.52
0.5 Sn / Wy La/Al (1/25)	-	-
Rh / Wy Ce/Al (1/25)	0.99	-
Rh 0.5 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	0.95	0.45
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	0.92	1.59
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/5)	0.97	1.51
* 1.7 Sn Rh / Wy Ce/Al (1/25)	0.99	1.49

\* - el Sn añadido después del Rh

Tabla III.3. Carga real de rodio incorporado y relación atómica de Sn/Rh.

La adición de Sn como promotor induce a una menor incorporación de Rh en el caso del catalizador con soporte de arcilla natural (al igual que sucedió con los soportes de BENT), no así con las muestras cuyos soportes son arcilla con pilares, pues la retención del Rh es  $\geq 92\%$ .

➤ **Carga metálica incorporada de Sn**

Debido al procedimiento seguido para la incorporación de Sn, la concentración del mismo incorporada siempre es la teórica.

### **III.2.2. Temperatura de reducción del metal**

Para conocer a qué temperatura se produce la reducción del Rh soportado en los catalizadores Wy, se ha utilizado el mismo procedimiento que en el apartado III.1.2 del mismo capítulo.

### **III.2.3. Dispersión de la carga metálica de Rh**

El método utilizado para determinar la dispersión metálica ha sido la valoración  $O_2/H_2$ , descrito en el apartado II.3.3.1 del mismo capítulo. Los valores de dispersión metálica, tamaño de la partícula, superficie metálica expuesta y de  $H_2$  adsorbido se recogen en la tabla III.4.

Se observa que la dispersión disminuye al aumentar la temperatura de reducción, para los catalizadores con solo Rh y para el de soporte de arcilla natural con Sn y Rh. En contraposición para el resto de los catalizadores sucede a la inversa.

Tanto a 300 como a 500°C cuando se incorpora únicamente Rh en los soportes Wy Al, Wy La/Al (1/25) y Wy Ce/Al (1/25) la dispersión del Rh es mayor en catalizadores soportados sobre pilares de Al/La (1/25) y Al/Ce

(1/25) que disponen de una mayor superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) que en catalizadores soportados sobre pilares de Al.

Catalizador	D (%)		S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		d (nm)		H <sub>2</sub> adsorb. ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )	
	300	500	300	500	300	500	300	500
Rh / Wy	41	34	182	151	2.65	3.20	1.34	1.11
Rh 1.7 Sn / Wy	59	5	262	22	1.84	21.80	1.08	0.10
Rh / Wy Al	18	8	82	36	5.90	13.44	0.58	0.25
Rh 1.7 Sn / Wy Al	54	72	128	321	3.78	1.51	1.07	2.31
Rh / WyLa/Al (1/25)	54	52	240	230	2.01	2.10	1.73	1.65
Rh 0.5 Sn / Wy La/Al(1/25)	47	69	209	308	2.32	1.57	1.50	1.85
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/25)	78	99	346	441	1.39	1.10	2.47	2.98
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5)	82	89	364	397	1.33	1.22	2.61	2.84
Rh / Wy Ce/Al (1/25)	83	52	367	233	1.32	2.08	2.67	1.69
Rh 0.5 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	80	99	356	441	1.36	1.10	2.03	2.51
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	70	82	311	365	1.55	1.33	2.13	2.48
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/5)	75	91	332	404	1.46	1.20	2.37	2.89
*1.7 SnRh/Wy Ce/Al (1/25)	87	99	388	441	1.25	1.11	2.82	3.21

D- dispersión, S- superficie metálica, d- tamaño de partícula y H<sub>2</sub>- absorbido, \*- Sn añadido después del Rh

Tabla III.4. Valores de quimisorción O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> para las muestras soportadas sobre Wy.

Cuando la dispersión se realiza a 500°C y cuando se introduce el promotor (Sn) se observa que al ir aumentando la proporción de Sn (Sn/Rh) va incrementándose la dispersión para cada tipo de soporte entendiendo este fenómeno como un efecto diluyente del Sn. Sin embargo, cuando se trabaja a temperaturas de 300°C de reducción el fenómeno anterior se manifiesta a mayores proporciones de Sn/Rh.

### III.2.4. Acidez de los catalizadores

Para la determinación de la acidez se emplea el método de adsorción-desorción de piridina mediante la espectroscopía IR-TF, descrita en el capítulo 2, apartado I.2.3.1.

En trabajos anteriores [28,38], se observó que la acidez de los precursores metálicos soportados se incrementaba ligeramente con respecto al soporte sin la fase metálica incorporada.

En la figura III.2 se comparan los espectros de IR de desorción de piridina a 200°C de los soportes WyAl y Wy Ce/Al (1/25), con los de los catalizadores con carga de rodio del 1% (Rh/WyAl y Rh/WyCe/Al (1/25)).

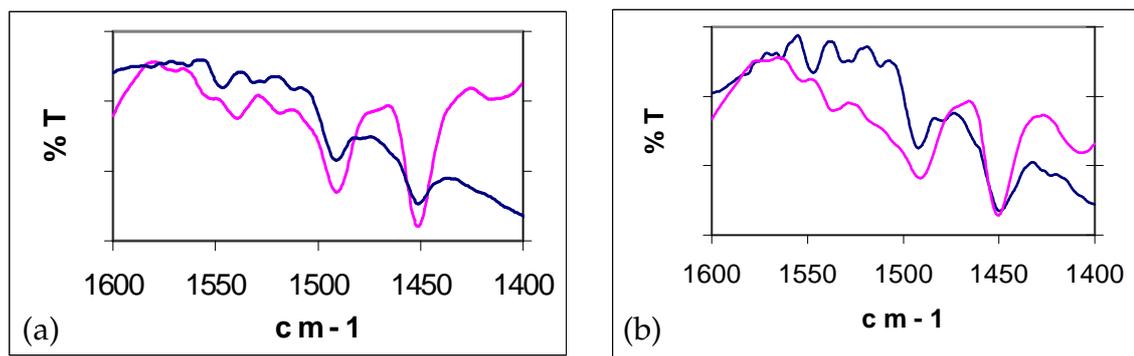


Figura III.2. Espectros de IR de adsorción de piridina de: (a) — soporte de Wy Al, — catalizador Rh/WyAl y (b) — soporte de Wy Ce/Al (1/25), — catalizador Rh/Wy Ce/Al (1/25).

Se puede comprobar que las muestras de los catalizadores con pilares mixtos de Ce/Al tienen mayor acidez que las de pilares simples de Al, ya que las áreas de las bandas características de los centros ácidos de Brönsted y de Lewis son mayores en los primeros que en los segundos.

Comparando en (a) y (b) de la figura III.2 los correspondientes espectros del Rh soportado y el soporte se observa la mayor densidad e intensidad de las bandas correspondientes de identificación de los centros ácidos 1450, 1490 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros de los catalizadores. Por todo ello, se constata el incremento de acidez debido a la adición del rodio, resultando más patente el aumento de la banda de 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a acidez tipo Lewis.

### III.2.5. XPS de los catalizadores soportados sobre Wy

Para conocer si son correctos los datos de dispersión metálica que se presentan en la caracterización de precursores y catalizadores, sería necesario conocer si el Sn se ha reducido en presencia de Rh o no. Para ello la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una técnica idónea para la determinación del estado de oxidación del Rh y del Sn en los catalizadores. Sin embargo, en el caso de las muestras de Rh soportado sobre Wy o MCM-41 la información obtenida ha sido más pobre de lo que era de esperar [39]. La razón se debe probablemente al bajo valor de la relación atómica Rh/átomos totales en la superficie (>1% de Rh), siendo muy baja la intensidad obtenida para la fotoemisión Rh 3*d* en estas muestras, y por ello poco representativa. Con todo, se han obtenido algunos resultados de interés.

Como referencia se ha tomado la energía de enlace del pico C 1*s* a 284.8eV, puesto que el carbono se presenta en todas las muestras como impureza adventicia. En la figuras III.3 (i) y (ii) se muestran los espectros de XPS Rh 3*d* y Sn 3*d*, del catalizador de Rh/Wy Al y promovido con Sn, Rh 1.7 Sn/Wy Al, tratados en vacío a la temperatura ambiente y reducidos en H<sub>2</sub> a 500°C, durante 1 hora. Los datos de la energía de enlace del nivel 3*d* registrada por XPS se muestran en la tabla III.5.

En cada espectro de la figura III.3 el pico máximo de la izquierda representa la energía del nivel 3*d*<sub>3/2</sub> y el de la derecha la del nivel 3*d*<sub>5/2</sub>. Los picos, en la figura III.3 (i), (a) y (b) representan el espectro del catalizador de Rh/Wy Al. Cuando este catalizador está reducido a 500°C tiene una energía de enlace Rh 3*d*<sub>5/2</sub> de 307,5 eV que corresponde esencialmente a rodio metálico, Rh<sup>0</sup>.

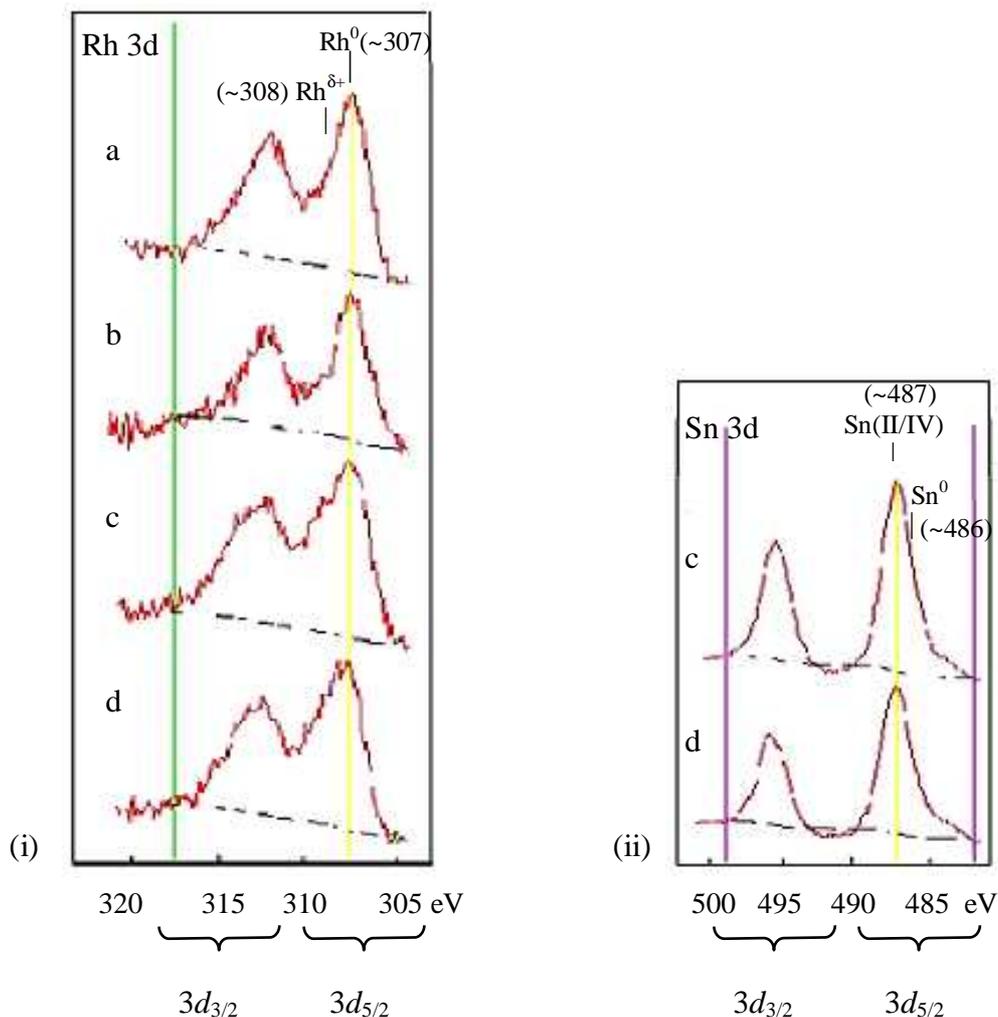


Figura III.3. Espectros de XPS de las fotoemisiones: (i) Rh 3d e (ii) Sn 3d, de las muestras Rh /Wy Al y Rh 1.7 Sn/Wy Al (a: Rh/Wy Al, en vacío; b: Rh/Wy Al reducida con H<sub>2</sub> a 500°C; c: Rh 1.7 Sn/Wy Al, en vacío; d: Rh 1.7 Sn/Wy Al, reducida con H<sub>2</sub> a 500°C).

En la muestra Rh 1.7 Sn/ Wy Al se observa, sin embargo, un pequeño hombro que puede corresponder a la presencia de la especie oxidada, Rh<sup>δ+</sup>, a 307.9 eV. La oxidación parcial de la especie Rh<sup>0</sup> es quizás producida por la presencia del óxido de estaño. Reyes y col. [40], encontraron que el Rh<sup>δ+</sup> tiene una energía de enlace 308.0eV para el catalizador Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> y que cerca de un 30% del Rh estaba oxidado. Refiriéndose a sus datos se podría decir que en la muestra Rh 1.7 Sn/Wy Al, la especie oxidada, Rh<sup>δ+</sup>, podría significar aproximadamente el 10%. Schwartz [41] encuentra una energía de enlace de 308.0 eV (referencia Si 2p) para un organometálico de Rh(I) soportado sobre

sílice. Gysling et al. [42] determinan una energía de enlace de 308.6 eV en  $\text{LaRhO}_3$ . Furlani et al. [43] encuentran la oxidación de complejos de  $\text{Rh(I)}$  soportados en polímeros dando energías de enlace de 309.6 y 309.7 eV (referencia  $\text{C1s}$  285.0 eV), muy aproximada a las encontradas para los catalizadores objeto de estudio, una vez realizada la corrección de las dos distintas referencias utilizadas. A diferencia de estos autores, en  $\text{Rh}^+$  soportado en alúmina, van't Blik et al. [44] dan un valor de  $308.6 \pm 0.1$  eV (referencia  $\text{C1s}$  284.6 eV).

La señal  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  (figura III.3 (ii)) del catalizador  $\text{Rh } 1.7 \text{ Sn/WyAl}$  presenta cierta asimetría a baja energía de enlace, lo que indica la presencia de especies reducidas. La señal presenta un máximo centrado a 487.3 eV que se asigna a la presencia de especies oxidadas,  $\text{Sn II/IV}$ . Los mismos autores, Reyes y col. [40], han encontrado para el catalizador  $\text{Rh-Sn/SiO}_2$ , una energía de enlace del estaño reducido,  $\text{Sn}^0$  485.1 eV, y para el estaño oxidado,  $\text{Sn II/IV}$  aproximadamente a 487.0 eV. En su caso, el estaño está reducido alrededor de un 30%. Comparando los datos del presente estudio obtenidos, con los datos publicados por Reyes et al. [40], se puede decir que el Sn en la muestra de  $\text{Rh } 1.7 \text{ Sn /WyAl}$  está reducido aproximadamente 7%. Desafortunadamente, los estados de oxidado,  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ , no se pueden distinguir sólo con las señales fotoelectrónicas, habría que utilizar la señal Auger  $\text{Sn}_{\text{MNN}}$  y a través de un diagrama de Wagner se distinguirían los estados oxidados. También se podría resolver por espectroscopía Mössbauer [45].

Comparando los datos de los soportes  $\text{Wy La/Al (1/5)}$  y  $\text{Wy Ce/Al (1/5)}$ , y de las muestras  $\text{Rh } 1.7 \text{ Sn/Wy La/Al (1/5)}$  y  $\text{Rh } 1.7 \text{ Sn/Wy Ce/Al (1/5)}$ , presentados en la tabla III.5 y en las figuras III.4 y III.5, se observa que las señales  $\text{Si } 2p$ ,  $\text{O } 1s$ ,  $\text{La } 3d$  y  $\text{Ce } 3d$ , sufren pequeños cambios en la energía de enlace cuando se han incorporan  $\text{Rh}$  y  $\text{Rh } 1.7 \text{ Sn}$ , figura III.6. Quizás al incorporar las fases metálicas se tenga diferente entorno y ello implique desplazamiento de la energía, aunque también se puede tener en cuenta que se ha realizado el espectro con distinto ruido de fondo.

Rodríguez-Reinoso y col. advierten que la superficie del catalizador reducido siempre está afectada por relación atómica Sn/Pt [46].

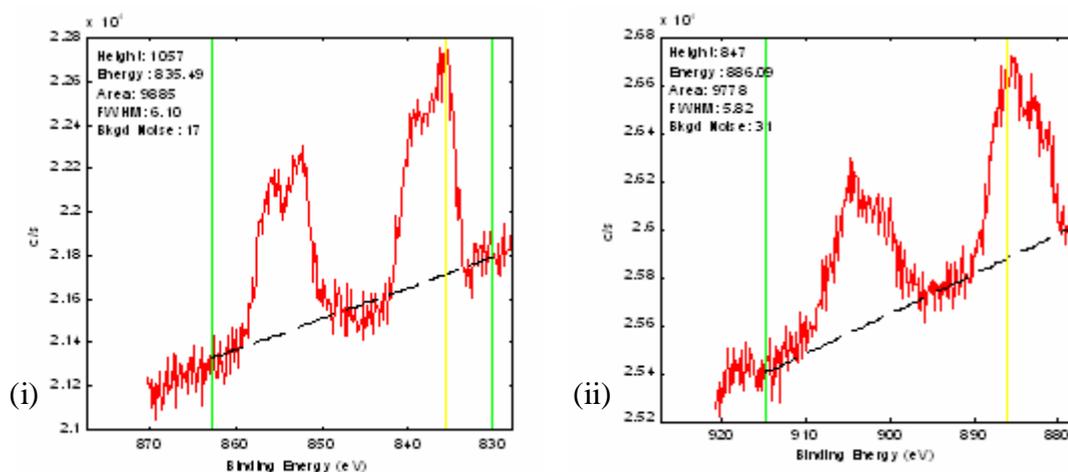


Figura III.4. Espectros de XPS de las fotoemisiones: (i) La 3d del soporte Wy La/Al (1/5) e (ii) Ce 3d del soporte Wy Ce/Al (1/5).

En la tabla III.5 se recogen los datos de la energía de enlace de las fotoemisiones Rh 3d y Sn 3d en los catalizadores Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5) y Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/5), figuras III.4 y III.5, que son similares a las encontradas para los catalizadores soportados sobre Wy Al por lo que el tener pilares mixtos de La/Al o Ce/Al no parece haber influido en el resultado de los espectros de XPS.

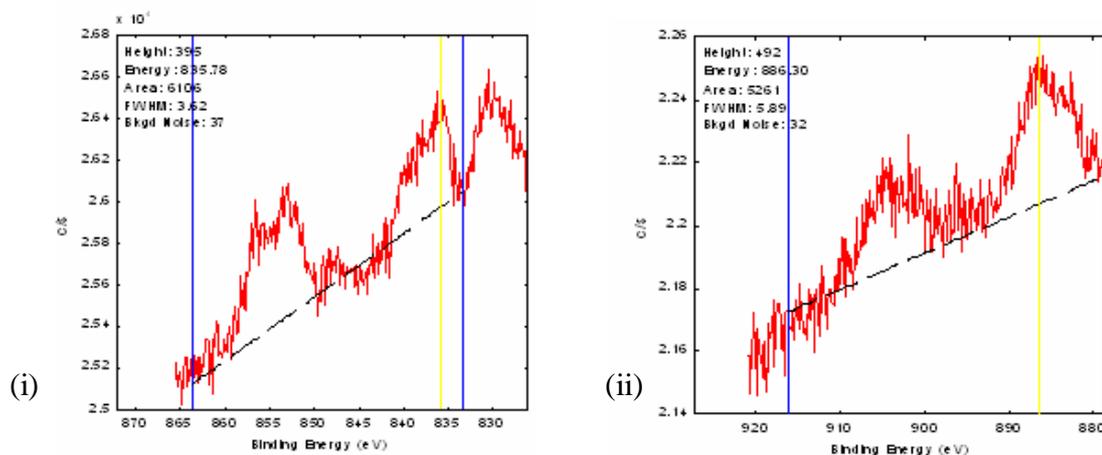


Figura III.5. Espectro de XPS de las fotoemisiones: (i) La 3d de la muestra Rh 1.7 Sn/Wy La/Al (1/5) e (ii) Ce 3d de la muestra Rh 1.7 Sn/Wy Ce/Al (1/5).

La proporción del estaño reducido estimada en ~ 10%, mediante deconvolución de la señal 3d es comparable con los datos de la bibliografía [46,47] para los catalizadores de Pt-Sn y de Rh-Sn soportado sobre SiO<sub>2</sub>.

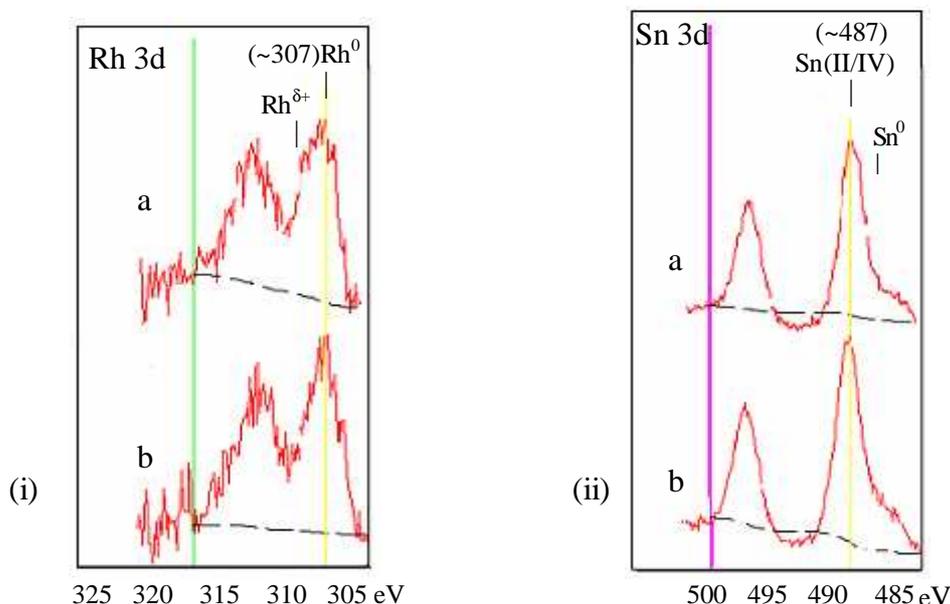


Figura III.6. Espectro de XPS de las fotoemisiones: (i) Rh 3d y (ii) Sn 3d de las muestras (a) Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5) y (b) Rh 1.7 Sn /Wy Ce/Al (1/5).

Muestra	Energía de enlace (eV)							
	Wy	Rh 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Si 2p	O 1s	Al 2p	La 3d	Ce 3d
Soporte Wy Al	V	-	-	102.4	531.8	74.41	-	-
	R							
Rh/ Wy Al	V	307.5	-	102.3	531.8	74.40	-	-
	R	308.0	-	102.9	532.3	74.94	-	-
Rh1.7 Sn/ Wy Al	V	307.7	486.8	102.3	531.7	74.40	-	-
	R	307.9	487.3	102.8	532.3	74.90	-	-
Soporte Wy La/Al (1/5)	V	-	-	102.8	531.9	74.40	835.5	-
	R							
Rh 1.7 Sn/ Wy La/Al (1/5)	V	307.4	487.0	102.5	531.7	74.30	835.8	-
	R							
Soporte Wy Ce/Al (1/5)	V	-	-	102.5	537.7	74.20	-	886.1
	R							
Rh 1.7 Sn/ Wy Ce/Al (1/5)	V	307.9	487.1	102.6	532.1	74.70	-	886.3
	R							

V- vacío, R – reducido a 500°C

Tabla III.5. Energías de enlace de los niveles electrónicos medidas por XPS para los diferentes elementos señalados en los soportes y catalizadores.

Los datos cuantitativos de XPS se recogen en la tabla III.6. La relación atómica de Sn/Rh, obtenidos por XPS representan la relación en la superficie del soporte y están en el rango de los datos encontradas en la bibliografía [40].

Muestra	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	La 3d o Ce 3d	Rh 3d	Sn 3d	Sn/Rh
Soporte: Wy Al	5.01	64.80	11.94	18.25				
Rh/ Wy Al	7.46	61.25	12.26	18.97		0.06		
Rh/ Wy Al R*	6.02	63.46	11.87	18.51		0.13		
Rh 1.7Sn/Wy Al R*	11.29	59.72	11.00	17.23		0.18	0.59	3.2
Rh 1.7Sn/ Wy Al	5.97	63.87	11.16	17.99		0.21	0.80	3.8
Soporte: Wy La/Al (1/5)	6.27	63.33	18.88	11.34	0.17			
Rh 1.7Sn /Wy La/Al (1/5)	7.12	63.16	13.15	15.62	0.10	0.10	0.35	3.5
Soporte: Wy Ce/Al (1/5)	5.79	64.52	17.18	12.37	0.14			
Rh 1.7Sn/Wy Ce/Al (1/5)	7.84	62.18	12.20	17.21	0.09	0.09	0.39	4.3

R\* – reducido a 500°C

Tabla III.6. Concentraciones atómicas detectadas por XPS y relación atómica Sn/Rh superficial.

### III.3. Caracterización de los precursores y catalizadores – MCM-41

#### III.3.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn

Los valores de contenido de Rh y de Sn calculados utilizando la curva de calibrado II.1.(a) se recogen en la tabla III.7. Del análisis de los resultados se observa que en los soportes MCM-41 sin estaño (sólo con 1% de Rh como carga teórica), hay una discreta pero mayor retención de metal sobre el soporte respecto al soporte de sílice, adsorbiéndose un poco más en el soporte MCM-41(2) de mayor superficie específica.

Para todos los soportes sílice o MCM-41 la adición de 1% Sn como promotor induce a una mayor incorporación de Rh, aumentando el % de Rh incorporado cuando se incrementa el contenido de estaño a 1.7%, llegando prácticamente a la incorporación teórica total del mismo. Esto se puede explicar por la posibilidad de soportarse el Rh sobre especies  $\text{SnO}_x$ , aumentando el % de Rh, al aumentar el % de Sn.

Precursor	Carga real de Rh	Sn/Rh
Rh / Sílice	0.43	-
Rh 1 Sn / Sílice	0.77	1.12
Rh 1.35 Sn / Sílice	0.87	1.34
Rh 1.7 Sn / Sílice	0.92	1.59
Rh 2.2 Sn / Sílice	0.97	1.96
Rh / MCM-41(1)	0.45	-
Rh 1 Sn / MCM-41(1)	0.77	1.01
Rh 1.7 Sn / MCM-41(1)	0.95	1.56
Rh / MCM-41(2)	0.47	-
Rh 1 Sn / MCM-41(2)	0.86	1.01
Rh 1.7 Sn / MCM-41(2)	0.97	1.53

Tabla III.7. Carga real de rodio incorporado y relación atómica de Sn/Rh.

### III.3.2. Temperatura de reducción del metal

Para conocer a qué temperatura se produce la reducción del Rh soportado en los materiales mesoporosos – MCM-41, se ha utilizado el mismo procedimiento que en apartado III.1.2 del mismo capítulo, y los resultados fueron similares a los obtenidos en otros soportes.

### III.3.3. Dispersión de la carga metálica de Rh

En la tabla III.8 se recogen los valores de dispersión, superficie y tamaño de partícula metálica. Los resultados obtenidos en la dispersión a distintas temperaturas de reducción, 300 y 500°C, muestran un aumento de la misma al aumentar la temperatura de reducción.

Cuando se incorpora Rh (sin promotor) sobre Sílice o MCM-41(2) la dispersión del Rh es muy superior en catalizadores soportados sobre el

material mesoporoso, que disponen de una mayor superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) que en el catalizador soportado sobre Sílice.

Catalizador	D (%)		S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		d (nm)		H <sub>2</sub> adsorb. ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )	
	300	500	300	500	300	500	300	500
Rh / Sílice		28		125		3.85		
Rh 1 Sn / Sílice		36		162		2.99		1.54
Rh 1.35 Sn / Sílice	39	46	173	205	2.79	2.36	1.10	1.32
Rh 1.7 Sn / Sílice		77		343		1.41		2.33
Rh 2.2 Sn / Sílice		13		57		8.46		0.39
Rh / MCM-41(1)								
Rh 1 Sn / MCM-41(1)		31		140		3.45		0.79
Rh 1.7 Sn / MCM-41(1)	45	80	200	355	2.42	1.36	1.39	2.47
Rh / MCM-41(2)	48	64	214	283	2.27	1.71	0.74	0.65
Rh 1 Sn / MCM-41(2)	24	52	107	231	4.52	2.09	0.68	1.46
Rh 1.7 Sn / MCM-41(2)		47		210		2.31		1.49

D - dispersión, S - superficie metálica, d - tamaño de partícula, H<sub>2</sub> - absorbido

Tabla III.8. Valores de quimisorción O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> para las muestras soportados sobre MCM-41.

Cuando se introduce el Sn (promotor) se observa que al ir aumentando la proporción de Sn va incrementándose la dispersión, pasando por un máximo, y disminuyendo bruscamente al ir incorporando mayor cantidad de Sn (2.2%) en el caso del soporte de sílice. Para los catalizadores soportados sobre Sílice y MCM-41(1) (una sola fuente de silicio), la máxima dispersión se alcanza cuando se tiene como promotor un 1.7% de Sn. Sin embargo, cuando el soporte es MCM-41(2) (dos fuentes de silicio) la dispersión disminuye suavemente con la adición de Sn.

Cuando disminuye la dispersión al aumentar el contenido de Sn viene a considerarse que la cantidad de Rh superficial expuesta disminuye por la presencia del Sn, por la migración de partículas de Rh, y recubrimiento de la superficie metálica por especies SnO<sub>x</sub>. Por otra parte hay que indicar que los datos de la dispersión hay que tomarlos con cautela pues quizás parte de hidrógeno fuera adsorbido por el estaño y se redujera parcialmente.

En cuanto a los valores de superficie metálica y tamaño de partícula son los calculados mediante las ecuaciones (3-3) y (3-4) indicadas en el apartado II.3.3.2 del presente capítulo.

### III.3.4. Acidez de los catalizadores

Para la determinación de la acidez se empleó el método de adsorción-desorción de piridina por pulsos mediante la espectroscopía IR, considerando que la acidez ha incrementado respecto de la del soporte.

### III.3.5. XPS de los catalizadores soportados sobre MCM-41

Las energías de enlace de los niveles Rh 3d y Sn 3d, para el soporte MCM-41 (2) y los catalizadores tratados en vacío y reducidos *in situ* (en H<sub>2</sub>, a 500°C, 1h), están recogidos en la tabla III.9. El fundamento del cálculo de las áreas es el mismo que el señalado en el apartado III.2.5.

Muestra	Energía de enlace (eV)			
	Rh 3d <sub>5/2</sub>	Sn 3d <sub>5/2</sub>	Si 2p	O 1s
MCM-41				
Soporte: MCM-41 (2)	V	-	103.6	533.0
	R			
Rh 1Sn/ MCM-41 (2)	V	309.0	487.3	104.0
	R	308.1	487.1	103.6
Rh 1.7 Sn/ MCM-41 (2)	V			
	R	307.4	486.8	103.4
Rh 1.7 Sn/ Sílice	V	307.3	486.5	103.1
	R			

V –vacío, R – reducido a 500°C

Tabla III.9. Energías de enlace de los niveles electrónicos medidas por XPS para los elementos señalados en el soporte y los catalizadores.

La figura III.7 muestra los espectros de las fotoemisiones Rh 3d (i) y Sn 3d (ii) de los catalizadores tratados en vacío y los reducidos. Se puede observar que en los catalizadores soportados sobre MCM-41(2) con diferentes porcentajes de Sn, 1.0 y 1.7%, hay especies de rodio (Rh<sup>0</sup> y Rh<sup>δ+</sup>), resultando las

señales de  $\text{Rh}^0$  más intensas en las muestras reducidas. Ésta reacción redox podría explicarse por la oxidación del estaño de  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  del precursor.

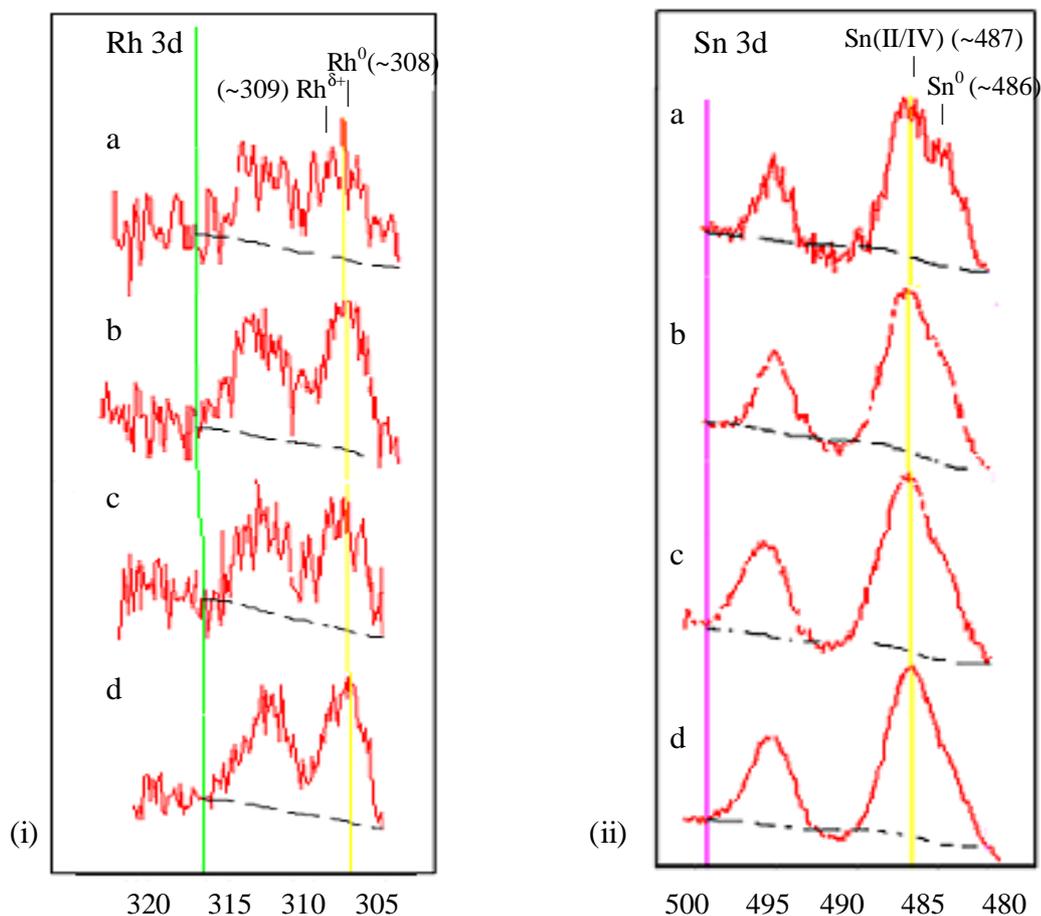


Figura III.7. Espectro de XPS de las fotoemisiones: (i) Rh 3d e (ii) Sn 3d de la muestra MCM-41 (2) (a: Rh 1Sn/MCM-41(2), vacío; b: Rh 1 Sn/MCM-41(2), reducido; c: Rh 1.7 Sn/MCM-41(2), reducido; d – Rh 1.7 Sn / Sílice, reducido).

La intensidad de los máximos para el Rh ( $\text{Rh}^0$ ,  $\text{Rh}^{\delta+}$ ) y Sn ( $\text{Sn}^0$ , Sn (II/IV)), que aparecen en los espectros de las energías de enlace del nivel  $3d_{5/2}$ , son algo más altos en el catalizador Rh 1 Sn/MCM-41 (2) que en el de Rh 1.7 Sn/ MCM-41 (2).

Los datos cuantitativos de la relación atómica superficial de Sn/Rh de los elementos reducidos, obtenidos por XPS se recogen en la tabla III.10. Al aumentar el % de Sn añadido, aumenta la relación Sn/Rh en el mismo rango de lo encontrado en la bibliografía [40]. Este comportamiento se podría

entender como una cobertura gradual del soporte por Sn y muestra los efectos electrónicos entre el Rh y el Sn.

Muestra	C 1s	O 1s	Si 2p	Rh 3d	Sn 3d	Sn/Rh
Soporte: MCM-41 (2)	2.72	65.94	31.34			
Rh 1 Sn MCM-41 (2)	6.00	64.90	28.89	0.05	0.17	3.4
Rh 1 Sn MCM-41 (2) R*	4.51	64.95	30.29	0.06	0.20	3.3
Rh 1.7Sn MCM-41 (2) R*	4.15	61.69	30.96	0.04	0.23	5.7
Rh 1.7Sn Sílice	3.09	65.26	31.31	0.05	0.29	5.8

R\* – reducido a 500°C

Tabla III.10. Concentraciones atómicas detectadas por XPS y relación atómica de Sn/Rh.

Resultados similares han sido encontrados por Reyes [40] con diferentes porcentajes de Rh-Sn para los catalizadores de Rh-Sn/SiO<sub>2</sub>, y también en las muestras de Wy discutidos anteriormente.

#### IV CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados del presente capítulo, en relación con la preparación y caracterización de catalizadores se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Tanto la arcilla de partida como las modificadas (materiales microporosos) y materiales mesoporosos MCM-41, han resultado soportes idóneos para la formación de catalizadores heterogéneos de Rh y de Rh promovido con Sn.
2. Las características de los materiales empleados como soportes, determinan la carga y dispersión metálica que se incorpora en el mismo. Así mismo, la presencia de Sn como promotor influye en la carga incorporada de Rh y en su dispersión metálica en todos los catalizadores empleados.

□ **Para la carga metálica:**

*En relación con los materiales microporosos:*

- Para los catalizadores de Rh, la mayor carga metálica se logra sobre los soportes BENPIL, ZEPAM, sobre la arcilla de partida Wy y Wy/Ce/Al (1/25), habiéndose incorporado prácticamente el 100% de Rh; sin embargo para el soporte de sílice de referencia el % alcanzado es inferior al 50%.
- La presencia de Sn como promotor inhibe la incorporación de la carga metálica de Rh que se incorpora a los soportes microporosos, influyendo de forma mucho más suave en los soportes derivados de la arcilla de Wy.

*En relación con los materiales mesoporosos:*

- Para los catalizadores de Rh los valores de carga metálica incorporada no alcanzan, para ambos soportes MCM-41, el 50% del teórico.

- El porcentaje de Sn, entre 1.0 y 1.7%, influye muy favorablemente en la carga metálica, obteniéndose generalmente, valores más altos de Rh incorporado (mayores del 95%), cuando la cantidad de Sn incorporado al soporte es mayor.

□ **Para la dispersión metálica:**

*En relación con los materiales microporosos:*

- Tanto para los catalizadores de Rh, como de Rh-Sn, las mayores dispersiones metálicas (a la temperatura de reducción de 500°C), se obtienen sobre los soportes de arcilla apilarada BENPIL y sobre los soportes con pilares mixtos de La/Al (1/25) y Ce/Al (1/25); sin embargo, para los soportes zeolíticos las dispersiones alcanzadas han resultado inferiores a las encontradas sobre arcillas apilaradas.

*En relación con los materiales mesoporosos:*

- Las dispersiones de carga metálica (a la temperatura de reducción de 500°C), obtenidas para ambos soportes, MCM-41 (1) y MCM-41 (2), han resultado altas y similares.
- Para los catalizadores con soporte mesoporoso, la dispersión varía al incrementar el % de Sn, no siguiendo una pauta de comportamiento regular para ambos soportes.

3. Mediante la adsorción de amoníaco y piridina se constata que la acidez de los soportes se incrementa al incorporar la fase metálica, habiendo resultado siempre muy superior la acidez de los catalizadores soportados sobre arcillas apilaradas.
4. Mediante XPS se comprueba que al reducir la fase metálica de Rh a 500°C, parte del promotor de Sn se reduce.

### BIBLIOGRAFÍA:

1. G. A. Somorjai, K. McCrea; *Appl. Catal. A: Gen.*, 222 (2001) 3.
2. J. Haggin; *Chem. Eng. News*, 3 (1990) 30.
3. G. C. Bond; "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications"; 2<sup>o</sup> Ed. Clarendon Press, Oxford, 1987.
4. D.L. Trimm; "Design of Industrial Catalyst"; Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 1980.
5. IUPAC; "Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis", (1985).
6. J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Martín, S. Mendioroz, J.A. Pajares, M.A. Folgado; "Preparation of Catalysts IV" Eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1987).
7. M. Komiyama; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (1985) 341.
8. S.Y. Lee, R. Aris; *Proc. Prep. Catalysts III*, Eds. G. Poncelet, P. Grange, P. Jacobs; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam-Oxford, New York, 1983.
9. J. Herrero, C. Blanco, M.A. Esteruelas, L.A. Oro; *Appl. Organomet. Chem.*, 4 (1990) 157.
10. Y. I. Yermakov, B. N. Kuznestov; *J. Mol. Catal.*, 9 (1980) 13.
11. J. A. Pajares, P. Reyes; *J. Mol. Catal.*, 11 (1981) 181.
12. V. Cortés, E. Martínez, F. Sapiña; *Actas SECAT'99*, Cádiz, (1999) 9.
13. J.T. Richardson; "Principles of catalysis development"; Plenum Press, New York, (1989).
14. J. Herrero, J. Fernández, J. Renedo, C. Lasa, C. Blanco, I. Benito; *Appl. Catal. A: Gen.*, 86 (1992) 37.
15. Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov; *J. Mol. Catal.*, 9 (1980) 13.
16. J. Herrero, C. Blanco, C. Prieto, H. Dexpert, F.J. Lahoz, J. García; *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 Suppl., 32 (1993) 484.
17. M. del C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J.L.G. Fierro; *Appl. Catal. A: Gen.*, 233 (2002) 183.
18. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedus, A. Tompos; *Appl. Catal. A: Gen.*, 229 (2002) 35.
19. J. A. Anderson, C. H. Rochester, Z. Wang; *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 139 (1999) 285.
20. J. S. Albero, A. S. Escribano, F. R. Reinoso, J.A. Anderson; *J. Catal.*, 223 (2004) 179.
21. A. Huidobro, A. S. Escribano, F. R. Reinoso; *J. Catal.*, 212 (2002) 94.
22. J. S. Albero, F. R. Reinoso, A. S. Escribano; *J. Catal.*, 210 (2002) 127.
23. G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 191 (2003) 75.
24. J.C. Menezes, M.F. Denaot, S. S. Peyrovi, J. Barbier; *Appl. Catal.*, 15 (1985) 353.
25. J.E. Benson, M. Boudart; *J. Catal.*, 4 (1965) 704.
26. K. Siegbahn; *Sci.*, 217 (1982) 111.

27. A. R. González – Elipe, G. Munuera; “Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopía de fotoelectrones (XPS/ESCA)”; Ed. Universidad de Sevilla, (1986).
28. R. Ruiz, C. Blanco, C. Pesquera, F. González; *Afinidad*, 62 (2005).
29. C. Mohra, H. Hofmeister, P. Claus; *J. Catal.*, 213 (2003) 86
30. A.M. Fuente, G. Pulgar, C. Pesquera, F. González, C. Blanco; *Appl Catal. A: Gen.* 208 (2001) 35.
31. S. Fuentes, F. Figueras; *J. Catal.*, 61(1980) 443.
32. J.R. Anderson; “Structure of metallic catalysts”; Academic Press, New York, (1975).
33. B. Coq, F. Figueras; *J. Mol. Catal.*, 40 (1987) 93.
34. C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González; *Appl. Organomet. Chem.* 16 (2002) 84.
35. S. Bernal, J. J. Calvino, G.A. Cifredo, J. M. Rodríguez-Izquierdo, V. Periichon, A. Laachir; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1992) 460.
36. S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, G. A. Cifredo, A. Jobacho, J.M. Pintado, J.M.Rodríguez-Izquierdo; *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4118.
37. S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. M. Gatica, J. A. Pérez-Omil, A. Laachir, V. Periichon; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 82 (1994) 507.
38. M. R. Ruiz; Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, (2000).
39. C. Defossé; “X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Characterization of Heterogeneous Catalysis”; Eds. F. Delannay, Marcel Dekker; Inc., New York, (1984) 225.
40. G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 191 (2003) 75.
41. J. Schwartz; *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 302.
42. H.J. Gysling, J.R.Monnier, G. Appl; *J.Catal.*, 103 (1987) 407.
43. C.Furlani, G. Mattogno, G. Polzonetti, G. Sgrana, G. Valentín; *J. Catal.*, 94 (1985) 335.
44. H. F. J. Van’t Blik, J.B.A.D van Zon, T. Huizinga, J.C. Vis, D.C. Koningsberger, R.Prins; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3139.
45. J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi; “Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials”; Ed. DecaGent Ltd. Szeged, Hungary, (1998).
46. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso; *Appl. Catal. A: Gen.*, 148 (1996) 63.
47. F. Coloma, A. Sepúlveda, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso; *Appl. Catal. A: Gen.*, 136(1996) 231.