

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (CSIC-UPV)**



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**



**INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA**

**Estudio de materiales zeolíticos como  
estructuras anfitrionas de nanopartículas.  
Aplicaciones catalíticas y medioambientales.**

**TESIS DOCTORAL**

**REALIZADA POR:**

**CRISTINA ALONSO ESCOBAR**

**DIRIGIDA POR:**

**PROF. FERNANDO REY GARCÍA**

**DRA. GEMMA GUILERA FERRÉ**

**VALENCIA, SEPTIEMBRE 2017**



## RESUMEN

En esta tesis doctoral se ha estudiado mediante la técnica espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) una serie de diferentes catalizadores metal-zeolita. Los estudios se han centrado en los procesos de activación de los materiales *in situ*, complementándolos con otras técnicas disponibles en el laboratorio, tales como microscopía electrónica (SEM y TEM) o espectroscopía UV-Vis entre otras. La técnica XAS ha permitido identificar la naturaleza de los centros catalíticos activos en las reacciones de interés, y principalmente las geometrías locales en torno a los metales activos incluyendo números de coordinación y distancias interatómicas, además de los estados de oxidación de los elementos de interés. Este conocimiento es un factor indispensable para entender cualquiera de los fenómenos catalíticos.

En concreto se han estudiado zeolitas Co y Cu-TNU-9 que muestran excelentes comportamientos catalíticos en la reducción catalítica selectiva de NO con propano (SCR-NO), permitiendo alcanzar altas conversiones de NO y selectividades a N<sub>2</sub>, así como la posibilidad de trabajar en un amplio rango de concentraciones de O<sub>2</sub>. El resultado más relevante, es que estos catalizadores basados en la zeolita TNU-9 presentan una estabilidad hidrotérmica muy superior a otros catalizadores con los que se ha comparado, especialmente aquella que ha sido intercambiada con iones Co. La espectroscopía XAS ha demostrado que es absolutamente necesaria la presencia de centros metálicos con diferentes valencias, estableciéndose que los centros activos están formados por pares redox metal reducido/metal oxidado. La formación de estos pares redox activos en la reacción de SCR de NO requiere un agente oxidante como el O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva, cuya misión principal es regenerar las especies oxidadas de Co y Cu.

También se han estudiado catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolita Sn-Beta que son muy activos y selectivos en las reacciones de hidrogenación selectiva de cinamaldehído y la aminación reductiva

de ciclohexanona en comparación con los mismos catalizadores de Pd y Pt soportados sobre Al-Beta y Si-Beta. La técnica XAS ha permitido comprobar la formación de nanopartículas metálicas de Pd o Pt que se alean con Sn proveniente de la zeolita durante el proceso de activación de los catalizadores Pt/Sn-Beta y Pd/Sn-Beta, así como la composición de la misma, realizándose todo este estudio en condiciones reales de activación.

Además, se ha estudiado mediante XAS la formación de nanopartículas metálicas de Ag durante la activación de zeolitas LTA de diferentes relaciones en Si/Al (1, 2 y 5) e intercambiadas con cationes de  $Ag^+$ . La naturaleza de las especies de plata generadas durante el proceso de activación térmica varía en función de la relación Si/Al de la estructura; así, las muestras de relación Si/Al: 2 y 5 presentan partículas metálicas de tamaño nanométrico, mientras que en la zeolita LTA de relación Si/Al: 1 se forman clústeres catiónicos  $(Ag_n)^{m+}$  de tamaño subnanométrico. Este tipo de materiales han demostrado excelentes propiedades biocidas.

Esta tesis se completa con un *anexo* correspondiente al estudio de la influencia del soporte en la naturaleza de las especies metálicas de Co activas en la formación de nanotubos de carbono monocapa (SWNT) sobre catalizadores de Co-Mo soportados mediante espectroscopía de absorción de rayos X.

## RESUM

En esta tesi doctoral s'ha estudiat per mitjà de la tècnica d'espectroscòpia d'absorció de rajos X (XAS) una sèrie de diferents catalitzadors metall-zeolita. Els estudis s'han centrat en els processos d'activació dels materials *in situ*, complementant-los amb altres tècniques disponibles en el laboratori, com ara microscòpia electrònica (SEM i TEM) o espectroscòpia UV-Vis entre altres. La tècnica XAS ha permès identificar la naturalesa dels centres catalítics



actius en les reaccions d'interés, i principalment les geometries locals entorn dels metalls actius, incloent números de coordinació i distàncies interatòmiques, a més dels estats d'oxidació dels elements d'interés. Este coneixement és un factor indispensable per a entendre qualsevol dels fenòmens catalítics.

En concret s'han estudiat zeolites Co i Cu-TNU-9 que mostren excel·lents comportaments catalítics en la reducció catalítica selectiva de NO amb propà (SCR-NO), permetent aconseguir altes conversions de NO i selectivitats a N<sub>2</sub>, així com la possibilitat de treballar en un ampli rang de concentracions d'O<sub>2</sub>. El resultat més rellevant, és que estos catalitzadors basats en la zeolita TNU-9 presenten una estabilitat hidrotermal molt superior a altres catalitzadors amb què s'ha comparat, especialment aquella que ha sigut intercanviada amb ions Co. L'espectroscòpia d'absorció de rajos X ha demostrat que és absolutament necessària la presència de centres metàl·lics amb diferents valències, establint-se que els centres actius estan formats per parelles redox metall reduït/metall oxidat. La formació d'estes parelles redox actives en la reacció de SCR de NO requereix un agent oxidant com l'O<sub>2</sub> en la mescla reactiva, la missió principal de la qual és regenerar les espècies oxidades de Co i Cu.

També s'han estudiat catalitzadors de Pd i Pt suportats sobre zeolita Sn-Beta que són molt actius i selectius en les reaccions d'hidrogenació selectiva de cinamaldehid i l'aminació reductiva de ciclohexanona en comparació amb els mateixos catalitzadors de Pd i Pt suportats sobre Al-Beta i Si-Beta. La tècnica XAS ha permès comprovar la formació de nanopartícules metàl·liques de Pd o Pt que s'alien amb Sn provinent de la zeolita durant el procés d'activació dels catalitzadors Pt/Sn-Beta i Pd/Sn-Beta, així com la composició de la mateixa, realitzant-se tot este estudi en condicions reals d'activació.

A més, s'ha estudiat per mitjà de XAS la formació de nanopartícules metàl·liques d'Ag durant l'activació de zeolites LTA de diferents

relacions en Si/Al (1, 2 i 5) i intercanviades amb cations d'Ag<sup>+</sup>. La naturalesa de les espècies de plata generades durant el procés d'activació tèrmica varia en funció de la relació Si/Al de l'estructura; així, les mostres de relació Si/Al: 2 i 5 presenten partícules metàl·liques de mida nanomètrica, mentre que en la zeolita LTA de relació Si/Al: 1 es formen clústers catiònics (Ag<sub>n</sub>)<sup>m+</sup> de grandària subnanomètrica. Este tipus de materials han demostrat excel·lents propietats biocides.

Esta tesi es completa amb un annex corresponent a l'estudi de la influència del suport en la naturalesa de les espècies metàl·liques de Co actives en la formació de nanotubs de carboni monocapa (SWNT) sobre catalitzadors de Co-Mo suportats per mitjà d'espectroscòpia d'absorció de rajos X.

## **SUMMARY**

In this thesis, a series of different metal-zeolite catalysts has been studied using X-ray absorption spectroscopy (XAS). The studies have focused on the *in situ* activation processes of the materials, complemented with other available techniques in the laboratory, such as electron microscopy (SEM and TEM) or UV-Vis spectroscopy among others. The XAS technique has allowed the identification of the nature of the active catalytic centers in the desired reactions, and mainly the local geometries around the active metals including coordination numbers and interatomic distances, besides the oxidation states of the elements of interest. This knowledge is a key factor to understand any of the catalytic phenomena.

In particular, Co and Cu-TNU-9 zeolites have been studied by this technique. These catalysts show superb catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO with propane (NO-SCR), allowing high conversion of NO and selectivities to N<sub>2</sub>, as well as the possibility of working under a wide range of concentrations of O<sub>2</sub>. The most

relevant result of these catalysts based on TNU-9 zeolite is their higher hydrothermal stability under reaction conditions compared with other catalysts, especially Co-TNU-9. X ray absorption spectroscopy has doubtlessly shown the required presence of metal centers with different valences, pointing to the redox pairs reduced/oxidized metal as active centers. The formation of these active redox pairs in the NO SCR reaction requires an oxidizing agent such as O<sub>2</sub> in the reaction mixture to regenerate the oxidized species of Co and Cu.

Pd and Pt catalysts supported on Sn-Beta zeolite have also been studied. These catalysts are greatly active and selective for the selective hydrogenation reactions of cinnamaldehyde and reductive amination of cyclohexanone, compared to the same Pd and Pt catalysts supported on Al-Beta And Si-Beta. XAS technique has identified the formation and composition of metallic nanoparticles of Pd or Pt alloyed with Sn atoms from the zeolite during the activation of the catalysts Pt/Sn-Beta and Pd/Sn-Beta under real conditions.

In addition, metal nanoparticles formation during the activation of LTA zeolites of different Si / Al ratios (1, 2 and 5) exchanged with Ag<sup>+</sup> cations has been studied by XAS. The nature of the silver species generated during the thermal activation process varies depending on the Si/Al ratio of the structure. Thus, Si/Al: 2 and 5 ratio samples present metallic particles of nanometric size, whereas cationic clusters (Ag<sub>n</sub>)<sup>m+</sup> of subnanometric size are formed in the Si/Al: 1 ratio LTA zeolite. These types of materials have demonstrated excellent biocidal properties.

This thesis is completed with an annex about the influence of the support on the nature of Co metal species actives for the formation of monolayer carbon nanotubes (SWNT) on Co-Mo supported catalysts studied by X-ray absorption spectroscopy .



*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,*

*la electricidad y la energía atómica:*

*la voluntad*



*A. Einstein*



# ÍNDICE

<b>Prólogo.....</b>	<b>i</b>
<b>Acrónimos.....</b>	<b>vii</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1. Breve introducción a la catálisis y a la química sostenible.....	2
1.2. La catálisis heterogénea y sus materiales.....	7
1.3. Zeolitas.....	9
1.3.1. Zeolitas intercambiadas con metales.....	11
1.4. Técnicas avanzadas de sincrotrón.....	14
1.5. Contexto de la tesis.....	22
1.6. Bibliografía.....	25
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>34</b>
3.1. Técnicas de caracterización de laboratorio.....	35
3.1.1. Análisis elemental (EA).....	35
3.1.2. Espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	35
3.1.3. Difracción de rayos X (XRD).....	36
3.1.4. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> .....	37
3.1.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	39
3.1.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	40
3.1.7. Técnicas de microscopía electrónica.....	41
3.1.7.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	41
3.1.7.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	42

3.2.	Técnicas de sincrotrón: espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).....	43
3.2.1.	Fenómeno de absorción fotoeléctrica.....	44
3.2.2.	Fundamentos de XAS.....	46
	3.2.2.1. Reglas de selección.....	46
	3.2.2.2. Regiones del espectro.....	47
3.2.3.	Experimento XAS.....	51
3.2.4.	Limitaciones de la técnica.....	52
3.2.5.	Metodología de análisis.....	54
	3.2.5.1. Normalización de los espectros.....	54
	3.2.5.2. Análisis región XANES.....	55
	3.2.5.3. Análisis región EXAFS.....	57
3.3.	Bibliografía.....	59

**CAPÍTULO 4. INFRAESTRUCTURAS SINCROTRON PARA LAS MEDIDAS XAS *IN SITU*..... 61**

4.1.	Líneas XAS de luz sincrotrón.....	62
4.2.	Celdas de reacción.....	65
4.2.1.	Introducción.....	65
4.2.2.	Celda de reacción multipropósito.....	67
	4.2.2.1. Cabeza.....	71
	4.2.2.2. Cuerpo.....	73
4.2.3.	Unidad de control.....	75
	4.2.3.1. Circuito neumático.....	76
	4.2.3.2. Control de presión.....	79
	4.2.3.3. Circuito de refrigeración y anticondensación.....	79
	4.2.3.4. Control de temperatura.....	80
4.2.4.	Software.....	80
4.3.	Bibliografía.....	82



<b>CAPÍTULO 5. CATALIZADORES Co Y Cu-TNU-9.....</b>	<b>85</b>
5.1. Introducción.....	86
5.1.1. Medidas de corrección del NO <sub>x</sub> .....	92
5.1.1.1. Medidas secundarias.....	93
5.2. Objetivo del estudio.....	99
5.3. Experimental.....	100
5.3.1. Preparación de los catalizadores.....	100
5.3.1.1. Síntesis de los soportes zeolíticos.....	100
5.3.1.2. Incorporación del metal.....	102
5.3.2. Medidas catalíticas.....	102
5.3.3. Caracterización de los catalizadores.....	103
5.3.3.1. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)..	103
5.4. Resultados y discusión.....	105
5.4.1. Análisis físico-químico, textural y estructural de los catalizadores.....	105
5.4.2. Catalizadores de Co-zeolitas.....	108
5.4.2.1. Influencia de la temperatura.....	110
5.4.2.2. Influencia de la concentración de oxígeno.....	119
5.4.2.3. Influencia de la presencia de agua en la corriente de alimentación.....	120
5.4.3. Catalizadores de Cu-zeolitas.....	122
5.4.3.1. Influencia de la temperatura.....	124
5.4.3.2. Influencia de la concentración de oxígeno.....	127
5.4.3.3. Influencia de la presencia de agua en la corriente de alimentación.....	132
5.5. Discusión comparativa.....	134
5.5.1. Influencia del agua en el medio de reacción.....	138
5.6. Conclusiones.....	139
5.7. Bibliografía.....	141

<b>CAPÍTULO 6. CATALIZADORES Pd Y Pt/Sn-BETA.....</b>	<b>148</b>
6.1. Introducción.....	149
6.1.1. Paladio y Platino: dos metales nobles escasos pero extensamente utilizados.....	149
6.1.2. Reacciones de hidrogenación selectiva.....	152
6.1.2.1. Hidrogenación selectiva de cinamaldehído.....	156
6.1.2.2. Aminación reductiva de cetonas.....	157
6.2. Objetivo.....	159
6.3. Experimental.....	160
6.3.1. Preparación de los catalizadores.....	160
6.3.1.1. Síntesis de las zeolitas Al-Beta y Si-Beta.....	160
6.3.1.2. Síntesis de la zeolita Sn-Beta.....	161
6.3.1.3. Incorporación de Pd y Pt a las zeolitas.....	162
6.3.2. Medidas catalíticas.....	162
6.3.3. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) <i>in situ</i> ...	164
6.4. Resultados.....	169
6.4.1. Caracterización físico-química, textural y estructural....	169
6.4.2. Resultados catalíticos.....	178
6.4.3. Resultados espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).....	184
6.4.3.1. Catalizadores de Pd-zeolita Beta.....	184
6.4.3.2. Catalizadores de Pt-zeolita Beta.....	199
6.5. Discusión de resultados.....	214
6.6. Conclusiones.....	220
6.7. Bibliografía.....	222
 <b>CAPÍTULO 7. ZEOLITA Ag-LTA.....</b>	 <b>229</b>
7.1. Introducción.....	230
7.1.1. Breve historia de la plata.....	230

7.1.2.	Plata con aplicaciones biocidas.....	236
7.2.	Objetivos.....	238
7.3.	Experimental.....	240
7.3.1.	Preparación de los catalizadores.....	240
7.3.2.	Caracterización de los catalizadores.....	241
	7.3.2.1. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) <i>in situ</i> .....	241
7.4.	Resultados.....	244
7.4.1	Difracción de rayos X (XRD).....	244
7.4.2	Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> .....	247
7.4.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microanálisis (FESEM-EDX).....	249
7.4.4	Espectroscopía UV-Vis (UV-Vis).....	257
7.4.5.	Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) <i>in-situ</i> ...	260
	7.4.5.1. Tratamiento térmico en atmósfera inerte.....	263
	7.4.5.2. Influencia del tipo de atmósfera en las estructuras metálicas formadas.....	274
7.5.	Discusión de resultados.....	276
7.6.	Conclusiones.....	282
7.7.	Bibliografía.....	284
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>288</b>
	<b>ANEXO.....</b>	<b>290</b>



## **PRÓLOGO**

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) ha hecho grandes aportaciones en campos del conocimiento tan dispares como la ciencia de materiales, el arte, la ciencia de la tierra y la medicina, entre otros. Algunos ejemplos de interés en distintos aspectos del conocimiento en los que se ha aplicado esta técnica son:

- i. En 1965 Gordon E. Moore, cofundador de Intel, afirmó que la tecnología tenía futuro, que el número de transistores por unidad de superficie en circuitos integrados se duplicaba cada año y que la tendencia continuaría durante las siguientes dos décadas. En 1975 remodificó su propia ley al corroborar que el ritmo bajaría, y que la capacidad de integración no se duplicaría cada 12 meses sino cada 24 meses aproximadamente. Esta progresión de crecimiento exponencial es lo que se denomina ley de Moore y se ha convertido en la regla de oro de la industria electrónica. Sin embargo, en 2007 el propio Moore determinó una fecha de caducidad: «Mi ley dejará de cumplirse dentro de 10 o 15 años» pero una nueva tecnología vendrá a suplir a la actual. Por tanto, el desarrollo de la tecnología aplicada a la electrónica ha sufrido un crecimiento desmesurado en los últimos años. Los consumidores del siglo XXI siguiendo la ley del famoso Moore, demandan ordenadores con mejores prestaciones y más rápidos haciéndose necesaria la utilización de dispositivos electrónicos muy pequeños para la alimentación de los procesadores. La mayoría de estos dispositivos electrónicos están fabricados con una base de silicio cristalina ultra pura alterada con cantidades ínfimas de impurezas de metales conocidas comúnmente como dopantes, que en su forma aislada modifican las propiedades eléctricas del silicio. A medida que el dispositivo se hace más pequeño, la concentración del dopante aumenta de forma que su existencia como átomo aislado en la estructura es cada vez más difícil, apareciendo clústeres de dopantes eléctricamente inactivos e

ineficaces para desarrollar el cometido por el cual son incorporados. Así pues, el estudio de la estructura del clúster de dopante a escala atómica es de extraordinario interés tecnológico y se ha conseguido usando la espectroscopía de absorción de rayos X, permitiendo identificar las condiciones de fabricación óptimas para minimizar la formación y concentración de éstos en la matriz del silicio. Estos resultados son muy relevantes no sólo por su valor científico, sino por su importancia tecnológica en el desarrollo de nuevos y potentes procesadores de ordenadores [1-3].

- ii. En el año 2011 usando esta técnica espectroscópica no destructiva como eje principal de estudio, un grupo internacional de científicos pudo elucidar el complejo mecanismo de degradación del característico amarillo brillante sufrido por algunas de las obras de Vincent Van Gogh y de sus contemporáneos. Observaron que el oscurecimiento de la capa externa de la pintura estaba ligada a una reducción del cromo presente en el pigmento amarillo de Cr(VI) a Cr(III) y que, además, la mayor proporción de cromo en estado reducido se encontraba asociado a la presencia de Ba y S contenidos en los pigmentos negros de estas pinturas. De esta forma, la técnica pictórica usada por Van Gogh consistente en la mezcla de los pigmentos negros conteniendo Ba y S con el pigmento amarillo brillante con Cr y en presencia de radiación UV-Vis sería el causante de la pérdida de este último color en favor de un marrón apagado. Estos resultados permitirán la búsqueda de soluciones de conservación apropiadas evitando así la pérdida de los característicos colores amarillo brillante de las obras de este famoso pintor del siglo XIX y de otros contemporáneos de la época que utilizaron pigmentos de similar composición [4, 5].

- iii. El selenio es un suplemento dietético muy extendido con reconocidas propiedades anti-cancerígenas [6, 7]. La determinación *in vivo* de la especiación de este metal es crucial para entender su actividad biológica en la lucha contra el cáncer. Las técnicas de laboratorio tradicionalmente usadas para el análisis del selenio combinan métodos de separación y detección que pueden alterar la especiación de este metal durante la exhaustiva preparación de la muestra. Es por ello que técnicas como la espectroscopía de absorción de rayos X ofrecen una alternativa apropiada para el análisis de las especies de metales presentes en un muestra, dada la escasa manipulación de ésta previa a su medición. Weekley *et al.* [8] usando esta técnica combinada con la microscopía de fluorescencia de rayos X (XFM) identificaron las especies generadas y la distribución de éstas cuando diferentes suplementos de selenio (Semet, MeSeCys y selenito) fueron probados en células sanas, esclareciendo además los posibles mecanismos de actuación de dichas especies en las células.
- iv. El bajo límite de detección unido a la elevada penetración de los rayos X en la materia hacen de la espectroscopía de absorción de rayos X una técnica idónea para medir la estructura de sistemas en condiciones extremas de temperatura y presión como las existentes, por ejemplo, en el interior de la corteza terrestre. Para poder entender y modelizar el transporte y deposición de los metales bajo condiciones apropiadas para la formación de depósitos minerales, es necesario conocer la naturaleza y propiedades termodinámicas de los complejos metálicos acuosos predominantes en el rango de presiones, temperaturas y composiciones de fluido característicos de este tipo de sistemas [9]. Brugger *et al.* en varios trabajos estudian entre otros metales Cu, Te y As usando XAS *in situ* en condiciones extremas de presión y temperatura, pudiendo identificar diferentes estructuras de estos metales en el seno del líquido [10-13]. Esta información es de gran interés para la búsqueda de nuevas zonas de minería así como para la mejora de la extracción de los materiales.

- v. El desarrollo de las técnicas de caracterización *in situ* y la introducción de los estudios en condiciones operando ha tenido un gran impacto en la investigación y desarrollo de la catálisis heterogénea. Entre estas técnicas, la espectroscopía de absorción de rayos X permite la caracterización de las fases activas de catalizadores soportados sobre óxidos y zeolitas en condiciones de reacción. Se obtiene información acerca del estado de oxidación, tamaño y forma de los sistemas metálicos y su posición relativa respecto del soporte así como la posibilidad de seguir las transformaciones estructurales dinámicas de los sistemas en las reacciones de interés. La comprensión y la mejora del comportamiento de los catalizadores de metales nobles soportados para una amplia variedad de procesos de gran interés medioambiental y económico es uno de los objetivos de la investigación en catálisis.
  
- vi. La presencia de cobalto metálico es un requisito para la actividad catalítica de los catalizadores de cobalto soportado, materiales ampliamente utilizados en la síntesis de Fischer Tropsch de gran importancia en la industria química para la producción de hidrocarburos líquidos. Mediante la espectroscopía de absorción de rayos X se ha comprobado la presencia de cobalto metálico soportado sobre nanofibras de carbono tras la activación del catalizador *in situ*, independientemente del tamaño de la nanopartícula metálica en el rango 2.6-27 nm, así como la redispersión de las nanopartículas metálicas durante la reacción de síntesis [14].
  
- vii. La eliminación de gases tóxicos como CO y NO sin la formación de otros como N<sub>2</sub>O, es de particular importancia en las emisiones de los motores de gasolina y diésel. Combinando las técnicas de caracterización EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), espectroscopía vibracional (IR) y espectroscopía de masas (MS) con alta resolución temporal en un sólo experimento *in situ*, se ha podido cuantificar el rendimiento de eliminación de CO -y subsecuentemente



NO- así como los cambios de tamaño y forma de las nanopartículas de paladio durante los ciclos CO/NO. Gracias a este estudio, se ha propuesto un mecanismo de redispersión no oxidativa del metal noble durante la reacción de eliminación, con un aumento del área metálica superficial, sugiriendo un modelo que relaciona las propiedades estructurales de los catalizadores de paladio soportado con su actividad catalítica [15].

Con estos ejemplos se pretende demostrar la indiscutible versatilidad y aplicabilidad de la espectroscopía de absorción de rayos X. Esta técnica está disponible en prácticamente todas las instalaciones de sincrotrón y permite conocer el estado electrónico y estructural del átomo de estudio, pudiendo aplicarse en un amplio rango de elementos de la tabla periódica desde un núcleo tan ligero como el Al hasta átomos tan pesados como el Yb. Por sus múltiples ventajas, algunas ya citadas en este prólogo y otras que se expondrán en la introducción, es cada vez más habitual que la Ciencia utilice esta herramienta como complemento de otras técnicas de laboratorio o de sincrotrón, como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido o transmisión las cuales nos aportan información estructural, morfológica y textural del material de estudio, etc.

Esta tesis se ha realizado en el Instituto de Tecnología Química de Valencia, especialista en el diseño de nuevos y eficaces materiales para catálisis, en colaboración con el sincrotrón español ALBA-Cells en Barcelona. El eje común en torno al cual gira este trabajo es la técnica espectroscópica de absorción de rayos X empleada para caracterizar *in situ* cada uno de los sistemas de estudio, consistentes en estructuras zeolíticas intercambiadas con metales de transición, medidos en diferentes sincrotrones europeos: Soleil y ESRF (Francia), SLS (Suiza), ELETTRA (Italia) y ALBA (España). Las aplicaciones de estos sistemas catalíticos son tan diversas como la pluralidad de campos de trabajo de la propia técnica.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. Erbil, W. Weber, G. S. Cargill 3rd, R. F. Boehme. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1986, 34 (2), 1392-1394.
2. J. L. Allain, J. R. Regnard, A. Bourret, A. Parisini, A. Armigliato, G. Tourillon, S. Pizzini. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1992, 46 (15), 9434-9445.
3. F. d'Acapito, C. Maurizio, M. Malvestuto. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 114-115, 386-389.
4. L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Verbeeck, M. Cotte. *Analytical chemistry*, 2011, 83 (4), 1214-1223.
5. L. Monico, G. Van der Snickt, K. Janssens, W. De Nolf, C. Miliani, J. Dik, M. Cotte. *Analytical chemistry*, 2011, 83 (4), 1224-1231.
6. L.C. Clark, C.G.F. Jrombs, B. W. Turnbull, E. H. Slate, D. K. Chalker, J. Chow, J. R. Taylor. *JAMA*, 1996, 276, 1957-1963.
7. M. P. Rayman. *Lancet*, 2012, 379, 1256-1268.
8. C. M. Weekley, J. B. Aitken, L. Finney, S. Vogt, P. K. Witting, H. H. Harris. *Nutrients*, 2013, 5 (5), 1734-1756.
9. J. Brugger, A. Pring, F. Reith, C. Ryan, B. Etschmann, B. O'Neill, W. Liu. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79, 151-161.
10. B. E. Etschmann, W. Liu, D. Testemale, H. Muller, N.A. Rae, O. Proux, J. Brugger. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74, 4723-4739.
11. P. V. Grundler, J. Brugger, B. E. Etschmann, W. Liu, P. G. Spry, Y. Tian, A. Pring. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120, 298-325.
12. Y. Mei, D. M. Sherman, W. Liu, B. Etschmann, D. Testemale, J. Brugger. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 150, 265-284.
13. J. James-Smith, J. Cauzid, D. Testemale, W. Liu, J. L. Hazemann, O. Proux. *American mineralogist*, 2010, 95 (7), 921-932.
14. G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, K. P. de Jong. *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128, 3956-3964.
15. M. A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-García. *Nature Materials*, 2007, 6, 528-532.

## **LISTA DE ACRÓNIMOS**

*TPR*: Reducción a temperatura programada (Temperature Programmed Reduction)

*ICP-AES*: Espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy)

*AE*: Análisis elemental

*XRD*: Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)

*UV-Vis*: Espectroscopía de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis Spectroscopy)

*IR*: Espectroscopía de radiación infrarroja o vibracional (IR Spectroscopy)

*TEM*: Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)

*SEM*: Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)

*EDXS o EDX*: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva o microanálisis (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

*XAS*: Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

*EXAFS*: Absorción de rayos X extendida de estructura fina (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

*XANES*: Absorción de rayos X cercana al borde (X Ray Absorption Near Edge Spectroscopy)

$E_0$ : Energía del borde de absorción (Energy Threshold)

*FT*: Transformada de Fourier

*O<sub>h</sub>*: Coordinación o entorno octaédrico

*T<sub>d</sub>*: Coordinación o entorno tetraédrico

*LC*: Combinaciones lineales ( Linear Combination)

*R*: distancia interatómica

*CN* o *N*: Número de coordinación

*DW*: Factor de desorden térmico y estático o Debye Waller

*SCR*: Reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic reduction)

*COV*: Compuesto orgánico volátil

*COV<sub>nm</sub>*: Compuesto orgánico volátil no metánico

*HC*: Hidrocarburos

*HCAL*: Hidrocinamaldehído

*COL*: Cinamil alcohol

*HCOL*: Hidrocinamil alcohol

*TON*: Turnover number

*SWNT*: Nanotubos de carbono monocapa (SingleWall Nanotubes)

*MWNT*: Nanotubos de carbono multicapa (MultiWall Nanotubes)

*CCVD*: Deposición química catalítica de vapor (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

## **Capítulo 1**

# **Introducción**



## 1.1. BREVE INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS Y A LA QUÍMICA SOSTENIBLE

En las últimas décadas, la responsabilidad en materia de medio ambiente ha tomado mucho protagonismo con problemas tan relevantes a nivel mundial como el calentamiento global, la escasez de recursos o la elevada producción de residuos. Esto es el resultado de una concienciación medioambiental iniciada entre la sociedad y los científicos en los años 60 y que ha ido creciendo hasta nuestros días, consiguiendo acuerdos internacionales tan importantes como el Protocolo de Kyoto sobre el cambio climático o generando nuevas filosofías de producción como la química sostenible o química verde. Este nuevo concepto de química basado en el *diseño de productos químicos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas [1]* se ha convertido en un campo científico legítimo a nivel internacional. Uno de los doce principios sobre los que se asienta esta química verde es el uso de la catálisis [2] considerada una rama de la ciencia disponible en la sociedad actual y que es empleada para la producción eficiente, selectiva y respetuosa con el medio ambiente. Es decir, la tendencia actual en los procesos de producción de todo tipo de productos pasa por la utilización de menos recursos y energía, generando la mínima cantidad de residuos posibles, donde la catálisis juega un papel crucial.

Sin embargo, la catálisis ha sido empleada desde la Antigüedad y durante siglos desde el desconocimiento, con el único fin de facilitar la vida al ser humano. La reacción catalítica más antigua, según el análisis de textos antiguos, es la fermentación enzimática de la uva para la producción de vino que data del quinto milenio a.C. Una práctica tan comúnmente empleada como la manufactura de jabón a partir de la hidrólisis de grasas animales supone otro buen ejemplo de catálisis ya utilizada en tiempos inmemoriales usando el óxido de potasio contenido de forma natural en las cenizas de la madera como catalizador heterogéneo [3]. Durante la Edad Media, la naturaleza de los fenómenos continúa siendo un enigma y se atribuye la autoría a algún tipo de magia o poderes sobrenaturales que

sólo un selecto grupo posee. Éstos observaron que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla, hacía posible la obtención de productos útiles para el hombre: de las experiencias catalíticas de la época se obtuvo por ejemplo, el ácido sulfúrico. Nació de esta manera la alquimia, en un intento de encontrar una sustancia que cambiara los metales comunes como el plomo y el hierro en el metal más valioso hasta entonces conocido, el oro. Pasaron siglos en esta búsqueda en los que sólo se consiguió transformar el hierro en sulfuro de hierro (pirita), conocido como el "oro de los tontos" por el brillo y color similar al oro puro. El desconocimiento de los principios básicos de la química clásica impidió a los alquimistas saber que intentaban llevar a cabo un proceso imposible de realizar.

No fue hasta principios del siglo XIX cuando hubo una racionalización de los hechos en los que se involucran procesos catalíticos y en 1836 Berzelius acuñó el término de catálisis en un intento de agrupar todas estas experiencias observadas hasta la fecha, atribuidas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares. Su descripción del fenómeno fue la siguiente: *"Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas[...]* Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, por el contrario es una nueva manifestación de esa afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. Yo la llamaré **fuerza catalítica** y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza **catálisis**, de manera similar que a la descomposición de sustancias por la afinidad se le llama *ánálisis*. El catalizador es por tanto un material que se añade a la



reacción para aumentar su velocidad (fuerza catalítica) sin que se consuma o produzca durante el proceso. De forma similar a la piedra filosofal que fue el sueño de los alquimistas, los catalizadores no pueden transmutar los metales en oro; sin embargo, son capaces de generar productos valiosos a partir de materia prima de poco valor [3].

En el siglo XX, la catálisis experimenta un gran desarrollo en el mundo de la industria química de forma paralela al desarrollo del mundo occidental.

*1915.* Empieza la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco descubierto por Haber, el cual es catalizado por el hierro.

*1920.* Aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

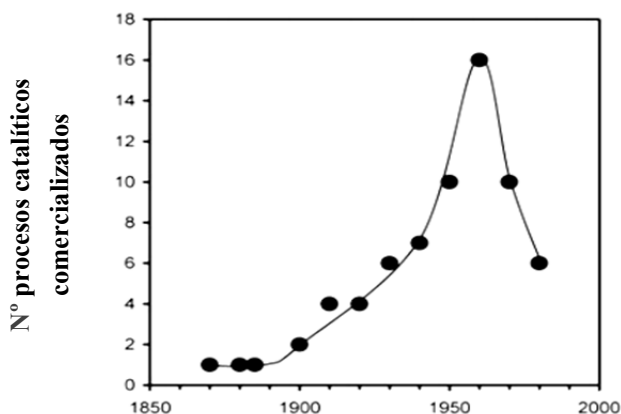
*1939-1940.* Con la II Guerra Mundial se empezó una explotación masiva de los recursos petroleros.

El crecimiento de la industria petrolera ha estado fundamentalmente ligado al desarrollo del catalizador de craqueo [4]. Este proceso produce la ruptura de las moléculas más pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso principal en combustibles líquidos (gasolina, nafta y diésel). El aumento de la demanda energética y la escasez de reservas de petróleo para el futuro ha promovido un vertiginoso desarrollo y mejora tecnológica de los procesos asociados que aumentan el rendimiento a combustibles con mejoradas propiedades a partir del petróleo [5]. En la actualidad, se considera que el 90% de los procesos de transformación química del petróleo son catalíticos.

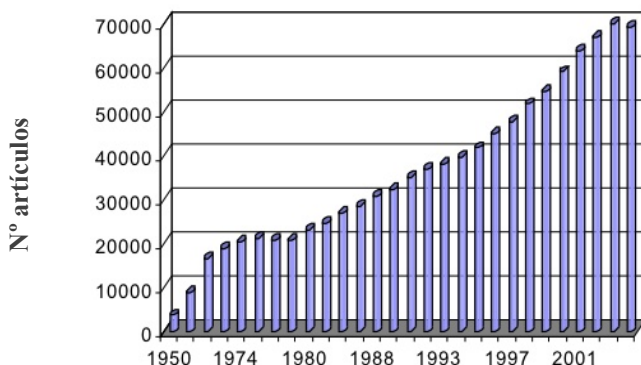
De forma paralela a partir de mediados de los años setenta y sobre todo en las últimas décadas, el desarrollo de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un importante impulso. La estrategia principal se centra en

la búsqueda de procesos y tecnologías alternativas más sostenibles basadas fundamentalmente en materiales renovables, biomasa y biocombustibles [6]. De hecho, los catalizadores que a medio plazo presentan mayores expectativas de crecimiento son los que se aplican en la transformación de biomasa y/o residuos para la obtención de productos de alto valor añadido (biocombustibles, compuestos químicos, bioplásticos) [7].

Todo esto unido a la necesidad de comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en las reacciones químicas hace de la catálisis una disciplina tecnológica y empírica ya madura que ha experimentado un enorme desarrollo desde la mitad del siglo XX (*figura 1.1*).



Fuente: Kieboom et al 1999



Fuente: <http://es.slideshare.net/nancysantosaguiar/catlisis-heterognea#>

**Figura 1.1. Arriba) Número de procesos catalíticos industriales comercializados por década hasta el siglo XXI. La línea sólo se ha utilizado como guía óptica; Abajo) Número de artículos publicados en catálisis heterogénea entre 1950-2004.**

La creciente demanda mundial de catalizadores es una clara evidencia de la necesaria presencia de la catálisis en distintos campos de aplicación para la producción de multitud de químicos y materiales, ya sea en forma de materias primas o de materiales avanzados, de forma sostenible y eficiente en recursos y energía. En la actualidad, el 95% de los productos químicos desarrollados requieren de al menos una etapa catalítica durante su proceso de producción. En España, la industria química es un sector consolidado que genera el 11% del Producto Industrial Bruto y cerca de 500.000 empleos directos, indirectos e inducidos. Su volumen de negocio anual alcanza los 55.000 millones de euros y es además el segundo mayor exportador de la economía española y el primer inversor privado en protección del medio ambiente e I+D+i [7].

La catálisis contribuye por tanto a dar soluciones globales a problemas relacionados con la energía y el cambio climático, agua y alimentación, crecimiento demográfico y salud, mantenimiento de recursos naturales y protección del medio ambiente, todos ellos parte de la Estrategia Europea 2020 y de la Estrategia Española de Ciencia, Tecnología y de Innovación 2013 – 2020 [7].

## 1.2. LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y SUS MATERIALES

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones podemos diferenciar tres tipos de procesos catalíticos: enzimática, homogénea y heterogénea. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos constituyen una misma fase, bien sea líquida o gaseosa mientras que en la catálisis heterogénea el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los que se produce la reacción. La catálisis homogénea ha sido muy utilizada en el tiempo ya que presenta beneficios como un relativamente fácil conocimiento del mecanismo de reacción, y por consiguiente permite controlar mejor el proceso catalítico. Además, los problemas de envenenamiento del catalizador frecuentemente observados en la catálisis heterogénea y que obliga a recurrir a tratamientos costosos de regeneración del catalizador, se reducen. Como principal desventaja de la catálisis homogénea destaca la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante con el sobre coste asociado respecto a los procesos heterogéneos convencionales. Es por esto y por otras características como el elevado tiempo de vida, la estabilidad térmica, la flexibilidad en las condiciones de operación, la versatilidad y múltiples combinaciones de características de soportes y elementos químicos, que han hecho que los catalizadores heterogéneos sean materiales muy interesantes en los procesos químicos industriales [8].

Normalmente, los catalizadores heterogéneos son sólidos con características químicas superficiales bien determinadas. La *tabla 1.1* muestra una clasificación propuesta en función de sus características electrónicas y catalíticas [9].

**Tabla 1.1. Clasificación de los catalizadores atendiendo a sus propiedades electrónicas y reacciones de aplicación [9].**

TIPO DE SÓLIDO	PROPIEDADES ELECTRÓNICAS	REACCIONES	CATALIZADORES
Metales (conductores)	Conductores	Hidrogenación/deshidrogenación Hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Ag, Rh, Ru, Pd
Óxidos y sulfuros (semiconductores)	Semiconductores	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Óxidos	Aislantes	Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Ácidos		Isomerización polimerización craqueo alquilación	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zeolitas

En concreto los metales son elementos tradicionalmente utilizados como catalizadores en la química orgánica e inorgánica, en cualquiera de sus formas químicas (elemental, sales o compuestos organometálicos) y en pequeñas cantidades. Destaca el uso de los llamados metales de transición, cuyas propiedades catalíticas nacen de una configuración electrónica con orbitales d parcialmente llenos. Algunos ejemplos de la versatilidad de estos elementos incluyen el uso del hierro como catalizador en el proceso Haber (para la síntesis de amoníaco) o el uso del níquel, el platino y el rutenio en un gran número de reacciones de hidrogenación/deshidrogenación gracias a su capacidad de adsorber y disociar el gas H<sub>2</sub> en su superficie [10-16]. Otros elementos como el paladio han sido extensamente utilizados para la síntesis de compuestos orgánicos [17-21] durante más de un siglo y han experimentado un enorme resurgir en los últimos 20 años debido a la variedad e importancia de productos obtenidos y la versatilidad en las condiciones de reacción, a menudo suaves en comparación con los métodos clásicos. Entre ellas destacan las reacciones de acoplamiento C-C y C-N [22-26], una de las vías más utilizadas actualmente para la síntesis de compuestos de interés en química fina, especialmente en la industria farmacéutica [10, 22, 26, 27].

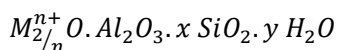
### 1.3. ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con canales y cavidades de dimensiones moleculares [28].

Su estructura porosa con canales les confiere la capacidad de actuar como tamiz molecular, restringiendo el acceso de las moléculas a través de sus poros en función del tamaño y la forma. Este diámetro de poro, la interconectividad de éstos y la topología de la estructura se puede controlar mediante su procedimiento de síntesis [29]. De esta forma, podemos obtener zeolitas de tamaño de poro pequeño, mediano, grande y ultragrande y atendiendo a la conectividad de sus canales podemos clasificar las zeolitas en uni- bi- y tri-direccionales. Estos materiales, además, presentan otra serie de interesantes propiedades como una elevada área superficial, elevada estabilidad térmica, gran capacidad de adsorción de líquidos y gases y capacidad de intercambio catiónico.

Estas estructuras están formadas generalmente por una red tridimensional de tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  interconectados entre sí compartiendo los átomos de oxígeno de los vértices y organizados de tal forma que generan microporos (diámetros menores de 2 nm) con dimensiones uniformes. Sin embargo, existe una gran diversidad composicional de estos materiales gracias a los nuevos métodos de síntesis que han permitido introducir en las estructuras otros heteroátomos en posiciones tetraédricas  $\text{TO}_4$  donde T:  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc.

La fórmula general de una zeolita que sólo contenga silicio y aluminio puede expresarse de la siguiente forma:



El valor de  $x$  es siempre un número igual o mayor a 2 y establece la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la red. Esto significa que en una zeolita no se pueden encontrar dos tetraedros  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compartiendo el mismo vértice, algo que se conoce como la regla de Loewenstein [30].

Una estructura silícea (sólo  $\text{SiO}_4$  en la red) es totalmente neutra; sin embargo, la sustitución isomórfica de un tetraedro de silicio por uno de aluminio ( $\text{AlO}_4^-$ ) genera una carga negativa en la red que ha de ser compensada por cationes de compensación de carga ( $M$ ) con valencia  $n+$  a fin de mantener la red eléctricamente neutra. De esta forma, la introducción de aluminio en la red durante la síntesis permite generar acidez o basicidad intrínseca en el material en función del catión de compensación empleado. Esta propiedad de las estructuras zeolíticas es muy interesante ya que se puede controlar el número de centros ácidos o básicos del material en función de la relación Si/Al empleada durante la síntesis; la fuerza de los centros, que es inversamente proporcional a la densidad de estos en el material y el tipo de centros existentes. Así, el empleo de cationes inorgánicos genera centros básicos, mientras que  $\text{H}^+$  proveniente de la descomposición térmica del catión de compensación orgánico utilizado durante la síntesis o de cationes amonio genera centros ácidos.

Además, estos cationes de compensación tienen una cierta labilidad y se pueden intercambiar por ejemplo, con metales de transición que aportan nuevas propiedades al material. La capacidad de intercambio catiónico en el medio dependerá de diversos factores como la relación carga/radio del catión de intercambio, la fuerza de los centros o el gradiente de concentración entre el interior y el exterior de la zeolita [31] siendo la máxima capacidad de intercambio posible cuando  $\text{Si/Al} = 1$ , es decir, cuando la densidad de carga negativa en la zeolita es máxima, según la regla de Lowenstein [30].

Otra forma de modificar las propiedades de las zeolitas es la adición de heteroátomos como Ti, V, Ga, Be, Zr y Zn [32-37] en los geles de síntesis que puede generar la sustitución isomórfica del Si y Al en la red cristalina sin que la estructura original sufra modificaciones. En función del heteroátomo incorporado en la red se obtienen propiedades diferentes de la zeolita, y con ello nuevas propiedades catalíticas.

Los usos de las zeolitas y de sus materiales derivados son diversas e incluyen aplicaciones muy dispares, como la adsorción y separación de gases, la catálisis, la electrónica y la medicina [38]. El uso más importante de las zeolitas es en el campo de la petroquímica. Con la zeolita Y se lleva a cabo el proceso de craqueo del petróleo a fracciones más ligeras [39] y con la zeolita ZSM-5 el proceso MTO (metanol a olefinas) [40]. Esta misma zeolita es también usada en la isomerización selectiva de xilenos para la obtención del para-xileno (Px) [41, 42] precursor del polietileno tereftalato (PET) usado en la fabricación de fibras de poliéster, plásticos moldeables y films plásticos [29]. Siguiendo con esta zeolita, y combinada con óxido de molibdeno, se obtiene un catalizador bifuncional que permite llevar a cabo de forma simultánea las reacciones de deshidrogenación, oligomerización y ciclación [43] de metano transformando el gas natural en combustibles líquidos fáciles de transportar.

### ***1.3.1. ZEOLITAS INTERCAMBIADAS CON METALES***

Los metales soportados y las zeolitas suponen los dos grandes grupos de catalizadores heterogéneos empleados en multitud de procesos catalíticos y que combinados entre sí suponen una opción a añadir con excelentes propiedades, fruto de la combinación de las características individuales de ambos grupos.

En los últimos años, las nanopartículas metálicas han despertado un renovado interés tal y como refleja el gran número de artículos publicados recientemente sobre las propiedades catalíticas de dichos sistemas [44]. Estas estructuras de tamaño nanométrico exhiben elevadas relaciones superficie/volumen y efectos cuánticos únicos. Estas propiedades les confieren un gran valor, ya que en los catalizadores los centros activos en la reacción se encuentran en la superficie, y las nanopartículas metálicas poseen una elevada área superficial de metal por unidad de volumen. La necesidad de su inmovilización, evitando así la posible sinterización de las nanopartículas y la consiguiente pérdida de las propiedades asociadas



a su tamaño nanométrico, unido al interés de recuperación y reutilización de los metales empleados, hace necesario la elección de un soporte adecuado para tal fin. Entre los más utilizados se incluyen óxidos metálicos (Ti, Zr, Ca, Mg y Zn); sílice de elevada superficie en forma de aerogel, sol-gel o esferas; alúminas; silicatos mesoporosos de la familia MCM-41, hidrotalcitas ( $Mg^{2+}, Al^{3+}$ ); zeolitas y soportes de carbono. Algunas de las reacciones catalíticas estudiadas con estos catalizadores se puede consultar en la *tabla 1.2* que incluye reacciones de hidrogenación selectivas, reacciones de oxidación, reacciones de acoplamiento C-C y fotocatalíticas [44].

**Tabla 1.2. Aplicaciones de diferentes sólidos catalíticos basados en zeolitas intercambiadas con metales.**

Tipo de reacción	Compuesto o subclase	Catalizador sólido
<b>Hidrogenación y reducciones selectivas</b>	Olefinas simples y dienos	Pt/SBA-15 [45]
	Cinamaldehído, acroleína y citral	Au/TiO <sub>2</sub> Au/ZrO <sub>2</sub> , Pd/MWNTs [46],
	Hidrogenación asimétrica	Pt/SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [47], Pt/SWNTs[48],
	Nitroaromáticos	Au/TiO <sub>2</sub> Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [49],
	Apertura de epóxidos	Au/HT, Ag/HT [50, 51] , Ag/CeO <sub>2</sub> [50, 52]
	Cetonas y benzonitrilo	Ir/H-BETA [53], Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [54], Ru/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [55-57]
<b>Acoplamiento</b>	Polienos cíclicos	Ru <sub>6</sub> Sn/MCM-41[58], PtPd/SA [59]
	Acoplamiento de Heck	Pd/SiO <sub>2</sub> -C [60],
	Acoplamiento de Suzuki	Pd/GO[61], Pd/meso-SiO <sub>2</sub> [62], Pd-CuO/HoIS-1 [63]
	Acoplamiento de Sonogashira	Au/CeO <sub>2</sub> [64],Pd/SiO <sub>2</sub> Pd/TiO <sub>2</sub> [65], Pd/MCoS-1 [66]
<b>Oxidación</b>	CO	Au/TiO <sub>2</sub> [67, 68], Pt/TiO <sub>2</sub> [68], Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [69, 70], Au/nCeO <sub>2</sub> [71], Pt/γ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [72],
	Aminas aromáticas	Au/TiO <sub>2</sub> , Au/CeO <sub>2</sub> [73]
	Ciclooctano y ciclohexano	(Cr)MCM-41 [74],Au/HAP[75]
	Aeróbica de alcoholes	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NWs Au/MoO <sub>x</sub>
<b>Carbonilación</b>	Aril haluros	MCM-41-2P-Pd [76], Pd/C[77], Pd-Polímero[78]
	Metanol	Cu/zeolita [79, 80], Cu <sub>2</sub> O/AC[81], Cu/C [82], Cu/SiO <sub>2</sub> [83], Au/C [84]
<b>Aminación</b>	Aminación	Pt/BETA Pd/MCM-41 [85]
<b>Otras reacciones</b>	Combustión alcanos, hidrocarburos aromáticos y alcoholes	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [86-88], Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [88], PdO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [89, 90], PdO/Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [91], otros [86]
	Reformado de metanol	Cu/Zr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cu/Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [92], Cu-sílice Cu-M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (M:metal)[93], ZrO <sub>2</sub> -Cu-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [94], Au/TiO <sub>2</sub> [95]
	Reacción de Mannich	SiO <sub>2</sub> -Sc-IL [96], Au/C [97]
	Alquilación alílica	Pd/Co/SiO <sub>2</sub> [98]

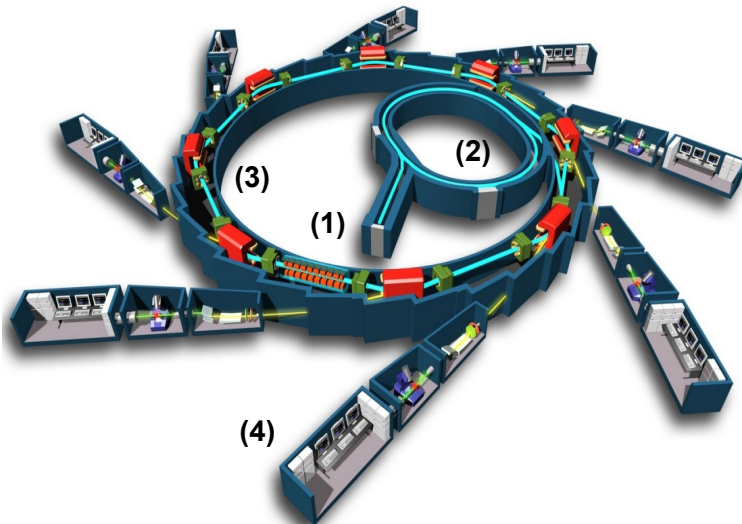
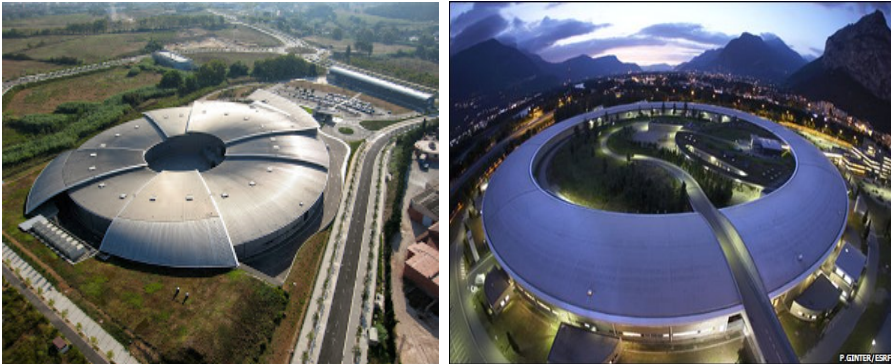
## 1.4. TÉCNICAS AVANZADAS DE SINCROTRÓN

A pesar del gran desarrollo de los materiales catalíticos en el último siglo y del avance experimentado por las técnicas de caracterización convencionales disponibles en los laboratorios, aún existen enormes problemas en catálisis heterogénea a la hora de identificar la naturaleza de las especies activas, en la elucidación de mecanismos de reacción o en la comprensión del papel de la superficie en los catalizadores entre otras. Las propiedades del catalizador, y con ello su actividad catalítica, se encuentran gobernadas por la estructura atómica en la que se incluye la superficie química, electrónica, etc. [9] que varían con las condiciones de reacción.

Para tratar de cubrir este hueco, la comunidad catalítica en las últimas décadas ha creado su propio espacio científico y tecnológico dentro de las instalaciones de sincrotrón a nivel mundial, lo que ha permitido un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción relevantes de estos materiales desde un punto de vista electrónico y estructural y como consecuencia el desarrollo de nuevos catalizadores más eficientes y respetuosos con el medio ambiente.

Un sincrotrón es una gran instalación que consta de aceleradores de partículas cargadas eléctricamente las cuales se mantienen en una trayectoria cuasi-circular de cientos de metros formada por secciones rectas de tubería a velocidades cercanas a la velocidad de la luz. La radiación sincrotrón [99] es la radiación emitida por la deflexión de este haz de partículas cargadas al producirse un cambio de dirección durante la trayectoria circular mediante el uso de fuertes campos magnéticos (o eléctricos). Para obtener alta intensidad y un amplio espectro de energía, resulta indispensable que estas partículas sean altamente relativistas (la energía cinética de ésta ha de superar el valor de su masa en reposo), empleando en la práctica solamente electrones o positrones, que son las partículas cargadas de menor masa posible. La mayoría de las fuentes de radiación sincrotrón existentes en la actualidad utilizan haces de

electrones como partículas cargadas que son aceleradas hasta alcanzar energías cinéticas del orden de los GeV.



- (1) Acelerador lineal- LINAC
- (2) Acelerador circular- BOOSTER
- (3) Anillo de almacenamiento- STORAGE RING
- (4) Línea de medida - BEAMLINE

Figura 1.2. Arriba) Vista externa de los sincrotrones ALBA-Cells (Cerdanyola del Vallés, España) y European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, Francia); abajo) Partes de un sincrotrón.

Esta radiación descubierta casualmente durante la búsqueda de la sincronización de partículas en los aceleradores de radiofrecuencia (RF) del sincrotrón de la General Electric (GE) en 1946, fue considerada inicialmente como una radiación electromagnética parasitaria ya que los aceleradores donde se generaba tenían por objetivo principal experimentos de física nuclear o de muy alta energía. Años más tarde se descubrieron sus interesantes propiedades aplicadas al estudio de la materia en sus diversas manifestaciones, que junto a la creciente demanda de cada vez más alta intensidad de radiación electromagnética y la limitación de los equipos ópticos para obtenerla, ha impulsado el desarrollo y evolución de este tipo de instalaciones en los últimos años como refleja la *figura 1.3*. Todos los sincrotrones visitados durante la presente tesis doctoral se engloban dentro de los sincrotrones de tercera generación.

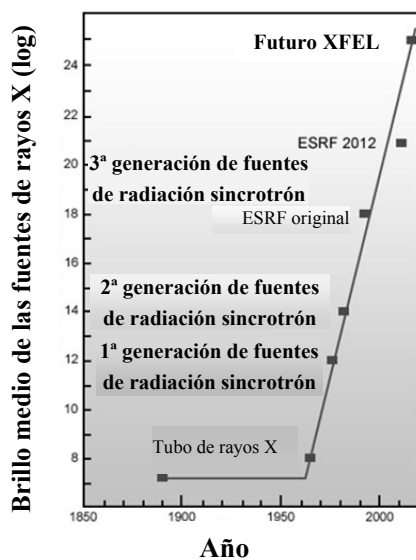


Figura 1.3. Evolución del brillo de las fuentes de rayos X desde su descubrimiento en 1895 hasta la actualidad

Las principales características de la radiación producida en un sincrotrón y que la diferencian de las fuentes de generación comunes son las siguientes [100]:

- **Alta intensidad.** La intensidad de la radiación emergente del anillo de almacenamiento puede ser del orden de un billón de veces mayor que las fuentes de rayos X convencionales de laboratorio.
- **Sección pequeña del haz.** La radiación emergente es extremadamente fina, del orden de unos pocos  $\mu\text{m}$  de sección, lo que permite estudios 2D y 3D a escala submilimétrica-submicrométrica.
- **Haz de radiación extremadamente colimado.** La divergencia del haz es muy baja.
- **Intenso brillo del haz de radiación.** Las anteriores ventajas se pueden agrupar en el termino conocido como brillo o brillantez del haz (del término inglés Brilliance) definido como:

$$\text{Brillo} = \frac{\text{fotones/s}}{(\text{mrad})^2(\text{mm}^2 \text{area del haz})(0.1\% \text{ancho de banda})}$$

La radiación sincrotrón extremadamente brillante permite una recogida de datos rápida y un tamaño de muestra muy pequeño ya que se puede localizar el haz de rayos X en un área muy reducida sin perder intensidad de radiación (baja divergencia).

- **Estructura temporal.** La radiación de sincrotrón es pulsada, con pulsos típicamente entre 10-100 ps en longitud separados entre 10-100 ns.
- **Amplio rango espectral.** Posibilidad de trabajo con radiaciones desde el IR a los rayos X duros.

- **Flexibilidad de la fuente.** Permite la modificación y ajuste de longitud de onda eligiendo la región de energía adecuada para cada tipo de problema presentado.

Las técnicas avanzadas de caracterización que se pueden encontrar en este tipo de instalaciones y que aprovechan las excelentes propiedades de la radiación aquí producida descritas anteriormente son muy diversas e incluyen espectroscopías como UV-Vis, XPS y XAS, técnicas de scattering como SAXS, RIXS o DRX, técnicas de imagen como tomografías y microscopías, o combinaciones de éstas. Sus aplicaciones incluyen tanto investigación fundamental como aplicada en diversas áreas de conocimiento, citando como algunos ejemplos los recogidos en la *tabla 1.3*.

**Tabla 1.3. Ejemplos de aplicación de la radiación de sincrotrón en diversas áreas del conocimiento [101, 102].**

AREA DE CONOCIMIENTO	CAMPO DE APLICACIÓN	APLICACIONES CONCRETAS
Física	Fundamental	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estructura geométrica y fina de la materia.</li> <li>▪ Estudio de superficies (rasgos de contorno, películas finas, deposiciones...).</li> <li>▪ Magnetismo.</li> <li>▪ Condiciones extremas (presión y temperatura).</li> </ul>
	Materiales existentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Materiales convencionales (vidrio), nuevos (composites), sintéticos (plásticos) y naturales (maderas, telaraña) con propiedades destacables.</li> <li>▪ Estudios de la materia condensada y fenómenos superficiales tanto en estado estático como dinámico.</li> </ul>
Ciencia de materiales	Nuevos materiales	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Combinaciones de elementos químicos conocidos en grandes estructuras para constituir materiales útiles.</li> <li>▪ Materiales con propiedades y funciones macroscópicas deseables diseñados a nivel atómico.</li> </ul>
	Nanotecnología	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estructuras moleculares 1-100 nm</li> <li>▪ Nanopolvo: nuevas cerámicas, catalizadores, lubricantes y recubrimientos.</li> <li>▪ Mejora de la tecnología existente.</li> <li>▪ Desarrollo de materiales con efectos cuánticos.</li> </ul>

## Capítulo 1. Introducción

---

<b>Ciencia de materiales</b>	Nanotecnología	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Producción de microchips con tamaños menores (<math>0.07\ \mu\text{m}</math> frente a <math>0.25\ \mu\text{m}</math> de la producción convencional con UV) y frecuencia de operación mayor.</li><li>▪ Producción de micro-componentes con relación de aspecto peso-anchura hasta 10:1 y precisiones mejores de <math>1\ \mu\text{m}</math>.</li></ul>
	Electrónica y comunicación	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Nuevos materiales líquidos cristalinos para pantallas LCD más brillantes y rápidas.</li><li>▪ Conductores orgánicos para la miniaturización y mejora del rendimiento en la industria informática.</li><li>▪ Novedosos procesos de formulación y colorantes sintéticos para el desarrollo de la tecnologías de la imagen e impresión</li></ul>
	Generación de energía y almacenaje	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Tecnologías nuevas y sostenibles para la generación, almacenamiento y transporte de energía.</li><li>▪ Mejora de baterías y pilas de combustible (SOFC).</li><li>▪ Nuevos catalizadores y membranas cerámicas.</li></ul>
	Medicina y cuidado salud	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Materiales biocompatibles, modificaciones superficiales y recubrimientos para la producción de tejidos artificiales: huesos, implantes, injertos, articulaciones y herramientas medicas.</li><li>▪ Kits de diagnóstico rápido.</li><li>▪ Sensores electroquímicos activos biológicos para controlar los sistemas de dispensación de medicamentos.</li><li>▪ Nuevos dispositivos para monitorizar funciones específicas y progreso de enfermedades.</li></ul>
	Transporte	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Uso de materiales ligeros para las unidades de potencia e interiores de vehículos.</li><li>▪ Desarrollo de materiales con gran absorción de energía de colisiones.</li></ul>
<b>Biología y ciencias de la vida</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Identificación cuantitativa del ensamblado atómico de grandes biomoléculas.</li><li>▪ Elucidación estructural 3D de proteínas desarrollo de medicamentos con especificidad terapéutica.</li><li>▪ Determinación de la microestructura de tejidos biológicos (músculos, ligamentos, tendones, etc.) en situaciones dinámicas.</li><li>▪ Estudio de enzimas y membranas celulares y nucleares.</li></ul>



## Capítulo 1. Introducción

---

<b>Medicina</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Profundizar en el conocimiento de las patologías.</li> <li>▪ Mejora del diagnóstico y tratamiento de enfermedades. Las tomografías computarizadas de alta resolución de órganos como el cerebro, pulmones, etc. permiten la detección prematura de tumores y la radioterapia no invasiva con un haz micrométrico permite el tratamiento de tumores no accesibles por medios quirúrgicos.</li> </ul>				
<b>Química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estudio de compuestos, reacciones químicas y procesos complejos.</li> <li>▪ Estudios catalíticos en condiciones "<i>operando</i>".</li> <li>▪ Análisis atómico de los mecanismos de reacción catalíticos que permiten desarrollar materiales más eficaces, selectivos, comprometidos con el medio ambiente y económicos.</li> </ul>				
<b>Medio Ambiente</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Entendimiento de fenómenos naturales.</li> <li>▪ Análisis de contaminantes: toxicidad, movilidad, etc.</li> <li>▪ Análisis de contaminantes metálicos en concentraciones ultra bajas.</li> <li>▪ Eliminación de sustancias peligrosas y contaminantes.</li> <li>▪ Mejora e innovación de metodologías más limpias y más específicas de producción energética y de productos.</li> </ul>				
<b>Ciencias de la Tierra</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Comprensión de los procesos de formación de la tierra, concentración de metales, minerales y combustibles fósiles en la corteza terrestre.</li> <li>▪ Estudio de la influencia geoquímica y biológico del ciclo elemental entre la corteza, hidrosfera, biosfera y atmósfera a nivel molecular.</li> </ul>				
<b>Historia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estudios no destructivos de cerámicas y pigmentos antiguos.</li> <li>▪ Estudios de textos antiguos (palimpsestos).</li> <li>▪ Composición de armas y utensilios antiguos.</li> </ul>				
<b>Aplicaciones industriales</b>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">Fármacos</td> <td style="padding: 5px;"> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estudio de los ingredientes activos de fármacos.</li> <li>▪ Desarrollo de nuevos fármacos.</li> <li>▪ Acortamiento del ciclo de desarrollo de fármacos.</li> </ul> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Cosméticos</td> <td style="padding: 5px;"> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Desarrollo de nuevos productos cosméticos efectivos, de larga duración, estables y seguros para los consumidores mediante estudio microestructurales.</li> </ul> </td> </tr> </tbody> </table>	Fármacos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estudio de los ingredientes activos de fármacos.</li> <li>▪ Desarrollo de nuevos fármacos.</li> <li>▪ Acortamiento del ciclo de desarrollo de fármacos.</li> </ul>	Cosméticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Desarrollo de nuevos productos cosméticos efectivos, de larga duración, estables y seguros para los consumidores mediante estudio microestructurales.</li> </ul>
Fármacos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Estudio de los ingredientes activos de fármacos.</li> <li>▪ Desarrollo de nuevos fármacos.</li> <li>▪ Acortamiento del ciclo de desarrollo de fármacos.</li> </ul>				
Cosméticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Desarrollo de nuevos productos cosméticos efectivos, de larga duración, estables y seguros para los consumidores mediante estudio microestructurales.</li> </ul>				

<b>Aplicaciones industriales</b>	Productos alimenticios	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Estudio de las propiedades térmicas, mecánicas, de degradación, etc. de los alimentos existentes.</li><li>▪ Desarrollo de nuevos y mejorados productos alimenticios que satisfagan las nuevas tendencias de los consumidores.</li></ul>
	Plásticos	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Predicción y control del comportamiento de polímeros de nueva creación versátiles y de bajo coste con excelentes propiedades.</li></ul>
	Papel	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Comprensión de la estructura y metabolismo de la madera, así como de los procesos de reciclado y procesado.</li><li>▪ Influencia de los iones (Fe, Mn, Cu, Mg y Ca) de las fibras de la madera en la eficiencia del proceso TCF (total chlorine free) de blanqueado de la madera.</li></ul>
	Metales	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Análisis exhaustivo de la influencia del estrés (deformaciones de la capa metálica a escala atómica, zonas con niveles críticos, etc.) durante la producción y vida operativa de los componentes metálicos utilizados en la industria de la construcción, automoción y aeronáutica.</li></ul>
	Minerales	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Identificación y análisis de minerales de extracción minera: composición precisa, estructuras electrónicas, etc.</li></ul>

Las espectroscopías que utilizan este tipo de radiación electromagnética se consolidan como una de las herramientas más potentes y versátiles disponibles y frecuentemente utilizadas para el estudio detallado de la estructura de la materia, en una escala sensible a la posición de los átomos individuales. De esta forma, aportan información sobre la estructura espacial, electrónica, química y microestructural de los materiales que incluyen superficies, interfases, películas finas y multicapas independientemente del tamaño de la muestra y de su ordenamiento (incluyendo estructuras no cristalinas y materiales heterogéneos).

En concreto la espectroscopía de absorción de rayos X de la que se hablará con mayor detalle en el *capítulo 3*, encuentra múltiples aplicaciones en el estudio y desarrollo de materiales y particularmente en

la catálisis heterogénea. Algunos ejemplos de estudios utilizando esta técnica son los siguientes:

- Caracterización de nanopartículas [103] con numerosas aplicaciones como por ejemplo biosensores [104] o electrocatalizadores de O<sub>2</sub> [105].
- Identificación del entorno de coordinación de metales de transición en complejos como las proteínas [106]
- Determinaciones estructurales de cationes y organometálicos en disolución [107-109].
- Seguimiento de la evolución de especies (estado de oxidación y entorno de coordinación) en una reacción química gracias a la resolución temporal de la técnica [110-112].

## 1.5. CONTEXTO DE LA TESIS

El conocimiento de la disposición espacial de los átomos en los sólidos catalíticos, y principalmente la geometría local en torno a los centros activos incluyendo número de coordinación y distancia interatómica además del estado de oxidación del elemento de interés, es un factor indispensable a la hora de entender cualquier fenómeno catalítico que permite el desarrollo de catalizadores activos, estables y selectivos. El catalizador no puede ser considerado una entidad estática caracterizable únicamente mediante técnicas *ex situ* de análisis. Por el contrario, sus propiedades cambian durante una reacción por lo que resulta muy interesante poder realizar una caracterización *in situ* o en condiciones *operando*. Es decir, un estudio del comportamiento del catalizador en condiciones reales de la reacción. Esto supone una limitación muy importante para muchas técnicas espectroscópicas convencionales. Por otro lado en el caso de las zeolitas cuyos centros activos se encuentran sustituidos isomórficamente por heteroátomos en la red cristalina, la técnica de difracción de rayos X no aporta ninguna información acerca

del entorno, ya que habitualmente los sitios catalíticos no ocupan posiciones cristalográficas preferenciales. Esto supone una limitación de aplicabilidad de este método de caracterización tan utilizado [113-116].

Así pues, para poder comprender la estructura del catalizador y su poder catalítico es necesario hacer una adecuada selección de la técnica a emplear y, lo que es más importante, combinar varias técnicas de caracterización ya que no hay ninguna que por si misma puede aportar una información completa del material. En general, la radiación X ha sido utilizada de forma extensiva en el estudio estructural de sólidos [117] y en concreto la espectroscopía de absorción de rayos X, conocida con el acrónimo inglés XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) es una de las técnicas más interesantes para la determinación de la estructura geométrica local -a corta distancia- y electrónica de catalizadores heterogéneos en condiciones *operando* [118]. Complementa así a una de las técnicas de caracterización más aplicadas y accesibles en laboratorios de ciencias de materiales como puede ser la difracción de rayos X o XRD (X-Ray Diffraction), que aporta información sobre la ordenación de los átomos en el material a largo alcance. Otras técnicas empleadas en la caracterización de materiales para catálisis y que proporcionan información complementaria, como la topología y composición de las superficies de los sólidos catalíticos, son las técnicas de imagen como las microscopías de rayos X (TXM) o electrónicas (TEM y SEM).

Para poder llevar a cabo algunas de estas técnicas, entre ellas la espectroscopía de absorción de rayos X y la difracción de rayos X, con una alta resolución energética-espacial y/o temporal con el fin de estudiar pequeñas variaciones de la estructura, observar reflexiones en un amplio rango de longitudes de onda o estudiar fenómenos que tienen lugar en un tiempo muy corto es necesario disponer de haces de energía de rayos X brillantes o lo que es lo mismo, con una elevada cantidad de fotones concentrados en una superficie pequeña, que no pueden obtenerse en un laboratorio convencional, necesitándose por tanto las fuentes de radiación sincrotrón.

Además para realizar estos experimentos catalíticos *in situ*, en condiciones tanto estáticas como dinámicas, es necesaria la fabricación de celdas catalíticas versátiles y compatibles con las condiciones particulares de reacción, la radiación sincrotrón y su específica infraestructura. Es prácticamente imposible diseñar una celda polivalente que cumpla todos los requerimientos deseados [119-122] y es por ello que los grupos de investigación académicos e industriales han desarrollado un elevado número de celdas con características particulares para estudiar una gran variedad de sistemas catalíticos en fase gas-sólido, líquida, sólido-líquida, biocatálisis, electrocatálisis, etc. Además, el cada vez más frecuente uso de técnicas secundarias para la obtención de información complementaria simultánea que permite correlacionar datos funcionales, estructurales y electrónicos que proporcionan una completa descripción del sistema catalítico de estudio, obliga al diseño de celdas catalíticas *in-situ* aún más complejas [121].

Coincidiendo con la construcción del sincrotrón español ALBA y en concreto con el desarrollo de dos de sus líneas de medida CLÆSS y MSPD dedicadas a la espectroscopía de absorción y emisión de rayos X (XAS-XES) y la difracción de rayos X de alta resolución en polvo (DRX) respectivamente, se ha llevado a cabo un proyecto de colaboración centrado en el desarrollo de nuevas celdas de medida catalíticas *in-situ* que permitan las medidas en ambas líneas y la posibilidad de combinación de técnicas secundarias de medida simultánea. El resultado ha sido una serie de celdas catalíticas muy flexibles en condiciones de operación y aplicabilidad, óptimas para el estudio de sistemas catalíticos en fase gas-sólido y líquida- sólido y que han permitido el análisis mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) de tres sistemas catalíticos compuestos por metales de transición soportados en zeolitas con interesantes aplicaciones y que serán examinados en profundidad en posteriores capítulos de la presente tesis doctoral.

## 1.6. BIBLIOGRAFÍA

1. I. T. Horváth, P. T. Anastas. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (6), 2167-2168.
2. P. Anastas, N. Eghbali. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39, 301–312.
3. S. Fuentes, G. Díaz. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX? en Fondo de Cultura Económica, México*, 1997.
4. R. Sadeghbeigi. *Process description en Fluid Catalytic Cracking Handbook. An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*, Elsevier, 2012.
5. R. H. Harding, A. W. Peters, J. R. D. Nee. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221, 389-396.
6. M.Hara, K. Nakajima, K. Kamata. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16 (3).
7. SusChem-España Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible. *Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España. Proyecto INF-2011-0009-310000*, 2013.
8. M. E. Davis, R. J. Davis. *Heterogeneous Catalysis en Fundamentals of chemical reaction engineering*, 133-183. McGraw-Hill, 2003.
9. O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloef, T. Turek. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2009.
10. H. U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2001, 173, 3-18.
11. B. Pawelec, R. Mariscal, R. M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J. L. G. Fierro. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 225, 223-237.
12. O. Dominguez-Quintero, S. Martinez, Y. Henriquez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, J. Osuna. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 197 185-191.
13. S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyon. *Journal of American Chemical Society*, 1995, 117, 7562-7563
14. K-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori. *Angewandte Chemie International Edition*, 1997, 36 (3), 285-288.
15. P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai. *Journal of American Chemical Society*, 1996, 118, 2942-2949.
16. F. Delbecq, P. Suatet. *Journal of Catalysis*, 1995, 152, 217-236.
17. R. F. Heck. *Academic Press*, 1985.
18. J. Tsuji. *Wiley*, 1995.

19. G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann. *Tetrahedron*, 2000, 56 5959-5989.
20. I. Fairlamb. *Chemical Reviews*, 2004, 13, 2-5.
21. J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire. *Chemical Reviews*, 2002, 102, 1359-1469.
22. N. Miyaura, A. Suzuki. *Chemical Reviews*, 1995, 95, 2457-2483.
23. G. C. Fu, A. F. Littke. *Angewandte Chemie International edition*, 2002, 41, 4176-4211.
24. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chemical Reviews*, 2000, 100, 3009-3066.
25. Y. M. Kim, S. Yu. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 1696-1697.
26. C. E. Tucker, J. G. De Vries. *Topics in Catalysis*, 2002, 19, 111-118.
27. M. Beller, A. Zapf. *Topics in Catalysis*, 2002, 19, 101.
28. C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. *Atlas of zeolite framework types* 6<sup>a</sup> ed. 2007: Elsevier.
29. A. Corma. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura*, 2011, CLXXXVII EXTRA, 83-102.
30. W. Löwenstein. *American Mineralogist*, 1954, 39, 92-96.
31. K. R. Franklin, R. P. Townsend. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1988, 84 (3), 687-702.
32. M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente. *Zeolites*, 1993, 13, 82-87.
33. M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta, J. L. Dye. *Chemical Materials*, 1996, 8 (1), 43-53.
34. R. Ryoo, J. M. Kim. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1995, 7, 711-712.
35. G. O Bnmner, W. M Meier. *Nature*, 1989, 337, 146-147.
36. A Tuel, S Gontier, R Teissier. *Chemical Communications*, 1996, 651-652.
37. T. F. Brownscombe, T. L. Forschner, L. H. Slauch. *Basic zinc-containing zeolite compositions*, 1991. 5070052.
38. C. J. Rhodes. *Science Progress*, 2010, 93 (3), 223-284.
39. O. R. Chamberlanin, E. F. Souza-Aguiar, A. Corma. *Process for preparing a modified Y zeolite as FCC catalyst*, 1995. European Patent Application.

40. A. K. Mamedov. *Process for producing light olefins by using a ZSM5 based catalyst*, 2012. WO 2012059191 PCT International Application.
41. L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding. *Journal of Catalysis*, 1982, 76 (2), 418-432.
42. W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter. *Journal of Catalysis*, 1981, 67, 159-174.
43. H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, C. H. F. Peden. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130 (12), 3722-3723.
44. D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes. *Angewandte Chemie International edition*, 2005, 44, 7852 - 7872.
45. R. M. Rioux, H. Song, M. Grass, S. Habas, K. Niesz, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai. *Topics in Catalysis*, 2006, 39 (3-4), 167-174.
46. J-P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 288 203-210.
47. B. Panella, A. Vargas, A. Baiker. *Journal of Catalysis*, 2009, 261, 88-93.
48. L. Xing, F. Du, J-J. Liang, Y-S. Chen, Q-L. Zhou. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 276, 191-196.
49. A. Corma, P. Serna. *Science*, 2006, 313, 332-334.
50. L. L. Chng, N. Erathodiyil, J. Y. Ying. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46 (8), 1825-1837.
51. T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda. *Angewandte Chemie International edition*, 2010, 49, 5545-5548.
52. T. Mitsudome, Y. Mikami, M. Matoba, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51, 136-139.
53. M. De bruyn, S. Coman, R. Bota, V. I. Parvulescu, D. E. De Vos, P. A. Jacobs. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42, 5333 -5336.
54. M. von Arx, T. Mallat, A. Baiker. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 148, 275-283.
55. H-Y. Jiang, R-X. Li H. Chen. *Catalysis Communications*, 2010, 11, 584-587.
56. D. Liu, W. Xiong, G. Fan, H. Chen, R. Li, X. Li. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339 93-98.



57. H-Y. Jiang, B. Sun, X-X. Zheng, H. Chen. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422, 86-90.
58. S. Hermans, R. Raja, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, G. Sankar, D. Gleeson. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (7), 1211-1215.
59. R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro. *Journal of Catalysis*, 2000, 189 ( ), 184-194.
60. Y. Wan, H. Wang, Q. Zhao, M. Klingstedt, O. Terasaki, D. Zhao. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131, 4541-4550.
61. G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mulhaupt. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131 (23), 8263-8270.
62. Z. Chen, Z-M. Cui, P. Li, C-Y. Cao, Y-L. Hong, Z-Y. Wu, W-G. Song. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116, 14986–14991.
63. C. Dai, X. Li, A. Zhang, C. Liu, C. Song, X. Guo. *Royal Society Chemistry advances*, 2015, 5, 40297-40302
64. C. González-Arellano, A. Abad, A. Corma, H. García, M. Iglesias, F. Sánchez. *Angewandte Chemie International edition*, 2007, 46, 1536 -1538.
65. N. Kim, M. S. Kwon, C. M. Park, J. Park. *Tetrahedron Letters*, 2005, 45 7057-7059.
66. A. S. Roy, J. Mondal, B. Banerjee, P. Mondal, A. Bhaumik, S. M. Islam. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469, 320-327.
67. M. Haruta, M. Daté. *Applied Catalysis A General*, 2001, 222, 427-437.
68. G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta. *Catalysis Letters*, 1997, 44, 83-87.
69. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm. *Journal of Catalysis*, 2001, 197, 113-122.
70. A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings. *Science*, 2008, 321, 1331-1335.
71. S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puntes. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43, 2538 - 2540
72. M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm. *Journal of Catalysis*, 1997, 171, 93-105.
73. A. Grirrane, A. Corma, H. García. *Science*, 2008, 322, 1661-1664.
74. A. Sakthivel, P. Selvam. *Journal of Catalysis*, 2002, 211, 134-143
75. Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda. *American Chemical Society Catalysis*, 2011, 1, 2-6.

76. W. Hao, J. Sha, S. Sheng, F. Cai. *Catalysis Communications*, 2008, 10, 257-260.
77. K. Maeda, H. Yagita, K. Omata, K. Fujimoto. *Journal of Molecular Catalysis*, 1992, 71 (3), 347-355.
78. M. Cai, H. Zhao, Y. Huang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 238, 41-45.
79. S. T. King. *Journal of Catalysis*, 1996, 161, 530-538.
80. M. S. Han, B. G. Lee, I. Suh, H. S. Kim, B. S. Ahn, S. I. Hong. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 170, 225-234.
81. B. Yan, S. Huang, S. Wang, X. Ma. *Chemical Catalysis Chem*, 2014, 6 (9), 2671-2679.
82. K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34, 1734-1744.
83. I. J. Drake, K. L. Fajdal, A. T. Bell, T. D. Tilley. *Journal of Catalysis*, 2005, 230, 14-27.
84. A. Goguet, C. Hardacre, I. Harvey, K. Narasimharao, Y. Saih, J. Sa. *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131, 6973-6975.
85. M. E. Domine, M. C. Hernández-Soto, M. T. Navarro, Y. Pérez. *Catalysis Today*, 2011, 172, 13-20.
86. T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 234, 1-23.
87. T. R. Baldwin, R. Burch. *Applied Catalysis*, 1990, 66 (1), 337-358.
88. R. Burch, P. K. Loader. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 5 (1-2), 149-164.
89. R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennelly, E. M. Waterman. *Applied Catalysis A: General*, 1992, 81 (2), 227-237.
90. R. Burch, F. J. Urbano. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 124, 121-138.
91. J. N. Carstens, S. C. Su, A. T. Bell. *Journal of Catalysis*, 1998, 176, 136-142.
92. B. Lindström, L. J. Pettersson, P. G. Menon. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 234, 111-125.
93. H. Kobayashi, N. Takezawa, C. Minochi. *Journal of Catalysis*, 1981, 69 (2), 487-494.
94. S. D. Jones, H. E. Hagelin-Weaver. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90, 195-204.
95. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli. *Journal of Power Sources*, 2003, 118, 304-310.

96. Y. Gu, C. Ogawa, J. Kobayashi, Y. Mori, S. Kobayashi. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45, 7217 -7220.
97. M-H. So, Y. Liu, C-M. Ho, C-M. Che. *Chemistry- An Asian Journal*, 2009, 4, 1551 - 1561.
98. K. H. Park, S. U. Son, Y. K. Chung. *Organic Letters*, 2002, 4 (24), 4361-4363.
99. H. Winick, S. Doniach. *Synchrotron Radiation Research*. 1980, New York: Plenum Press.
100. K. J. Kim. *AIP Conference Proceedings*, 1989, 184, 565.
101. E. J. Ansaldo. *Contemporary Physics*, 1977, 18 (6), 527-546.
102. M. Grioni, C. Lamberti, A. San Miguel. *Applications of Synchrotron Radiation*. 1999: Atlantica Séguier Frontières.
103. M. G. Mason. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1983, 27 (2), 748-762.
104. A. Ambrosi, A. de la Escosura-Muñiz, M. T. Castañeda, A. Merkoçi. *Gold nanoparticles: a versatile label for affinity electrochemical biosensors en Biosensing using nanomaterials*, John Wiley & Sons, 2009.
105. J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (48), 22701-22704.
106. G. Veronesi. *Advanced applications of X-ray absorption spectroscopy to the study of protein metal sites*, 2010. Alma Mater Studiorum, Università di Bologna
107. T. L. Stemmler, T. Barnhart, J. E. Penner-Hahn, C. E. Tucker, P. Knochel, M. Böhme, G. Frenking. *Journal of American Chemical Society*, 1995, 117, 12489-12497.
108. P. D'Angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-Klaucke, N. V. Pavel. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124, 1958-1967.
109. T. M. Barnhart, H. Huang, J. E. Penner-Hahn. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60, 4310-4311.
110. L. X. Chen. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*, 2001, 119, 161-174.
111. D. A. Oulianov, I. V. Tomov, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis. *PNAS*, 2002, 99 (20), 12556-12561.
112. J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 3037-3047.
113. Y. Yacoby, E. A. Stern. *Comments on Condensed Matter Physics*, 1996, 18 (1), 1-19.

114. D. Haskel, E. A. Stern, D.G.Hinks, A. W. Mitchell, J. D. Jorgensen, J. I. Budnick. *Physical Review Letters*, 1996, 76 (3), 439-442.
115. D. Haskel, E. A. Stern, D. G Hinks, A. W. Mitchell, J. D. Jorgensen. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1997, 56 (2), 521-524.
116. S-W. Han, E. A. Stern, D. Haskel, A. R. Moodenbaugh. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, 66 (9), 094101/1-094101/11.
117. P. Lindner, T. Zmeb. *Neutron, X-rays and light. Scattering methods applied to soft condensed matter*. 2002, Amsterdam, Netherland: Elsevier Science B.V.
118. J. Singh, C. Lamberti, J. A. van Bokhoven. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39 (12), 4754-4766.
119. H. Topsøe. *Journal of Catalysis*, 2003, 216 (1-2), 155-164.
120. S. Hannemann, M. Casapu, J-D. Grunwaldt, P.Haider, P. Trüssel, A. Baiker, E. Welter. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 14 (4), 345-354.
121. S. J. Tinnemans, J. G. Mesu, K. Kervinen, T. Visser, T. A. Nijhuis, A. M. Beale, D. E. Keller, M. J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen. *Catalysis Today*, 2006, 113, 3-15.
122. J-D. Grunwaldt, A. Baiker. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7 (20), 3526-3539.

## **Capítulo 2**

# **Objetivos**



La presente tesis tiene por objetivo fundamental el estudio de catalizadores zeolíticos en condiciones de operación o durante la activación de los mismos mediante la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS). Dicha investigación permitirá caracterizar de manera precisa la naturaleza de los centros activos involucrados en los procesos catalíticos de interés.

Concretamente, esta tesis se ha centrado en el estudio *in situ* mediante XAS de tres familias de materiales catalíticos

- i. Catalizadores de Co y Cu intercambiados en zeolitas que son activos en la reacción de reducción selectiva de NO a N<sub>2</sub> con hidrocarburos.
- ii. Catalizadores de Pd y Pt nanoparticulados soportados sobre zeolita Sn-Beta que son activos en reacciones de aminación reductiva de cetonas y en la hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturados.
- iii. Zeolitas LTA con diferente contenido en Al intercambiadas con Ag que han mostrado interesantes propiedades como materiales biocidas.

El objetivo general que subyace en este trabajo doctoral es la puesta a punto de la técnica XAS en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), incluyendo la construcción de las celdas específicas de medida, el diseño y propuesta de experimentos y los procedimientos de análisis de resultados de dicha espectroscopía. Toda esta metodología se integrará en las líneas de investigación que se desarrollan en el ITQ siendo una herramienta más en la caracterización avanzada de catalizadores, que conjuntamente con otras técnicas complementarias disponibles en el laboratorio como difracción de rayos X, microscopía y otras espectroscopías, contribuyen a la elucidación estructural y funcional de estos materiales.





## **Capítulo 3**

# **Técnicas experimentales de caracterización**



### **3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LABORATORIO**

En este apartado se describen las técnicas de caracterización utilizadas en la elaboración del presente trabajo y que han permitido caracterizar las propiedades físico-químicas, estructurales y texturales de los materiales de estudio.

Con el fin de facilitar la lectura de esta tesis doctoral se ha mantenido los acrónimos de las técnicas experimentales empleadas en inglés. Muchas de ellas tienen una difícil traducción al castellano o un acrónimo que no se identifica fácilmente con la técnica a la que se refiere.

#### ***3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL (EA)***

El análisis elemental (EA) proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente tanto en muestras de naturaleza orgánica como inorgánica, sean sólidas o líquidas, mediante su combustión a elevada temperatura (1020 °C) en oxígeno puro. Se consigue de esta forma convertir las especies orgánicas de la muestra en gases simples (CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) que posteriormente se analizan cuantitativamente mediante cromatografía de gases [1].

El equipo utilizado para el EA ha sido un analizador elemental automático Fisons EA1108CHN-S.

#### ***3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)***

Los análisis químicos de las especies inorgánicas se realizaron mediante espectrometría de emisión o AES (Atomic Emission Spectroscopy) de las muestras disueltas excitadas con un plasma producido por inducción o ICP (Inductively Coupled Plasma). Esta técnica estudia la radiación emitida por átomos o iones libres en estado excitado obtenidos sometiendo a la muestra en fase gaseosa a elevadas temperaturas obtenidas mediante formación de un plasma de Ar obtenido por

inducción. Las muestras sólidas se disuelven con tratamientos químicos específicos y se incorporan al plasma con ayuda de un nebulizador. La radiación emitida es característica de cada elemento de la tabla periódica permitiendo la identificación de los átomos y su cuantificación.

Para el análisis de las muestras sólidas en polvo, se disgregan 20-30 mg de muestra en 6 ml de una mezcla de HNO<sub>3</sub>/HCl de proporciones volumétricas 1/3 (HNO<sub>3</sub>: 70 %p/p, HCl: 35 %p/p). La mezcla de reacción se deja durante 12 h a 40 °C, hasta la completa disolución del sólido y posteriormente se enrasa con agua MilliQ hasta 50 ml. La recta de calibrado se ha adecuado a la concentración aproximada prevista de analito, empleando disoluciones patrón comerciales (Aldrich).

La composición química de los materiales se ha determinado mediante la técnica ICP-AES usando un espectroscopio de emisión ICP-OES Varian 715-ES.

### **3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)**

El fenómeno de difracción de rayos X o XRD (X-Ray Diffraction) se produce al interaccionar en un sólido, un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda similar al espacio interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas (~1 Å). La técnica se basa en la medida de la dispersión coherente del haz de rayos X incidente (la energía del haz incidente y difractado es la misma) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción se describe mediante la ley de Bragg que relaciona el ángulo de incidencia de la radiación ( $\theta$ ) con el espacio interplanar ( $d$ ) para cada línea de difracción siguiendo la siguiente ecuación:

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

Donde:

**d**: espaciado interplanar de los planos cristalinos con índice de Miller (h k l)

$\lambda$ : longitud de onda del haz de rayos X incidente

$\theta$ : ángulo del haz de rayos X incidente sobre la muestra

Esta técnica posibilita la identificación de fases y las modificaciones estructurales de una muestra cristalina puesto que todos los sólidos cristalinos poseen difractogramas característicos permitiendo tanto su análisis cualitativo como cuantitativo.

En este trabajo se ha empleado la XRD para comprobar la integridad estructural de los catalizadores zeolíticos utilizando para ello un difractómetro Cubix-Pro de Panalytical equipado con un detector X'Celerator ultrarrápido y usando radiación  $K_{\alpha}$ -Cu filtrada con Ni. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular  $2\theta=3-90^{\circ}$  y  $2\theta=3-45^{\circ}$  en función de la muestra analizada, empleando un incremento de  $0.04^{\circ}$  por paso durante el barrido.

#### **3.1.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE $N_2$**

Esta técnica permite determinar propiedades texturales de un material a partir del estudio de los fenómenos de adsorción-desorción de  $N_2$  sobre este sólido que actúa como adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción permite obtener información como la superficie específica o el diámetro y volumen de los poros del sólido de estudio. El adsorbato empleado en este estudio es el nitrógeno a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (77 K).

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  se determinaron en un instrumento ASAP 2010 de Micromeritics. Las muestras fueron tamizadas a un tamaño de partícula de 0.1-0.24 mm y degaseadas a  $400^{\circ}C$  y vacío, previamente a la realización de las isotermas.

El área superficial del catalizador se ha determinado mediante el ajuste de las isotermas de  $N_2$  con la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET) [2, 3] y el formalismo de la curva  $t$  [4]. El modelo BET asume tres hipótesis: la superficie del adsorbente es uniforme y no porosa; las moléculas de gas se adsorben en capas sucesivas y las interacciones laterales entre

moléculas vecinas de adsorbato son despreciables. La ecuación resultante al aplicar estas aproximaciones es la siguiente:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

Donde:

**V**: volumen adsorbido

**P**: Presión de gas aplicada

**P<sub>0</sub>**: presión de saturación

**V<sub>m</sub>**: volumen de la monocapa de adsorbato

**C**: constante relacionada con el equilibrio de adsorción

Los valores de la ordenada en el origen y pendiente de la recta obtenida de la representación gráfica de  $\frac{P}{V \cdot (P - P_0)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$ , permiten extraer el valor de  $V_m$  y  $C$ . Una vez conocido  $V_m$ , se calcula el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula del adsorbato.

Por otro lado, para calcular el volumen de microporo y la superficie externa del adsorbente se aplicó el método de la curva  $t$ . Este método consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro  $t$  que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. El valor de  $t$  (Å) se obtiene aplicando el modelo desarrollado por Harkins y Jura [3, 5] definido por la siguiente ecuación:

$$t = \left( \frac{13.99}{0.34 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2}$$

La intersección de la curva  $t$  extrapolada a  $P=0$  desde un rango de  $t$  comprendido entre 5.5 y 8 Å, es el volumen de microporo y la pendiente de la recta resultante es proporcional a la superficie específica que no está

incluida en el volumen de microporo que se conoce con el nombre de superficie externa ( $S_{EXT}$ ). Por tanto, la superficie del microporo ( $S_{MIC}$ ) puede calcularse como la superficie total ( $S_{BET}$ ) menos la superficie externa ( $S_{EXT}$ ).

$$S_{MIC} = S_{BET} - S_{EXT}$$

### **3.1.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H<sub>2</sub>)**

Esta técnica permite por una lado identificar la presencia de fases reducibles con hidrógeno en una muestra, así como encontrar las condiciones óptimas de reducción de los catalizadores previo a su uso en una reacción química de interés [6]. Los procesos de reducción de una especie dependen de su estado de oxidación, de su tamaño y de su naturaleza química.

El catalizador conteniendo posibles fases reducibles es sometido a una rampa de calentamiento constante y controlada mientras se aplica una corriente gaseosa de H<sub>2</sub> diluido en Ar o He 10 %v/v que actúa como agente reductor. El proceso de reducción ocasiona una reducción en la concentración de H<sub>2</sub> en la corriente de salida respecto de la original, que se determina mediante un detector de conductividad térmica. Esta diferencia se representa en función del tiempo y la temperatura originando un perfil en el que el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de hidrógeno consumido y el perfil de la curva determina las características de las distintas especies reducibles del material así como sus temperaturas de reducción.

Los experimentos de reducción a temperatura programada con hidrógeno o TPR-H<sub>2</sub> (Hydrogen Temperature Programmed Reduction) se llevaron a cabo en un aparato Micromeritics 2100 (TPD/TPR) utilizando 50 mg de la muestra dispuesta en un reactor de cuarzo con forma de U, donde uno de los extremos se cierra con lana de cuarzo de modo que forma un lecho para el sólido. El análisis consta básicamente de dos etapas: un pretratamiento térmico previo en atmósfera inerte a 100 °C con el fin de

eliminar agua y otros componentes indeseables de la muestra y un análisis, donde la muestra es reducida aplicando una rampa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min y con un flujo de gas reductor (10%v/v H<sub>2</sub>/Ar) de 50 mL/min.

### **3.1.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)**

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) permite obtener información acerca de las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos o moleculares. Se emplea de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Así, el espectro de UV-Vis que presenta un compuesto de metales de transición depende de las energías de los orbitales *d* de sus átomos metálicos, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos; factores éstos que vienen determinados por parámetros tales como el estado de oxidación del metal, la clase de ligando y la geometría del compuesto.

La muestra en polvo y molturada se introduce en el hueco de un porta-muestras metálico, compactando y enrasando la muestra de manera que la superficie que se va a irradiar quede lo más lisa y homogénea posible, empleándose la técnica de espectroscopia de UV-Vis de reflexión no especular. Se empleó una celda *in situ* en la que se introduce un flujo de aire o Ar a 20 ml/min y se calentó la muestra desde RT a 400 °C usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Se tomaron espectros UV-Vis en cada paso de 100 °C.

La caracterización UV-Vis de los catalizadores de plata del capítulo 7 se ha realizado en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR marca Varian, modelo Cary 5000, en el rango de 200-800 nm que lleva acoplado un accesorio de reflectancia difusa.



### **3.1.7. TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA**

Las técnicas de microscopía electrónica aportan información sobre la forma de las partículas así como de la textura, morfología y composición química de la superficie de los catalizadores de estudio [1].

#### **3.1.7.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) se basa en la medida de la emisión de electrones secundarios o retrodispersados emitidos por la muestra cuando se hace incidir sobre ella un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico produciendo una serie de transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía. Esta técnica aporta un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra en función del tipo de emisión detectada; así se pueden obtener imágenes de la topografía de la muestra con diferente resolución y estudiar la composición química elemental del área estudiada. La composición química elemental de la muestra se obtiene gracias a la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDXS) que se fundamenta en la especificidad del espectro de emisión de cada elemento fruto de la transición electrónica desde un orbital de alta energía a uno de baja energía. Dado que los materiales están compuestos por diversos elementos con sus respectivos espectros de emisión característicos, es necesario un detector semiconductor que separa y cuantifica los fotones de rayos X según sus energías incidentes [1].

La muestra se debe fijar y deshidratar antes de introducirla en la cámara de vacío del microscopio SEM. Para ello, se pega una cinta adhesiva de doble cara en un porta-muestra de carbono, y se deposita una pequeña cantidad de muestra previamente deshidratada sobre ella. Se distribuye la muestra con un porta-muestra de vidrio y se retiran las partículas que no se hayan adherido; de esta forma se consigue una película de sólido muy fina con las partículas fijadas a la cinta adhesiva. Por último, se recubre la

muestra con carbono mediante la técnica de deposición en fase vapor aumentando así su conductividad eléctrica.

El estudio del tamaño, composición y morfología de los posibles agregados de plata del *capítulo 7* se ha realizado con la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) que mejora la nitidez y la resolución espacial de las imágenes obtenidas con SEM tradicional (entre 3 y 6 veces mejor). Para ello se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido ZEISS ULTRA 55 equipado con un emisor termo-iónico convencional del servicio de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia. El sistema de microanálisis elemental utilizado ha sido un Oxford LINK ISIS System con software SEMQUANT incorporado para el procesado de datos y corrección ZAF, que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos que componen la zona de análisis previamente seleccionada en la imagen de FESEM.

### *3.1.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)*

Esta técnica aprovecha los fenómenos físico-atómicos producidos cuando un haz de electrones acelerados colisionan con una muestra ultrafina que gracias a un conjunto de lentes que conducen y modulan los electrones dispersados y transmitidos, generan una imagen final de contraste de resolución nanométrica. De esta forma se obtiene información de la estructura de los catalizadores independientemente de su cristalinidad como es el tamaño, forma y dispersión metálica.

Las muestras se prepararon mediante suspensión del sólido en etanol y aplicando ultrasonidos para conseguir su disgregación. Tras un periodo prudencial de decantación, se deposita una gota de la disolución restante con muestra en suspensión en una rejilla de cobre recubierta de carbono.

Las micrografías electrónicas de transmisión presentadas en el *capítulo 6* fueron obtenidas en un microscopio JEOL JEM 2100F operando a 200

kV usando una cámara GATAN SC200 CCD para las imágenes de alta resolución o HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) y de escaneo o STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Este último modo de operación ha permitido realizar microanálisis elemental usando la espectroscopía de rayos X de energías dispersivas o EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) con un detector Oxford Instruments X-MAX 80 acoplado. Las distribuciones de tamaño de partícula fueron obtenidos a partir de la medida de las distancias características de aproximadamente 100 partículas en diferentes regiones representativas de las distintas microfotografías.

### **3.2. TÉCNICAS DE SINCROTRÓN: ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS)**

Las técnicas que utilizan la radiación sincrotrón son muy útiles en catálisis heterogénea para los estudios de caracterización de sólidos [7, 8] que requieren una elevada resolución temporal y/o espacial que no puede ser obtenida mediante el empleo de fuentes de radiación convencionales.

En el caso concreto de los materiales estudiados en esta tesis, zeolitas intercambiadas con metales, es muy importante disponer de un elevado flujo de fotones por unidad de superficie generada en las instalaciones sincrotrón. Esta brillante radiación permite la identificación fiable de la estructura atómica local de los centros activos en los catalizadores además de posibilitar el estudio de sistemas conteniendo líquidos a pesar de la elevada absorción de rayos X de este tipo de fase.

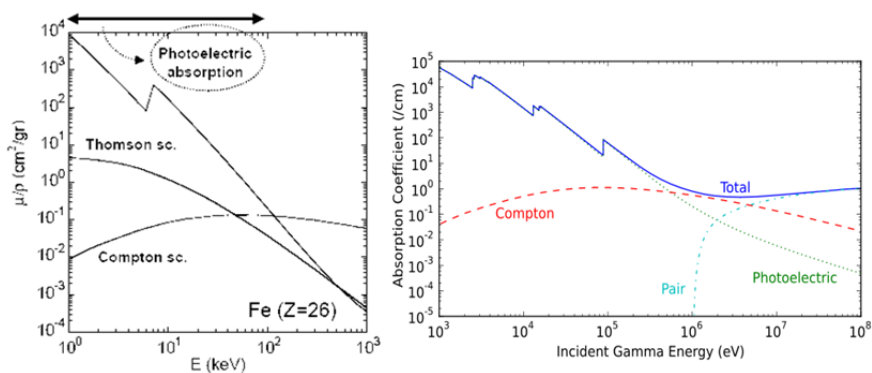
Se ha utilizado la espectroscopía de absorción de rayos X o XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) para el estudio del estado de oxidación y de la estructura local alrededor de diferentes centros metálicos (Cu, Co, Pd, Pt, Sn y Ag). Se trata de una técnica muy demandada en la investigación académica e industrial y dado que su acceso es limitado, los estudios aquí presentados son el resultado de los experimentos realizados durante los

tiempos de medida concedidos en varios sincrotrones europeos a través de proyectos competitivos.

Dado que esta técnica es el hilo conductor de esta tesis, los siguientes apartados profundizan en los fundamentos de espectroscopía de rayos X así como en el procedimiento utilizado para el análisis de datos.

### 3.2.1. FENÓMENO DE ABSORCIÓN FOTOELÉCTRICA

El fenómeno de absorción fotoeléctrica no es el único suceso derivado de la interacción radiación-materia sino que existen otros fenómenos como la dispersión de la radiación (Compton y Rayleigh) y la producción de pares electrónicos (*figura 3.1*). Sin embargo, en el rango de energía de los rayos X [1-100 keV] donde se encuentra la mayoría de energías de enlace electrón-núcleo de los elementos de la tabla periódica, el efecto fotoeléctrico es el dominante pudiéndose despreciar la contribución del resto.



**Figura 3.1. Fenómenos de interacción radiación-materia en función de la energía (keV).**

Este fenómeno se produce cuando un fotón de rayos X incidente dispone de la energía necesaria ( $E$ ) para promocionar un electrón de un nivel interno de energía a un estado cercano al nivel Fermi de energía. Esta energía se conoce como energía umbral ( $E_0$ ) y se encuentra "cuantizada" no existiendo fenómeno de absorción hasta que el fotón incidente alcanza

este "cuanto" de energía, el cual es específico de cada elemento de la tabla periódica, capa electrónica y tipo de orbital al que pertenezca el electrón a excitar, así como del estado de oxidación y del entorno atómico local del elemento absorbente. Existen valores tabulados de  $E_0$  para los electrones de los átomos en su estado fundamental asignándoles un nombre en función de la capa y del orbital al que pertenece:

**Tabla 3.1. Nombre de las transiciones electrónicas en función del electrón interno excitado**

TRANSICIÓN	NOMBRE DEL BORDE DE ABSORCIÓN
1s→ continuo	K
2s→ continuo	$L_1$
2p→ continuo	$L_2, L_3$
3s→ continuo	$M_1$
3p→ continuo	$M_1, M_2$
3d→ continuo	.....

En el caso ideal de un átomo aislado, el electrón promocionado que será llamado a partir de ahora "foto-electrón", abandona el átomo y se propaga en el espacio en forma de onda con una energía cinética ( $E_c$ ) igual a  $E_c = E - E_0$ . Por tanto, con el proceso de absorción se genera un hueco en un nivel interno y un foto-electrón, quedando el átomo en un estado excitado. La *figura 3.2* muestra este nuevo estado del átomo, con defecto electrónico en una capa interna, y por tanto muy inestable con una vida promedio muy corta, produciéndose casi de forma instantánea transiciones electrónicas secundarias, también llamadas de decaimiento, desde las capas más externas al nivel interno desocupado. El primer proceso producido es la fluorescencia de rayos X en la que un electrón de un nivel superior de energía será el encargado de llenar el hueco electrónico interno derivado del evento de absorción y como consecuencia del exceso de energía se generará rayos X de energía bien definida denominada línea de fluorescencia. Estas líneas son características del elemento sirviendo como identificador y puede usarse

para cuantificar la concentración de dicho elemento en un sistema. Un segundo proceso de decaimiento es el conocido como Auger, en el que un electrón se desplaza desde un estado energético superior al hueco interno y un segundo electrón, denominado Auger, promociona al continuo.

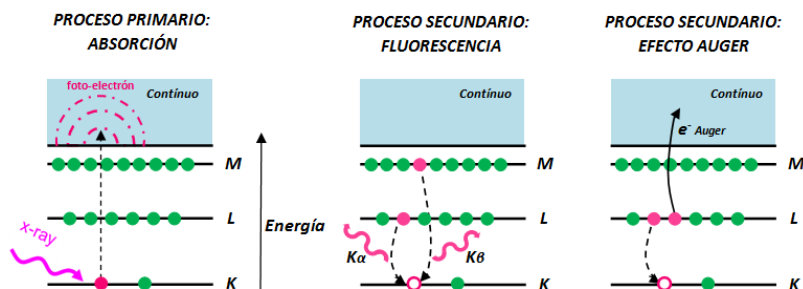


Figura 3.2. Proceso de absorción (primario) y procesos secundarios derivados de éste.

En el régimen de los rayos X más energéticos, denominados duros ( $E > 2$  keV), es más probable que se produzca la fluorescencia de rayos X mientras que a bajas energías o con rayos X menos energéticos (blandos) el proceso Auger será dominante. Estos procesos servirán para la medida indirecta de la absorción así como fundamento para el desarrollo de otras espectroscopías como la de emisión de rayos X en sus múltiples variantes [9].

### 3.2.2. FUNDAMENTOS DE XAS

#### 3.2.2.1 REGLAS DE SELECCIÓN

No todas las transiciones electrónicas están permitidas, sino que éstas se rigen por unas "reglas de selección" precisas que indican que transiciones son posibles y cuáles no. Así por ejemplo, la promoción de un electrón  $1s \rightarrow np$  y un electrón  $2p \rightarrow nd$  están permitidas por las reglas de selección y se conocen con el nombre de transiciones dipolo, y sus intensidades son inversamente proporcionales a la densidad de estados ocupados (DOS) con carácter p y d respectivamente.

El fenómeno de absorción principal puede ser descrito por estas transiciones electrónicas dipolo permitidas que son las más intensas y predominantes. Sin embargo al igual que ocurre en otras espectroscopías, otras transiciones poco probables según las reglas de selección pueden ser observadas en el espectro XAS, principalmente trabajando en la región de rayos X duros. Así por ejemplo, para la primera línea de metales de transición medidos en el borde de Absorción K se pueden observar transiciones débiles  $1s \rightarrow 3d$  antes del borde de absorción correspondiente a la transición principal  $1s \rightarrow 4p$ . Estas transiciones en los metales con capas 3d vacías, se deben principalmente a la hibridación local de orbitales 3d-4p además del posible acoplamiento directo cuadrupolar [10-12]. Por tanto, la observación de estas transiciones puede ser usado como prueba de la geometría molecular, con una intensidad directamente proporcional a la progresiva distorsión del entorno centrosimétrico alrededor del átomo de estudio:  $I_{\text{octaédrico}} < I_{\text{plano cuadrado}} < I_{\text{tetraédrico}}$  [10, 13]. La resolución energética de los instrumentos ópticos de medida y la polarización del haz de rayos X serán aspectos importantes a tener en cuenta si el interés se centra en el análisis de este tipo de transiciones [14].

### 3.2.2.2 REGIONES DEL ESPECTRO

La transición principal origina un pronunciado incremento de la señal de absorción denominado borde de absorción. La región cercana a este borde se conoce con el nombre XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy) y comprende un rango aproximado de energía  $E_0 \pm 50$  eV como se muestra en la *figura 3.3*. Esta región aporta importante información sobre el estado de oxidación, la densidad de estados no ocupados (y con ello HOMO-LUMO) y la geometría del átomo absorbente [15].

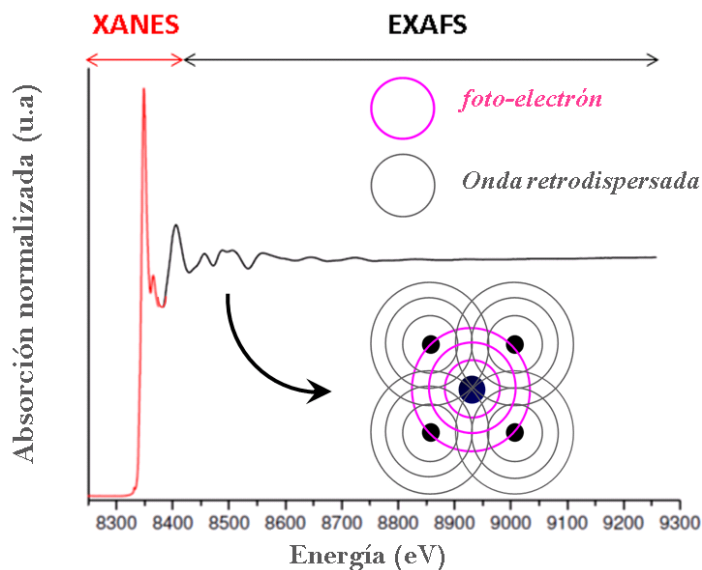


Figura 3.3. Espectro XAS normalizado donde se distinguen los dos regiones XANES (rojo) y EXAFS (negro).

El desarrollo de la teoría formal para el fenómeno de absorción es prácticamente la misma para todo el espectro y está basada en las reglas de selección o regla de Fermi. Sin embargo, la interpretación matemática de la región XANES es más complicada que la región EXAFS, ya que existen múltiples factores que afectan considerablemente al entorno de la energía de absorción (multipletes debidos a la baja energía cinética del foto-electrón o la influencia del hueco electrónico generado durante el proceso de absorción) [16, 17]. De esta forma, no existe una única y simple descripción matemática de la región XANES que permita su análisis de forma cuantitativa, métodos que están basados principalmente en cálculos *ab initio* [16, 18, 19]. Por ello, el análisis normalmente tiene un carácter cualitativo por comparación de la forma y posición del borde de absorción - muy sensibles a variaciones del estado de valencia formal, tipo de ligando y entorno de coordinación- con referencias de compuestos conocidos, de ahí que se conozca como técnica de "huella dactilar". En muchos sistemas es posible además efectuar un análisis mediante



combinación lineal de espectros de compuestos de referencia o modelos, pudiendo obtener información semi-cuantitativa además de cualitativa [17].

Los átomos dentro de un sólido o un líquido no se encuentran aislados sino que forman parte de redes complejas de átomos. El foto-electrón expulsado interactuará con las nubes electrónicas de los átomos circundantes, así como con las ondas retrodispersadas por dichas interacciones. Éstas se traducirán en oscilaciones de la intensidad de la onda transmitida en el espectro de absorción; las crestas se forman por la interacción positiva de ondas en fase y los valles la interacción de ondas completamente desfasadas. El análisis riguroso de estas oscilaciones permite conocer el entorno local del átomo absorbente. Esta región del espectro se conoce con el acrónimo inglés EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) y comprende el rango  $[E_0 + 50 \text{ eV} - E_0 + 1000 \text{ eV}]$ .

Las oscilaciones aisladas de la región EXAFS quedan descritas mediante la función  $\chi(E)$  que tiene en cuenta únicamente las interacciones con los átomos vecinos:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

donde:

$\mu(E)$ : medida del coeficiente de absorción

$\mu_0(E)$ : función de fondo suavizada de la absorción del átomo aislado

Para poder comprender mejor esta región del espectro se asume un comportamiento ondulatorio del foto-electrón originado del proceso de absorción, siendo común convertir la energía de los rayos X en unidades

de número de onda del foto-electrón ( $k$ ) cuyas dimensiones son distancia<sup>-1</sup> y que se define como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{h^2}}$$

Donde:

E: Energía medida

$E_0$ : energía umbral o energía del borde de absorción

m: masa del electrón

h: constante de Planck

Teniendo esto en cuenta y que las oscilaciones de la región EXAFS son la suma de las frecuencias correspondientes a diferentes esferas de coordinación de un mismo tipo de átomos vecinos, se llega a una expresión general de la ecuación en función de  $k$  [20]:

$$\chi(E) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

Donde:

$f_j$  y  $\delta_j$ : propiedades de scattering fotoeléctrico de los átomos vecinos

$N_j$ : número de átomos vecinos

$R_j$ : distancia al átomo vecino

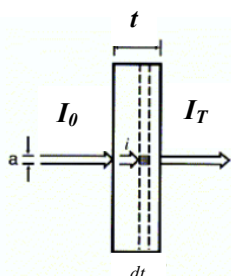
$\sigma_j^2$ : desorden térmico y estático de las distancias a los átomos vecinos

Esta es la ecuación que se aplica para el análisis de la región EXAFS la cual nos permite extraer información del tipo, número ( $N$ ) y distancia ( $R$ ) de los átomos vecinos así como del desorden térmico y estático del material ( $\sigma^2$ ). El desarrollo matemático seguido para alcanzar dicha ecuación no es objeto de esta tesis doctoral, pero si el lector estuviera interesado en ello o en una ampliación de los fundamentos de la técnica,

puede consultar cualquier libro referente a la espectroscopía de absorción de rayos X [21, 22] o alguna revisión bibliográfica de la técnica [10, 23].

### 3.2.3. EXPERIMENTO XAS

En los experimentos XAS, el valor de la absorbancia de un material se obtiene en función de la energía de los fotones incidentes. Esta absorbancia se define como el producto  $\mu.t$ , donde  $\mu$  es el coeficiente lineal de absorción y  $t$  es el espesor de la muestra. De forma general, se calcula indirectamente con el registro de la intensidad del haz de fotones incidente ( $I_0$ ) y transmitido ( $I_T$ ) relacionados a través de la ley de Beer-Lambert para el fenómeno de absorción (figura 3.4).



$$I_T(E) = I_0 \cdot e^{-\mu(E).t}$$

$$\text{Absorbancia} = \mu(E).t = \ln \frac{I_0}{I_T(E)}$$

Figura 3.4. Esquema de un experimento XAS en modo transmisión y cálculo de la absorbancia de la muestra.

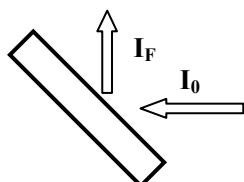
Para muestras de espesor homogéneo, la dependencia del espectro de absorción con la energía está sólo relacionado con el coeficiente lineal de absorción ( $\mu$ ) característico del material, magnitud que describe la probabilidad de absorción de un fotón de rayos X. En el caso ideal de un átomo aislado,  $\mu_0$  es una función monótona decreciente de la energía ( $E$ ) que depende de parámetros como la densidad ( $\rho$ ), la masa atómica ( $A$ ) y del número atómico ( $Z$ ):

$$\mu_0 = \frac{\rho Z^4}{AE^3}$$

En el caso particular de muestras muy concentradas o extremadamente diluidas, o heterogeneidad del comportamiento en función del espesor de

la muestra, se recurre a configuraciones alternativas, como son la medida de la intensidad fluorescencia ( $I_F$ ) y el paso electrónico total (Total Electron Yield) que se muestran en la *figura 3.5*.

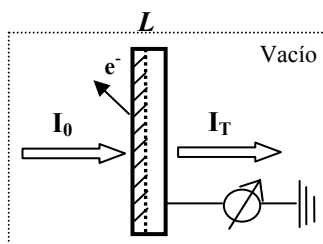
a)



$$I_F \propto \sigma$$

$$I_F \propto \text{Absorbancia} \propto \ln \frac{I_0}{I_T(E)}$$

b)



$$I_e = I_0 \mu L$$

**Figura 3.5.** a) Esquema general de un experimento de fluorescencia total y ecuaciones características; b) esquema general de un experimento de total electron yield y ecuaciones relacionadas.

### 3.2.4. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

Aunque la absorción de rayos X y especialmente la región de EXAFS es bien entendida y ampliamente aplicada a nivel experimental, sigue teniendo una serie de limitaciones [23] entre las que se destacan:

- La técnica no distingue átomos vecinos del elemento estudiado si éstos tienen números atómicos similares como son: C, O y N.
- Ensanchamiento del tiempo de vida del hueco interno generado llevando a espectros XAS intrínsecamente anchos, dificultando la interpretación detallada de los espectros.

- El grado de incertidumbre asociado a los números de coordinación calculados es bastante elevado y está muy correlacionado con el factor Debye Waller o de desorden térmico y estático ( $\sigma^2$ ). Esto es especialmente relevante en los experimentos *in situ*, generalmente realizados a elevada temperatura y por tanto presentarán un elevado factor de desorden térmico.
- Un espectro de absorción de rayos X recoge la contribución de todos los átomos de la especie atómica elegida presente en la muestra y genera una señal promediada de todos ellos. Por tanto, es difícil de resolver en casos donde existen una gran variedad de estados geométricos y electrónicos del elemento objeto de estudio.

Esta última limitación puede ser resuelta en parte utilizando XAS selectivo. En un experimento XAS tradicional, la absorción de rayos X es determinada como función de la energía. Así, el hueco interno creado después de la excitación del electrón de ese nivel cercano al núcleo es llenado vía emisión Auger o fluorescencia (transición de un electrón de un nivel más alto de energía al hueco electrónico interno generado con emisión de energía característica), lo cual también puede ser medido para determinar la señal de absorción. Adaptando entonces el dispositivo experimental se consigue medir XAS de valencia selectiva mediante la sintonización de la energía de fluorescencia de medición del detector a la línea de energía de fluorescencia de una valencia particular [24, 25].

### 3.2.5. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

La mayoría de los catalizadores industriales son materiales complejos que operan en condiciones de presión y temperatura elevadas. De hecho cualquier variación de estas condiciones, de las propiedades físicas o químicas de los materiales empleados o las características de los reactores donde se lleva a cabo las reacciones, supone un obstáculo para la comprensión del funcionamiento real del catalizador y por tanto, del diseño racional de nuevos y mejorados materiales.

Si se quiere obtener información a nivel atómico realística y representativa de los sistemas catalíticos en condiciones reales de operación, se recurre a técnicas como la espectroscopía de absorción de rayos X *in situ* o en condiciones *operando* [26]. Dado que el diseño de las celdas de reacción es un factor clave para este tipo de experimentos, las características particulares serán explicadas con más detalle en el *capítulo 4*.

Todos los datos obtenidos y presentados en la presente tesis doctoral han sido analizados con los software *Viper v 10.1* [27] y *Athena* [28] para Windows. De forma general, se ha seguido un mismo procedimiento tanto en la normalización de los espectros, como en el tratamiento de los datos y métodos de análisis empleados.

#### 3.2.5.1 NORMALIZACIÓN DE LOS ESPECTROS

El procedimiento seguido para la normalización de los espectros es el standard para este tipo de datos [15] que es independiente del tipo de medida realizada (transmisión o fluorescencia) consistente en los siguientes pasos:

- i. Se convierte las medidas de intensidad en  $\mu$  (E), corrigiendo probablemente de esta forma errores sistemáticos de la medida como los efectos de autoabsorción y el tiempo muerto del detector.

- ii. Se sustrae la contribución a la absorción de otros átomos distintos del elemento de interés así como el fondo instrumental, conocido en su conjunto como fondo de la región pre-borde, aplicando una función polinómica como la ecuación de Victoreen.
- iii. Se identifica y posiciona la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) típicamente en el máximo de la primera derivada.
- iv. El salto de absorción es normalizado a 1 de manera que se represente la absorción de una unidad de rayos X.
- v. Con el fin de aislar la contribución única de los átomos del entorno cercano del elemento de estudio (señal EXAFS), se aplica una función de suavizado en la región post-borde para eliminar la contribución  $\mu_0(E)$  aproximada de un átomo aislado del elemento.
- vi. Por último se aísla la señal EXAFS  $\chi(k)$ , donde  $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2}$ .

### 3.2.5.2 ANÁLISIS REGIÓN XANES

La señal de esta región es mucho más intensa que la obtenida en la región EXAFS por lo que el análisis exclusivo puede realizarse con concentraciones bajas y con condiciones físicas de la muestra alejadas de las idóneas. A pesar de la relativa facilidad de medida la interpretación de esta región del espectro es complicada ya que, como se ha comentado en el capítulo, no existe un tratamiento matemático simple para su interpretación cuantitativa, recurriendo principalmente a complejos cálculos *ab initio* [16, 18, 19].

Por tanto, esta región suele ser descrita de forma cualitativa aunque en ocasiones se puede realizar una aproximación semi-cuantitativa:

- **Química de coordinación.** Se puede conocer la geometría alrededor del átomo de estudio, diferenciando entre octaédrica, octaédrica distorsionada, tetraédrica, etc.
- **Estado de oxidación.** Diferenciación de distintos estados de oxidación promedio y cuantificación de fases presentes en un material.
- **Orbitales moleculares.** Posible detección de hibridación p-d del átomo central con ligandos.
- **Estructura de bandas.** Densidad de estados electrónicos ocupados/ no ocupados (DOS) y por ende los últimos orbitales moleculares ocupados y los primeros vacíos (HOMO y LUMO).

Se dice que la región XANES actúa como “huella dactilar” a la hora de identificar compuestos y/o fases que forman parte del elemento de estudio. Esto quiere decir que, tanto la posición de la energía del borde de absorción como la forma y rasgos característicos de esta región son sensibles al estado de oxidación, tipo de ligando y entorno de coordinación. Por ejemplo, un desplazamiento de la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) hacia mayores energías se traduce en un mayor estado de oxidación promedio del material o la altura y posición de un pico en la región pre-borde de absorción aporta también información del estado de oxidación así como del entorno de coordinación, ya que es tanto más intenso cuanto menor es la simetría alrededor del átomo de estudio siguiendo el orden  $I_{\text{Tetraédrico}} > I_{\text{Octaédrico dist.}} > I_{\text{Octaédrico}}$  [10, 13].

De esta manera una buena elección de los compuestos de referencia con estados de oxidación, tipos de ligandos y entornos de coordinación conocidos y fiables, es fundamental ya que permite por simple analogía, caracterizar los centros del elemento de interés. Además, en el caso de la posible coexistencia de varias fases en el material, permite el cálculo



aproximado de la proporción de cada una de estas mediante el método de combinaciones lineales y aplicando como condición el error mínimo cuadrático [29, 30].

### 3.2.5.3 ANÁLISIS REGIÓN EXAFS

Se aplica la transformada de Fourier a la función EXAFS aislada y expresada como  $k^n \chi(k)$ , donde  $k$  es el número de onda antes descrito y  $n$  un número entero ( $n=1,2$  o  $3$ ), utilizando este factor  $k^n$  para compensar la atenuación de la amplitud de la señal EXAFS a valores  $k$  elevados [31]. Se consigue una distribución radial en función de  $R$  (distancia expresada en Å) donde cada uno de los máximos de la transformada de Fourier (FT) corresponde a uno o varios tipos de átomos vecinos a una distancia determinada que se conoce como esfera de coordinación. Para su ajuste se necesitan los factores de scattering (amplitud y fase) de cada una de las ondas contribuyentes a la ecuación EXAFS, provenientes tanto del scattering simple como múltiple que son obtenidos de modelos cristalográficos (bien teóricos o prácticos) utilizando el software ATOMS [32] y aplicando el código FEFF6.0 [33]. Es importante destacar que las distancias descritas para los modelos suelen ser mayores que las observadas a simple vista en el gráfico de la FT; es lo que se conoce como desplazamiento de fase (*scattering phase-shift*) y que típicamente toma un valor de  $0.5 \text{ \AA}$  [10, 15].

Recordando la ecuación de EXAFS simplificada [20]:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

Los parámetros de amplitud y fase obtenidos de los modelos son  $f(k)$  y  $\delta(k)$  son conocidos y nos permiten calcular los valores de los parámetros  $N_j$  (número de vecinos de una determinada esfera de coordinación) y  $R_j$  (distancia a estos desde el átomo central) así como  $\sigma_j^2$  (factor Debye Waller o de desorden térmico y estático del material) presentes en la

ecuación EXAFS. Los valores de los números de coordinación y distancias calculados suelen presentar un error aproximado de 20- 25 % y 10 %, respectivamente [34].

Se incluye un factor de corrección por la presencia de múltiples electrones que provoca pérdidas inelásticas ( $S_0^2$ ) característico de cada elemento medido, y que será un parámetro a calcular y fijar antes de comenzar el análisis. El valor de  $S_0^2$  se obtiene ajustando la primera esfera de coordinación de la referencia del metal medido al comienzo del experimento con los datos teóricos del modelo del mismo.

El análisis de los parámetros EXAFS se ha llevado a cabo ajustando tanto el módulo como la parte imaginaria de la FT. Se comienza por la primera esfera de coordinación que una vez ajustada, se amplía a la segunda y así sucesivamente. El intervalo de ajuste varía para cada experimento, material y calidad de la medida, siendo un dato a presentar en las tablas de resultados. Se ha intentado mantener en la medida de lo posible, el mayor número de parámetros libres cumpliendo el teorema de Nyquist para EXAFS [35]. Algunos de los parámetros con una evidente correlación o que obtuvieron valores con un escaso significado físico, tuvieron que ser acotados. Así por ejemplo, se ha optado por asumir que el  $\Delta E_0$  (parámetro incluido en el software *Viper*) para las esferas de coordinación que envuelven un mismo elemento es el mismo y para elementos diferentes no puede variar más de  $\pm 0.5$  eV. También se han hecho restricciones menos estrictas en los factores de Debye Waller ( $\sigma^2$ ), acotando su valor en el rango [0.003-0.022] para intervalos de trabajo con T [25-500 °C].

### 3.3. BIBLIOGRAFÍA

1. M. S. Faraldós, C. Goberna. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Biblioteca de Ciencias, ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 2012, Madrid.
2. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60 (2), 309-319.
3. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. K. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2003, Dordrecht, Boston, London: Academic Publishers.
4. B.C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. Boer. *Journal of Catalysis*, 1964, 3 (1), 32-37.
5. W. M. Harkins, G. Jura. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66, 1366-1373.
6. M. Fadoni, L. Lucarelli. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, 120, 177-225.
7. D. C. Bazin, D. A. Sayers, J. J. Rehr. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 11040-11050.
8. D. Bazin, C. Mottet, G. Tréglia. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200, 47-54.
9. U. Bergmann, P. Glatzel. *Photosynthesis Research*, 2009, 102, 255.
10. J. E. Penner-Hahn. *X-ray absorption spectroscopy*. 2005, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA: John Wiley & Sons Ltd.
11. R. A. Scott, K. O. Hodgson. *Chemical Physics Letters*, 1982, 88, 595-598.
12. J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila. *Introduction to the Theory of X-ray spectra*. 2016, Nordita School on Photon-Matter Interaction.
13. F. de Groot, G. Vankó, P. Glatzel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21, 104207.
14. T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon. *Journal of American Chemical Society*, 1997, 119, 6297-6314.
15. M. Newville. *Fundamentals of XAFS*, Consortium for Advanced Radiation Sources: University of Chicago, Chicago, IL, 2004.
16. G. S Henderson, B. J. A. Moulton, F. M. F. de Groot. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2014, 78, 75-138.

17. M. Newville. *Fundamentals of XAS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, : University of Chicago, IL, 2004.
18. F. M. F. de Groot. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 190, 012004.
19. G. Bunker. *Interpreting XANES*. BCPS/CSRRI Illinois Institute of Technology: Chicago, Illinois.
20. J. J. Rehr, R. C. Albers. *Reviews of Modern Physics*, 2000, 72 (3), 621-654.
21. G. Bunker. *Introduction to XAFS: a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. 2010: Cambridge.
22. J. A. van Bokhoven, C. Lamberti. *X-Ray absorption and X-Ray emission spectroscopy: theory and applications*. 2016: Wiley.
23. J. Yano, V. K. Yachandra. *Photosynthesis Research*, 2009, 102 (23), 241-254.
24. A. Bordage, V. Trannoy, O. Proux, H. Vitoux, R. Moulin, A. Bleuzen. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 17260-17265.
25. P. Glatzel, L. Jacquamet, U. Bergmann, F. M. F. de Groot, S. P. Cramer. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41, 3121-3127.
26. A. I. Frenkel, J. A. Rodriguez, J. G. Chen. *American Chemical Society Catalysis*, 2012, 2 (11), 2269-2280.
27. K. V. Klementiev. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34, 209.
28. B. Ravel, M. Newville. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12, 537-541.
29. S. R. Bare. *XANES measurements and interpretation*, en *EXAFS Data Collection and Analysis Course, APS*. 2005.
30. T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Neisius. *Journal of Catalysis*, 2002, 210, 67-83.
31. B. K. Teo. *Weighting scheme* en *EXAFS: basic principles and data analysis*, Springer, 1986.
32. B. Ravel. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8, 314-316.
33. J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R.C. Albers. *Journal of American Chemical Society*, 1991, 113 (14), 5135-5140.
34. I. Ascone. *IUCr 2011 XAFS Tutorial for crystallographers and beginners*, en *International Union of Crystallography*. 2011. Madrid.
35. E. A. Stern. *Physics Review B*, 1993, 48, 9825-9827.

## **Capítulo 4**

# **Infraestructura sincrotrón para las medidas de XAS *in situ***



## 4.1. LÍNEAS XAS DE LUZ SINCROTRÓN

Cada línea de medida presente en un sincrotrón está diseñada para una técnica o conjunto de técnicas específicas y por tanto, para un tipo específico de investigaciones. A pesar de que existen ciertas similitudes entre líneas, cada una tiene su instrumentación particular, que varía en función de las necesidades particulares de la técnica y de la información que se desea obtener en las medidas.

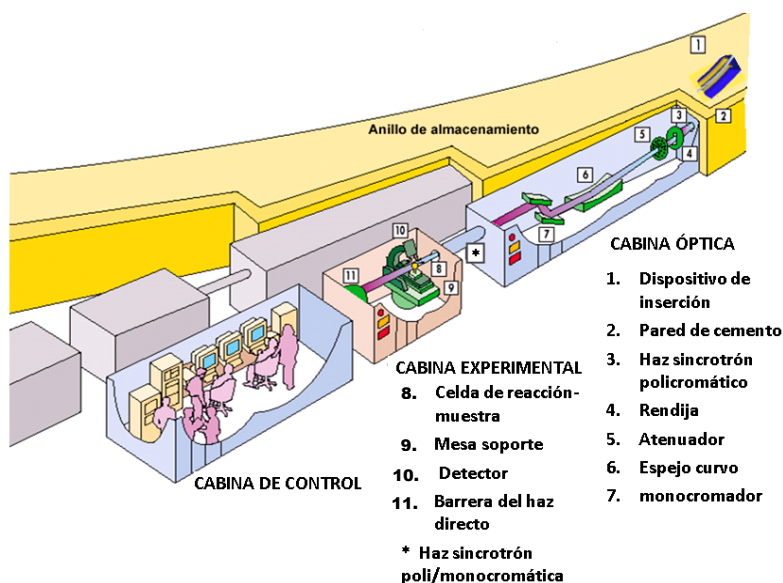


Figura 4.1. Partes de una línea de medida del sincrotrón.

La *figura 4.1* muestra las partes fundamentales en las que se divide cualquier línea de medida del sincrotrón y que nos sirve para explicar por extensión las líneas XAS de luz sincrotrón. El conjunto que forma la línea de medida está colocado como extensión de las secciones rectas que forman el anillo de almacenamiento del sincrotrón.

- **Dispositivo de inserción** (1). Se trata de un elemento fijo, responsable de la generación del haz sincrotrón o radiación electromagnética policromática (3) con características particulares en función del tipo de elemento utilizado.
- **Cabina óptica**. Sala situada a continuación del dispositivo de inserción y que alberga todos los elementos ópticos para el corte, alineamiento, focalización y selección de energía del haz de radiación (4-7). Permite "personalizar" el haz de radiación adaptándolo a las necesidades particulares del usuario de la técnica.
- **Cabina experimental**. Alberga el conjunto de medida (8-9) e incluye el detector o conjunto de estos (10) encargados de medir la propiedad de interés de la materia de forma directa o indirecta.
- **Cabina de control**. Cuenta con el conjunto de ordenadores encargados del control de todos los equipos, así como para el registro y almacenamiento de los datos obtenidos por el usuario.

La *tabla 4.1* detalla las especificaciones técnicas de las líneas de medida donde se han realizado los experimentos de XAS *in situ* de la presente tesis doctoral.

En las líneas que utilizan cámaras de ionización como detectores de la radiación, se colocan sendas cámaras de ionización antes y después de la muestra para la medida de la absorción de la muestra y una tercera cámara a continuación para la medida de referencias en serie. Las cámaras son rellenas con la mezcla óptima de gases He, N<sub>2</sub>, Ar y Kr para obtener una absorción aproximada de 20 % y 90 % antes y después de la muestra respectivamente, completando una presión total de 2 bar. Operan a 2 kV de intensidad de campo eléctrico por cada 30 cm de longitud. La señal registrada se amplifica con picoamperómetros Keithley y se digitaliza con un conversor voltaje-frecuencia pudiendo consultar el valor en la cabina de control.



**Tabla 4.1. Principales características de las líneas de medida empleadas para los experimentos de la presente tesis doctoral.**

	<b>CLÆSS- ALBA [1]</b>	<b>SuperXAS- SLS[2]</b>	<b>XAFS- ELETTRA[3]</b>	<b>DIFFABS- SOLEIL[4]</b>
<b>Ubicación</b>	Cerdanyola del Vallés-Barcelona	Villigen-Suiza	Trieste-Italia	París- Francia
<b>Energía del haz (GeV)</b>	3	2.4	2-2.4	
<b>Tipo de dispositivo de inserción</b>	Wiggler multipolar	Super-bending magnet de 2.9 T	Bending magnet	Bending magnet
<b>Rango de energías (keV)</b>	2.4- 68	4.5- 35	2.4- 27	3- 23
<b>Flujo máx. de fotones en la muestra</b>	$1.10^{13}$ ph/s/100 mA	$5.10^{13}$ ph/s/400 mA	$1.10^9$ - $1.10^{10}$ ph/s/100 mA	$1.10^{12}$ ph/s/500 mA
<b>Tamaño del haz en la muestra (HxV)</b>	$300 \times 150 \mu\text{m}^2$	$100 \times 100 \mu\text{m}^2$ - 5x 0.5 mm <sup>2</sup>	Máx. 26 x 2H x V mm <sup>2</sup>	$10 \times 10 \mu\text{m}^2$ -300 x 300 $\mu\text{m}^2$
<b>Detectores de radiación X y características</b>	Cámaras de ionización Oxford Instruments	Cámaras de ionización Oxford Instruments	Cámaras de ionización Oxford Instruments	Fotodiodos de Si
<b>Detector de fluorescencia</b>	Detector sólido de Ge de 13 elementos	Detector sólido de Ge de 13 elementos	Drift de Si	Drift de Si
<b>Otras características</b>	Resolución temporal (QEXAFS) Amplio rango espectral	Resolución temporal (QEXAFS)	-	Posibilidad de medidas XRD

## 4.2. CELDAS DE REACCIÓN

### 4.2.1. INTRODUCCIÓN

El estudio simultáneo de la actividad catalítica y estructura de los materiales heterogéneos empleados durante las reacciones químicas es de gran importancia para poder comprender el fenómeno catalítico en su totalidad y poder así desarrollar de forma racional catalizadores capaces de aportar elevadas conversiones y selectividades hacia los productos de interés.

El desarrollo de la caracterización *ex situ* ha sido extenso aportando valiosa información de los sistemas de estudio. Sin embargo es bien sabido que en muchas ocasiones los cambios en el estado físicoquímico no son representativos, aportando una información que no refleja la realidad de la reacción [5]. Es por ello que en la última década los esfuerzos han ido dirigidos al desarrollo de dispositivos experimentales que permitan la investigación de la "catálisis en acción", campo que ha experimentado un gran desarrollo y que posibilita el estudio de los materiales catalíticos *in situ* y en condiciones *operando* con una gran diversidad de técnicas combinables incluso en un mismo experimento. El término *in situ* implica la medida de la actividad catalítica de forma simultánea a la caracterización del catalizador en condiciones de operación mientras que el término *operando* más amplio, engloba las técnicas o medidas de caracterización del catalizador en las condiciones particulares de operación sin realizar medidas catalíticas [6]. Así por ejemplo, la activación de un catalizador en el que no existe una reacción propiamente con reactivos y productos para analizar, se considera un estudio de caracterización *in situ* [7]. Los trabajos en este campo y en concreto en el desarrollo de celdas de reacción para estos experimentos *in situ* y *operando* son numerosos, destacando los publicados por Weckhuysen [6].

Las diversas técnicas espectroscópicas disponibles hoy en día son herramientas potentes y versátiles muy demandadas en catálisis que

permiten identificar y caracterizar a nivel atómico e incluso electrónico los centros activos del material en una reacción química concreta, siendo éste un paso importante en el diseño de catalizadores eficientes [5]. Por ello, el diseño de la celda donde se ha de reproducir el experimento catalítico es uno de los parámetros importantes antes de iniciar un estudio espectroscópico. El principio básico a seguir en el desarrollo de celdas de reacción de este tipo es la aproximación *operando*: la espectroscopía ha de ser desarrollada en un catalizador en condiciones realísticas de reacción, tratando de reproducir lo más fidedignamente posible el escenario óptimo del catalizador en la reacción y cumpliendo con los requisitos para una buena medida espectroscópica. En muchos casos, este compromiso es difícil de alcanzar, ya que existe una tendencia a inclinar la balanza hacia el lado donde se sitúen los conocimientos del científico que aplique esta máxima. Así por ejemplo un científico con una alta especialización en física frecuentemente prefiere obviar el diseño cinético del reactor, enfocando su atención en los detalles espectroscópicos, mientras que un ingeniero químico pondrá toda su atención en el desarrollo del reactor para obtener la máxima actividad y rendimiento de los materiales catalíticos, no siendo óptimo para la realización de experimentos espectroscópicos. Si se desea obtener información espectroscópica relevante y representativa que nos permita elucidar las estructuras y funcionamiento de los sistemas catalíticos, es necesario equilibrar los esfuerzos cruzados entre ambas disciplinas [8, 9].

Desde comienzos de este siglo se ha producido un auge de nuevos diseños de celdas espectroscópicas para este tipo de estudios en condiciones *operando* [7, 10-12] e *in situ* [7, 13] y en los últimos años, el interés está enfocado al uso de celdas tipo capilar, que ofrecen una elevada uniformidad de temperatura así como una gran velocidad de adaptación a nuevas condiciones de reacción haciéndolas ideales para los estudios dinámicos [14]. Sin embargo, no es sencillo alcanzar unas condiciones de tiempo de contacto similares a las encontradas en los

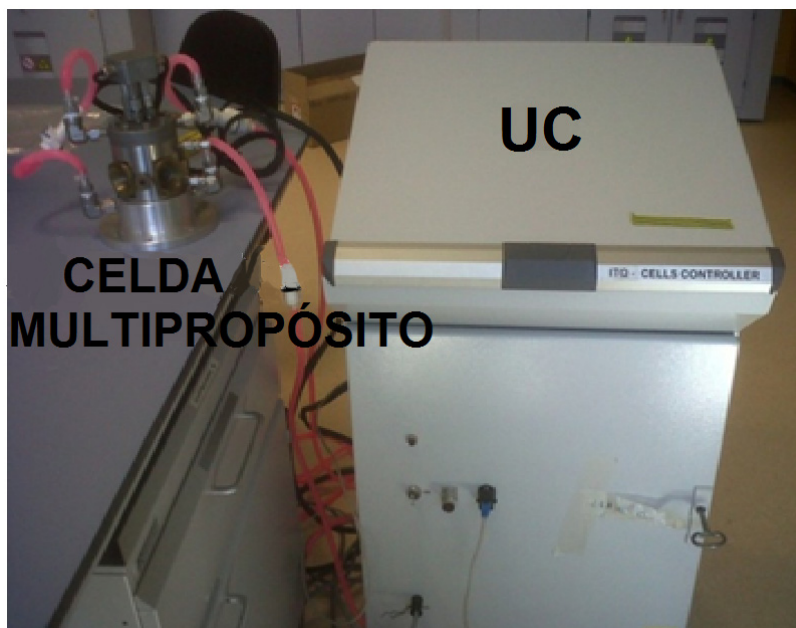
reactores convencionales sin que aparezcan serios problemas de pérdida de carga del reactor.

Antiguamente las celdas utilizadas eran una adaptación de las empleadas en otras espectroscopías como la UV-Vis, Raman o IR [15, 16] pero hoy en día existen nuevos diseños versátiles adaptados a los requerimientos de las líneas de medida y las condiciones de operación particulares. Estas celdas se encuentran disponibles en los sincrotrones a nivel europeo y permiten combinar diferentes tipos de medidas utilizando radiación de sincrotrón, siendo una de las más demandadas el binomio espectroscopía de absorción y difracción de (XAS-XRD) [17-22]. En concreto, las celdas dedicadas a los experimentos XAS han ido evolucionando y adaptándose a los cada vez más severos requerimientos técnicos como elevadas temperaturas y presiones, presencia de distintas fases como sólido-gas, sólido-líquido o sólido-líquido-gas, medidas a baja energía y utilización de técnicas de caracterización secundarias comúnmente empleadas como UV-Vis o Raman [23-26]. Algunas de las características deseables para este tipo de celdas incluyen por tanto un reducido tamaño, una buena transmisión del haz incorporando ventanas de material transparente a los rayos X resistente a presiones y temperaturas elevadas [23], una buena transmisión de calor en el interior de la celda o el control remoto de las variables del proceso.

#### **4.2.2. CELDA DE REACCIÓN MULTIPROPÓSITO**

El Instituto de Tecnología Química en colaboración con el sincrotrón ALBA-Cells han desarrollado una celda de reacción robusta, flexible y sencilla de operar, exclusiva para medidas de espectroscopía de absorción de rayos X de sólidos en atmósfera controlada y a temperaturas y presiones variables. Esta celda *Multipropósito* nacida de la colaboración del Instituto de Tecnología Química de Valencia y el sincrotrón español ALBA-Cells [27] permite además realizar experimentos de difracción de rayos X en polvo en condiciones *in situ* y dispone de dos cabezas intercambiables, una para reacciones standard en fase gas y otra en la que

además es posible aplicar al sólido diferentes condiciones electroquímicas. Actualmente se halla a disposición del usuario en la línea CLÆSS del sincrotrón español, tras su puesta a punto en varios tiempos de medida en distintos sincrotrones europeos [27, 28].



**Figura 4.2.** UC y celda Multipropósito.

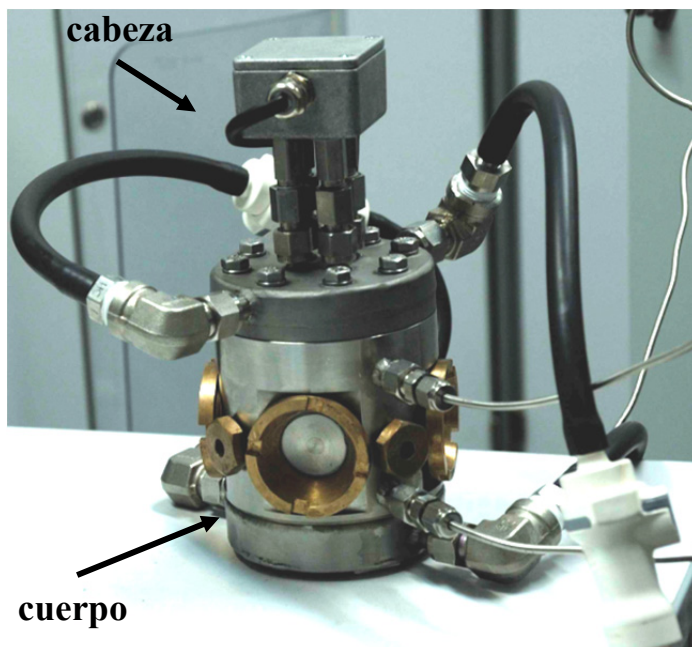
Atendiendo a las actuales exigencias de diseño de nuevas celdas espectroscópicas, se han desarrollado otras dos celdas de reacción una dedicada a estudios de catalizadores sólidos activos en fase líquida y otra tipo capilar para catalizadores que operan en fase sólido-gas. Hay pocas referencias bibliográficas sobre celdas de reacción en fase líquida para medidas espectroscópicas en condiciones *operando* en la región de los rayos X duros [15, 17, 24, 29-31] en comparación con las celdas de reacción en fase gas debido a las dificultades intrínsecas a este tipo de medidas (presencia de burbujas, problemas de difusión, etc.). Esta complejidad ha podido ser comprobada durante las primeras pruebas del

prototipo diseñado, estando actualmente en fase de mejora. La celda capilar por su parte, se ha desarrollado en línea con los últimos avances en el diseño de celdas de reducido volumen de muestra [5, 32] presentando como ventajas una distancia mínima entre la ventana y la muestra, la posibilidad de introducción de gas durante la medida, el control y variación de parámetros como la temperatura de reacción en un amplio rango de valores y a una elevada velocidad así como la seguridad de trabajar con flujo pistón en su interior. Esta celda tiene una característica única entre las distintas celdas capilar, y es que dispone además de un sistema de rotación muy estable para poder obtener datos de XRD y XAS de gran calidad.

Las tres celdas pueden ser controladas desde una misma unidad de control compatible y software específico con ligeras variaciones para cada una de ellas. En la *figura 4.2* se muestra la unidad de control (UC) conectada a la celda *Multipropósito* en uno de los laboratorios del sincrotrón español durante una prueba de estanqueidad.

Este capítulo, dedicado a la ingeniería de las celdas de XAS, se centrará principalmente en la celda *Multipropósito* que es la que se ha empleado en la totalidad de experimentos realizados en esta tesis doctoral. Para cualquier otra información o detalle técnico no contenido en el presente capítulo, se puede consultar el trabajo final de grado de Juan Hernández - Fenollosa dedicado al diseño y desarrollo de la unidad de control (UC) de la celda de reacción *Multipropósito* [33] o el artículo publicado donde se describe en detalle esta celda [27].

La celda de reacción *Multipropósito* mostrada en la *figura 4.3* es un dispositivo versátil, utilizado como herramienta para resolver numerosos problemas de catálisis heterogénea en fase gaseosa y de materiales en general [27].



**Figura 4.3. Celda de reacción Multipropósito.**

La celda está construida principalmente en acero inoxidable 316L y consta de dos piezas: cabeza y cuerpo. Sus principales características se detallan a continuación:

- Permite tanto medidas XAS como XRD en estado sólido y reacciones sólido-gas.
- Realización de medidas espectroscópicas simultáneas tales como XAS en transmisión o fluorescencia a altas energías. La cabeza está fijada al cuerpo mediante 8 tornillos lo que posibilita posicionar la muestra en diferentes ángulos respecto al haz de entrada, en función de las medidas a realizar.
- Operación en un amplio rango de temperaturas [RT-700 °C]. Para conseguir un flujo uniforme de calor, se ha colocado un calefactor eléctrico en el portamuestras de forma que permita un

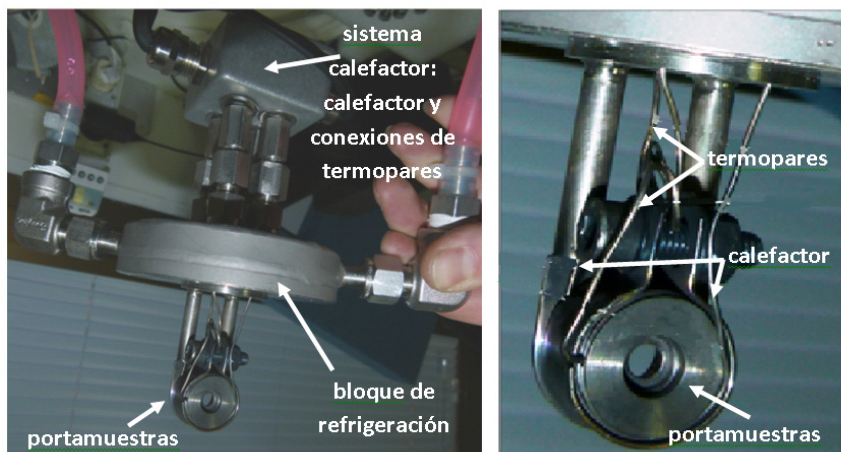
calentamiento rápido y su diseño ha sido realizado para minimizar la presencia de gradientes de temperatura en el sólido: para una muestra entre 0,5 a 1 mm de espesor, a  $T= 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P= 1\text{ bar}$  He presenta  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  de diferencia máxima en toda la superficie. Con el fin de asegurar la temperatura uniforme del sistema, la medida de la temperatura se realiza con dos termopares colocados en la base del reactor y en el propio portamuestras.

- Empleo de atmósferas reductoras, inertes y oxidantes (hasta 6 gases diferentes y mezcla de éstos) y presiones entre 1-20 bar. Su diseño interior permite un contacto rápido y fiable del gas reactivo con la muestra sólida (en atmósfera de He  $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $T= 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Los únicos gases no permitidos en este tipo de celda de reacción son aquellos que puedan dañar alguno de sus componentes de forma directa o indirecta a través de condensaciones y reacciones que originan compuestos corrosivos como ácidos, amoníaco, etc. o por incompatibilidad entre ellos (por ejemplo: hidrocarburos y  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , etc.)
- Control remoto de todas las variables de operación (temperatura, presión, caudal de gases, etc.) a través del software específico que utiliza una interface sencilla para el usuario.

#### 4.2.2.1 CABEZA

La *figura 4.4* muestra una fotografía de la cabeza de la celda *Multipropósito* así como el portamuestra en detalle, lo que se conoce con el nombre de conjunto fijo.





**Figura 4.4.** Cabeza de la celda Multipropósito (izq.) y detalle del portamuestras (dcha.).

El conjunto fijo consta de:

- Calefactor y las conexiones de los termopares situados en una caja en la parte de arriba de la cabeza y que están conectados al portamuestra.
- Bloque de refrigeración. Pieza circular con entrada y salida para el líquido refrigerante cuyo objetivo es poder estabilizar la temperatura del equipo y evitar que la junta de cierre pueda dañarse por el efecto del calor.
- Portamuestras.

El portamuestras está compuesto de una parte fija y una parte extraíble en la que se coloca la muestra. La parte extraíble del portamuestras consta de distintas piezas que han de colocarse siguiendo el orden establecido por la *figura 4.5*, asegurando así la correcta sujeción de la muestra en forma de pastilla autoconsistente (b) además del adecuado intercambio de calor en el conjunto.

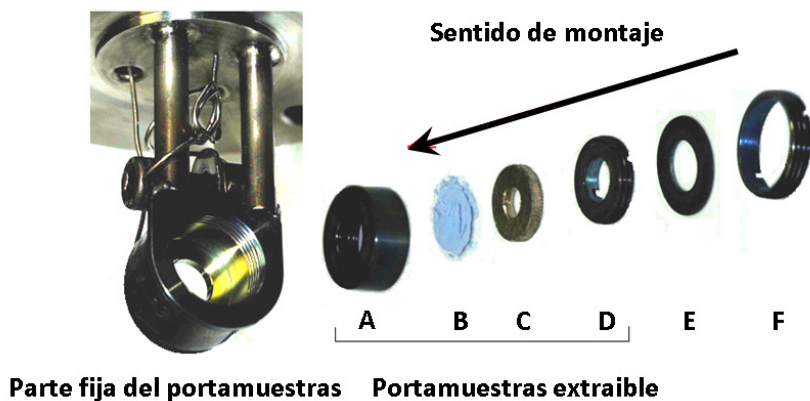


Figura 4.5. Despiece del portamuestras y sentido de montaje de la muestra dentro de este.

#### 4.2.2.2 CUERPO

En la *figura 4.6* se muestra una imagen del cuerpo de la celda, así como un esquema de su diseño.

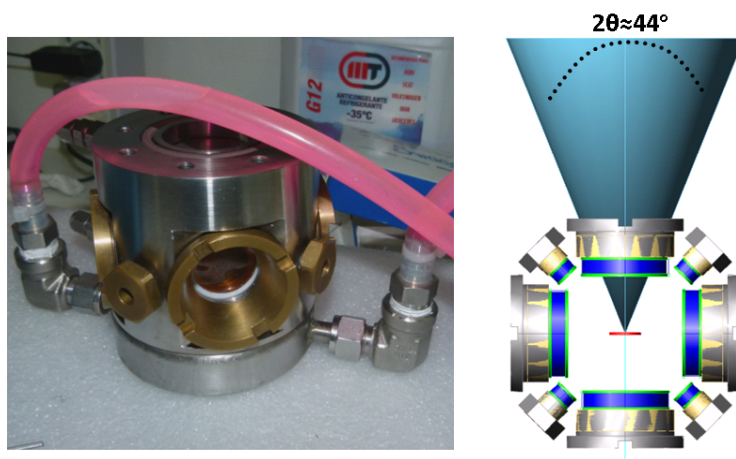
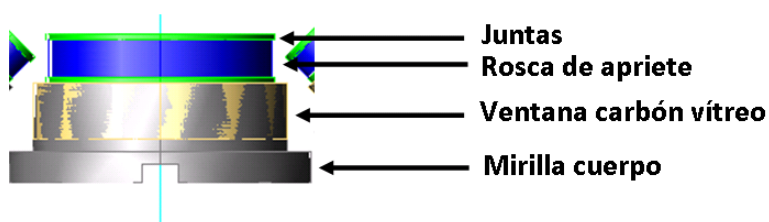


Figura 4.6. Fotografía del cuerpo de la celda (izq.) y esquema de las ventanas (dcha.).

El cuerpo dispone de:

- 4 ventanas grandes de diámetro 25 mm con un ángulo sólido de apertura  $2\theta = 44^\circ$  desde el centro de la muestra, que permiten realizar medidas de XRD y XAS en modo transmisión/fluorescencia.
- 4 ventanas pequeñas de 5 mm de diámetro para la introducción de otros sensores en el cuerpo de la celda (pirómetros, fibras ópticas, etc.).
- Bloque de refrigeración y conexiones de tuberías de paso para el fluido refrigerante.

Las 4 ventanas grandes permiten la realización de experimentos XAS en transmisión con la muestra colocada en posición perpendicular a la dirección del haz y empleando ventanas alternas, así como en fluorescencia posicionando la muestra con un ángulo de  $45^\circ$  respecto del haz incidente y empleando ventanas contiguas para la entrada del haz de rayos X incidente y salida de los fotones hacia el detector. Esta misma configuración permitiría la realización de medidas simultáneas en XAS-transmisión y una técnica secundaria, tal como UV-Vis, IR, etc.



**Figura 4.7.** Despiece detallado de una de las ventanas grandes del cuerpo de la celda.

La *figura 4.7* muestra en detalle las partes de las que se compone la ventana. Generalmente el material elegido es Kapton para los experimentos a vacío o hasta presión ambiente y carbón vítreo para los experimentos de alta presión, con espesores en el rango 2-5 mm que

permiten cierta transparencia a los rayos X además de la resistencia adecuada a las presiones de trabajo. Se encuentran encajadas en el cuerpo mediante juntas de teflón que aísla perfectamente el interior de la celda del exterior aunque pueden ser de otros materiales dependiendo de las condiciones experimentales que se utilicen.

El bloque de refrigeración del cuerpo se encuentra en la base del cuerpo y al igual que en la cabeza, son piezas huecas con una entrada y salida para que el líquido refrigerante circule a su través. La refrigeración no discurre por el cuerpo en sí pero al estar construida en acero el calor se transmite rápidamente por conducción.

#### **4.2.3. UNIDAD DE CONTROL**

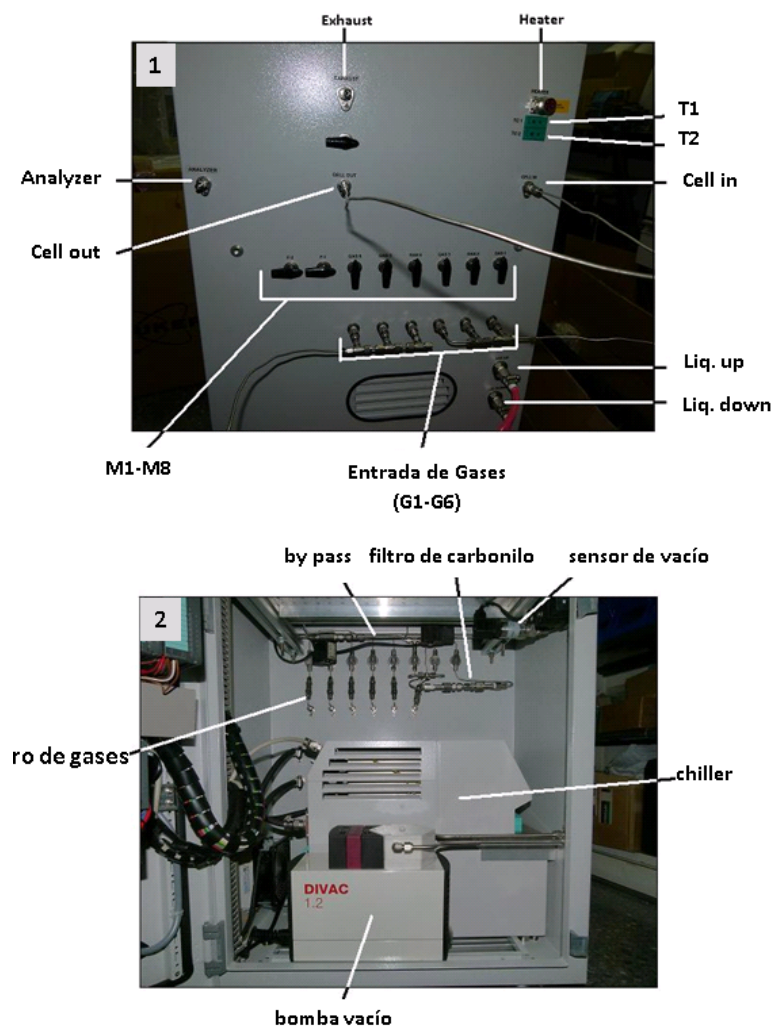
Se han fabricado dos tipos de unidades de control: una unidad de control fija o "pupitre" (UC en la *figura 4.2*) que está disponible en la línea de medida CLÆSS del sincrotrón Alba, de dimensiones 600 x 960 x 400 mm<sup>3</sup> y un peso de 100 kg y otra unidad de control móvil compuesta de dos maletas compactas sencillas de transportar. Ambas unidades de control son equivalentes, con la única diferencia que la unidad de control fija admite la conexión de hasta 6 gases de entrada, mientras que la unidad de control portátil sólo permite la conexión de hasta 4 gases. Por tanto, en este capítulo sólo se explicará las partes y funcionamiento de la unidad de control fija que es casi idéntica en su funcionamiento a la unidad de control portátil.

La unidad de control está alimentada por corriente continua a través de un cable que permite conectarla a cualquier base de potencia. Dispone además de 2 conexiones en la parte frontal para entradas y salidas auxiliares y un conector RJ45 de Ethernet para poder controlar de forma remota la UC desde la cabina de control sin necesidad de acceder a la cabina experimental. Además está dotada de una colección de autómatas que permiten controlar en tiempo real los procesos secuenciales, trabajando en modo seguro. La parte eléctrica del dispositivo experimental está adecuadamente protegido de posibles imprevistos que

pudieran surgir durante el uso del equipo como cortocircuitos, sobretensiones, contactos indirectos, etc.

#### 4.2.3.1 CIRCUITO NEUMÁTICO

En la *figura 4.8* se recogen fotografías de todos los componentes externos e internos de la UC.



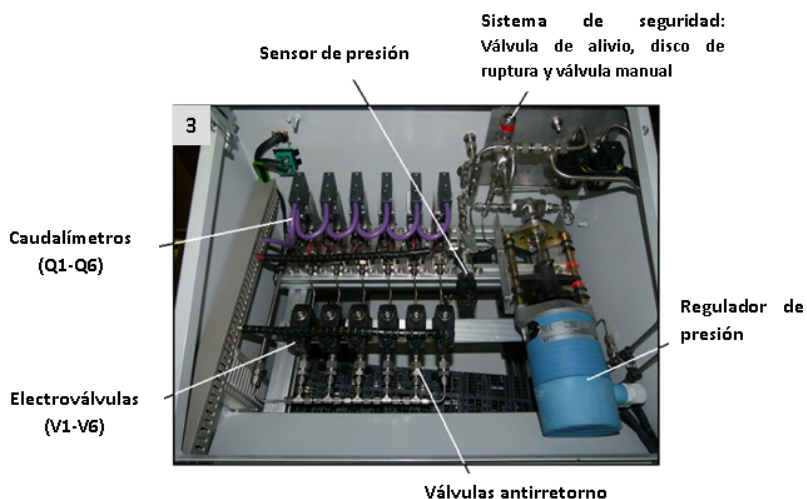


Figura 4.8. Parte exterior (1) y parte interior (2-3) de la UC.

El esquema neumático general del sistema se muestra en la *figura 4.9*. Existen seis entradas de gases (G1 -G6) con sus correspondientes *válvulas manuales* de paso denominadas M1-M6 para cada una de las líneas. Además, dispone de dos válvulas manuales extras (M7-M8) que activan/desactivan un *filtro de carbonilo* recomendado para evitar la posible contaminación de las muestras por  $\text{Fe}(\text{CO})_6$  cuando se trabaja con CO. Este compuesto se forma espontáneamente por reacción del CO a alta presión con el hierro del acero de la botella que lo contiene. Cada línea de gas dispone de un *caudalímetro* (Q1-Q6), una *electroválvula* (V1-V6) con accionamiento remoto y *válvulas antirretorno*. Todos los caudalímetros están calibrados para Helio, aportan un máximo de flujo de 100 ml/min de He con una precisión de un 0.1 %, excepto G1 que suministra un caudal máximo de 1000 mL/min de He.

Una vez seleccionados los gases a utilizar, pasan por un mezclador de gases (9) y son conducidos al reactor a través de una salida (Cell *infigura 4.8.1*) en la que se conecta tubo de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y vuelve a la unidad de control después de atravesar la celda

(Cell out- figura 4.8.1). Desde aquí (Cell in) tiene dos caminos posibles: abandonar la UC hacia una conducción de venteo (Exhaust) o bien hacia un equipo analizador de gases (Analyzer) instalado para tal fin. Así por ejemplo, se podría instalar un espectrómetro de masas para realizar experimentos *in situ* siguiendo en tiempo real la composición del gas resultante de la reacción.

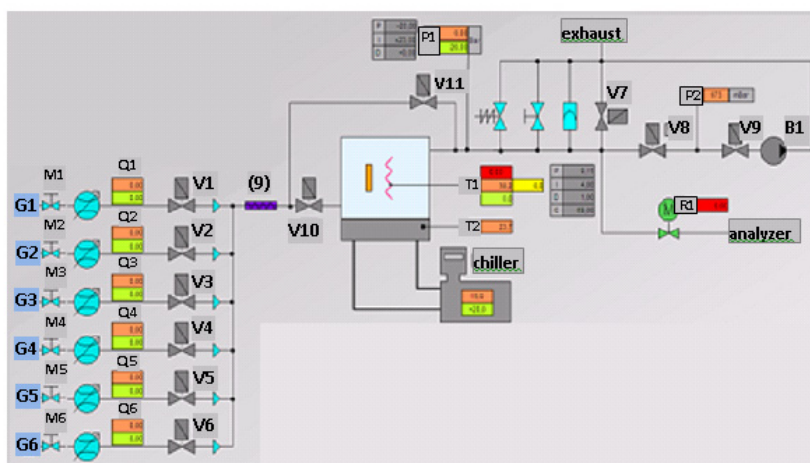


Figura 4.9. Esquema del circuito neumático, del sistema de refrigeración y anticondensación y sistema calefactor.

En el caso de que se quisiera hacer una limpieza del circuito de gases de entrada a la celda sin pasar por esta, existe una *línea de by-pass* que lo permite y controlada por una electroválvula (V11). Para poder hacerlo correctamente, se ha instalado una *bomba de vacío* (B1) modelo DIVAC 1.2 L de Leybold. La forma de operar es sencilla, y si se quiere trabajar en condiciones de seguridad y garantizar que el único gas reactivo presente en la celda es el que se introduce, se realizará una limpieza de línea cada vez que se cambie de gas/gases. Con todas las electroválvulas cerradas (incluida la del exhaust), se hace vacío mediante la bomba de vacío y una vez alcanzado se cierra su válvula, se desconecta la bomba y se introduce un gas inerte, por ejemplo He, hasta recuperar la presión

inicial. Se cierra la válvula de este gas y se repite la operación tantas veces como se considere oportuno para purgar el sistema.

#### 4.2.3.2 CONTROL DE PRESIÓN

El control de la presión en el interior de la celda y del circuito neumático es uno de los parámetros esenciales en una reacción catalítica, estando limitada por la resistencia a la ruptura por presión de las ventanas de la celda. En este diseño, la presión máxima de trabajo fue 20 bar empleando ventanas de carbón vítreo de 3 mm de espesor.

El *sensor de presión* colocado dentro de la UC (*figura 4.8.3*) está encargado de medir la presión (P1) y en caso de sobrepresión, activaría una *válvula de aguja proporcional* tipo Badger-Meter (R1) modelo RESEARCH RC200 (859) muy precisa que se mueve con un actuador lineal eléctrico MC100. Ésta se sitúa a la salida de la celda conectada a la línea de análisis y en paralelo a la unidad de venteo y purga. En caso de fallo, se ha dotado la UC de un sistema de seguridad (*disco de ruptura, válvula de alivio y válvula manual*) que permitirían el escape del gas contenido en el circuito neumático.

#### 4.2.3.3 CIRCUITO DE REFRIGERACIÓN Y ANTICONDENSACIÓN

El cuerpo de la celda ha de estar continuamente refrigerado para que los materiales (juntas, ventanas, etc.) no se deterioren o fracturen, así como para evitar la condensación de compuestos orgánicos pesados en el cuerpo y ventanas de la celda.

Para ello se ha instalado un circuito de refrigeración consistente en un termostato (*Chiller- figura 4.9*) Julavo modelo CF31 situado en el interior de la UC (*figura 4.8.2*) que permite la recirculación de un líquido refrigerante de automoción que tiene un rango de temperatura de funcionamiento aproximado [-15, 125 °C] que atraviesa la celda en sentido ascendente; abandona la UC (Liq up) frío, entra a la celda por la base y sale de ésta por la cabeza retornando a la UC (Liq down) caliente.



Este circuito funciona además como punto frío del sistema a temperatura constante, lo que posibilita un mejor control de la temperatura de la muestra.

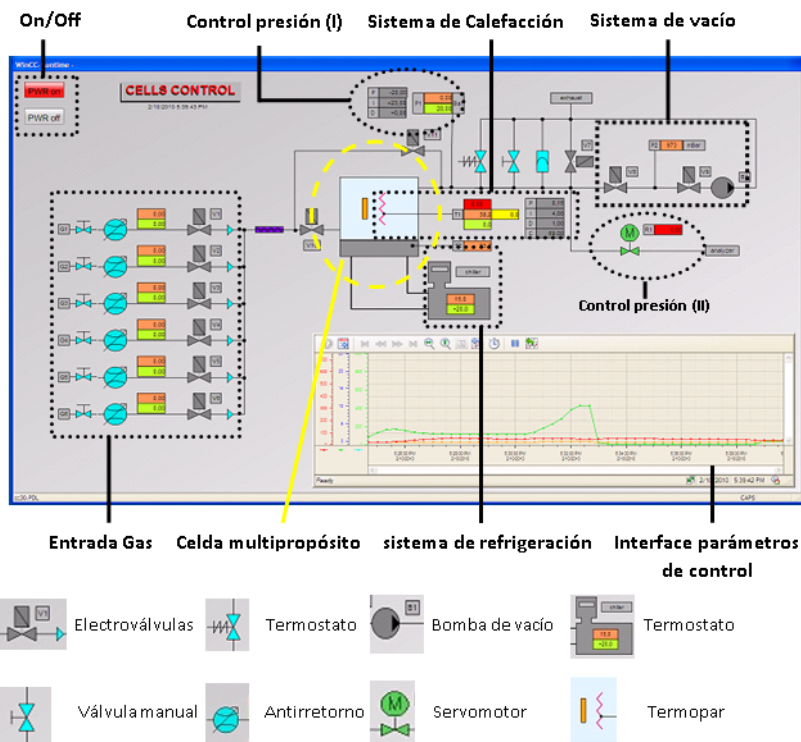
Esta misma unidad permite calentar el fluido hasta 125 °C termostatazando de esta forma la carcasa de la celda y evitando así las posibles condensaciones en las ventanas de la celda debido a la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior.

#### 4.2.3.4 CONTROL DE TEMPERATURA

El control de la temperatura de la celda se realiza mediante dos termopares (T1 y T2 en la *figura 4.9*) colocados en el portamuestras y en la base del cuerpo de la celda. De esta forma, se puede comprobar que la temperatura fijada es la real en el catalizador y que la refrigeración del cuerpo de la celda es el adecuado. El sistema calefactor (*Heater*) situado en la cabeza de la celda como se aprecia en detalle la *figura 4.4*, es el encargado de suministrar la temperatura requerida en el medio de reacción.

#### 4.2.4. SOFTWARE

El software puede ser ejecutado desde un ordenador situado en la cabina de control que controla de forma remota la UC situada en el interior de la cabina experimental. La interface con el usuario se muestra en la *figura 4.10* e integra medidas en tiempo real de presión, temperatura, etc. así como los cambios que se realicen durante el experimento.



**Figura 4.10. Interface con el usuario del software de control de la UC y celda Multipropósito.**

**Entrada Gas.** Los 6 gases se pueden utilizar de forma individual o bien de forma simultánea en forma de mezcla de gases, controlando de forma precisa el caudal introducido de cada uno de ellos en la celda y el paso del gas en el sistema. Las válvulas manuales que se encuentran antes del caudalímetro han de ser accionadas desde la propia UC.

**Sistema de calefacción y refrigeración.** Una resistencia conectada al portamuestras de la parte fija de la cabeza de la celda, permite calentar la muestra hasta temperaturas de 500 °C. Con el sistema es posible controlar no sólo el valor de consigna sino también la velocidad de calentamiento

expresada en °C/s y que puede ser modificada atendiendo a las necesidades del experimento. Se puede controlar la temperatura de la celda en tiempo real gracias al termopar (T2) en la base de la celda y regular la temperatura con el baño termostatzado que circula por la cabeza y la base de la celda.

**Celda multipropósito.** Permite trabajar en modo normal permitiendo la entrada de los gases a la celda y dirigir su salida hacia un analizador o directamente al sistema de venteo y purga u operar en modo *by-pass*.

**Interface parámetros de control.** En esta interface se puede seguir en tiempo real la evolución de cada uno de los parámetros que se pueden controlar con este software: temperatura, presión, caudal, etc., además de permitir exportarlos para un uso posterior.

El software para la celda de líquidos es el mismo y la interface con el usuario similar, sólo cambiaría la parte del sistema hidráulico que aparecería en la interface pero que no dispone de control remoto.

### 4.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Línea CLÆSS del sincrotrón español ALBA-Cells. <http://www.cells.es/en/beamlines/bl22-claess>.
2. Línea superXAS del sincrotrón suizo SLS. <https://www.psi.ch/sls/superxas/superxas>.
3. Línea XAFS del sincrotrón italiano ELETTRA. <https://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/xafs/xafs.html>.
4. Línea DIFFABS del sincrotrón francés SOLEIL. <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/DIFFABS#description>.
5. J.-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 3037–3047.
6. B. M. Weckhuysen. *Chemical Communications*, 2002, 97-110.
7. A. M. Beale, J. P. Hofmann, M. Sankar, E. M. van Schroyenstein Lantman, B. M. Weckhuysen. *Recent trends in operando and In situ*

- characterization: techniques for rational design of catalysts en Heterogeneous catalysts for clean technology: spectroscopy, design, and monitoring*, 365-408 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013.
8. M. A. Bañares, M. O. Guerrero-Pérez, J. L. G. Fierro, G.G. Cortez. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, (12), 3337-3342.
  9. M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares. *Chemical Communications*, 2002, (12), 1292-1293.
  10. S. B. Rasmussen, S. Perez-Ferreras, M. A. Bañares, P. Bazin, M. Daturi. *ACS Catalysis*, 2013, 3, 86-94.
  11. B. M. Weckhuysen. *In situ Spectroscopy of Catalysts en In situ Spectroscopy of Catalysts*. B. M. Weckhuysen, American Scientific Publishers, 2004.
  12. B. M. Weckhuysen. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5 (20), 4351-4360.
  13. J-D. Grunwaldt, B. S. Clausen. *Topics in Catalysis*, 2002, 18 (1-2), 37-43.
  14. B. S. Clausen, L. Graabaek, G. Steffensen, P. L. Hansen, H. Topsøe. *Catalysis Letters*, 1993, 20 (1-2), 23-36.
  15. D. Lutzenkirchen-Hecht, T. Oldag, P. Keil, H.-L. Keller, R. Frahm. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12, 216-223.
  16. F. Villain, V. Briois, I. Castro, C. Helary, M. Verdaguer. *Analytical Chemistry*, 1993, 65 (18), 2545-2548.
  17. I. J. Shannon, T. Maschmeyer, G. Sankar, J. M. Thomas, R. D. Oldroyd, M. Sheehy, R. P. Townsend. *Catalysis Letters*, 1997, 44, 23-27.
  18. J. F. Odzak, A. M. Argo, F. S. Lai, B. C. Gates, K. Pandya, L. Feraria. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72 (10), 3943-3945.
  19. A. Longo, A. Balerna, F. d'Acapito, F. D'Anca, F. Giannici, L. F. Liotta, A. Martorana. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12, 499-505.
  20. I. Pettiti, D. Gazzoli, S. Colonna, M. Inversi, M. Valigi, S. De Rossi, S. Colonna. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, 6, 1120-1124.
  21. J-D. Grunwaldt, M. Caravati, A. Bäiker. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 9916-9922.
  22. B. S. Clausen, H. Topsøe, R. Frahm. *Advances in Catalysis*, 1998, 42, 315-344.
  23. T. Kawai, K. K. Bandog, Y-K. Leef, S. T. Oyama, W-J. Chun, K. Asakura. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 882, 616.

24. S. Reimann, J. Stotzel, R. Frahm, W. Kleist, J-D.Grunwaldt, A. Baiker. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (11), 3921-3930.
25. J. L. Fulton, Y. Chen, S. M. Heald, M. Balasubramanian. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75 (12), 5228-5231.
26. A. M. Beale, M. J. van der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen. *Chemical Communications*, 2005, 3015-3017.
27. G. Guilera, F. Rey, J. Hernandez-Fenollosa, J. J. Cortes-Vergaz. *Journal of Physics Conference Series*, 2013, 430 (1), 12057.
28. C. Franch-Marti, C. Alonso-Escobar, J.L. Jorda, I. Peral, J. Hernandez-Fenollosa, A. Corma, G.Guilera. *Journal of Catalysis*, 2012, 295, 22-30.
29. A. Michailovski, J-D. Grunwaldt, A. Baiker, R. Kiebach, W. Bensch, G. R. Patzke. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2005, 44 (35), 5643-5647.
30. E. Sánchez Marcos, M. Gil, J. M. Martínez, A. Muñoz-Páez. *Review of Scientific Instruments*, 1994, 65 (6), 2153.
31. S. Hannemann, P. Trüssel, M. Casapu, A. Baiker, J-D. Grunwaldt, E. Welter, P. Haider. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 14, 345-354.
32. S. D. M. Jacques, O. Leynaud, D. Strusevich, P. Stukas, P. Barnes, G. Sankar, M. Sheehy. *Catalysis Today*, 2009, 145 (3-4), 204-212.
33. J. Hernández- Fenollosa. *Controlador Móvil para celdas de reacción catalítica en el Sincrotrón ALBA*, 2012. Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño, Universidad Politécnica de Valencia -Valencia.



**Capítulo 5**

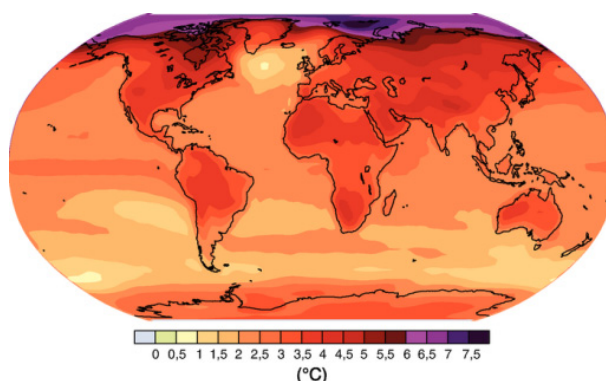
**Catalizadores Co y**  
**Cu-TNU-9**





## 5.1. INTRODUCCIÓN

En el 2010, el Consejo Nacional de Investigación de EEUU concluyó que *"el cambio climático está ocurriendo y es muy probable que sea ocasionado por actividades humanas y éste representa un riesgo significativo a una amplia gama de sistemas humanos y naturales"* [1]. Muchas organizaciones científicas independientes han emitido declaraciones similares, tanto en los Estados Unidos como en el exterior. Esto no significa necesariamente que haya unanimidad entre todos los científicos sobre cada componente del problema del cambio climático, pero existe un acuerdo general de que el cambio climático es real.



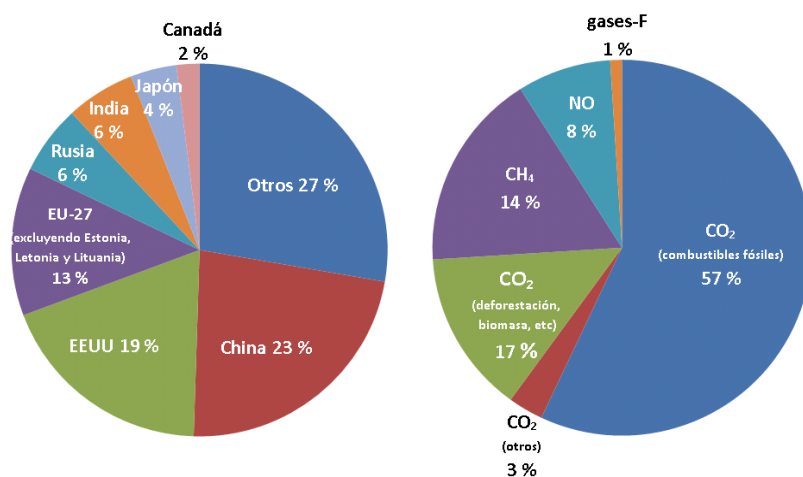
Fuente: Intergovernmental Panel on Climate Change- <http://www.ipcc.ch>

**Figura 5.1. Cambios de la temperatura superficial proyectados para finales del siglo XXI (2090-2099) en ausencia de políticas climáticas adicionales y como continuación de las simulaciones del siglo XX. Todas las temperaturas tienen como referencia el período 1980-1999.**

Estudios demuestran que el calentamiento experimentado en los últimos 50 años no puede ser explicado por factores naturales solamente sino que se debe principalmente la causa a los gases efecto invernadero derivados de las actividades humanas [2].

Las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero han aumentado desde el inicio de la era industrial, en gran medida como

resultado del crecimiento económico y demográfico, y actualmente son las más elevadas de la historia. Como consecuencia, se han alcanzado unas concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso sin precedentes en los últimos 800000 años. Hay que resaltar que más de la mitad de las emisiones contaminantes provienen de los países más desarrollados; EEUU, China y UE y que el gas contaminante más emitido, pero no el más peligroso, es el dióxido de carbono procedente del uso de combustibles fósiles tal y como muestran los gráficos de la *figura 5.2*.



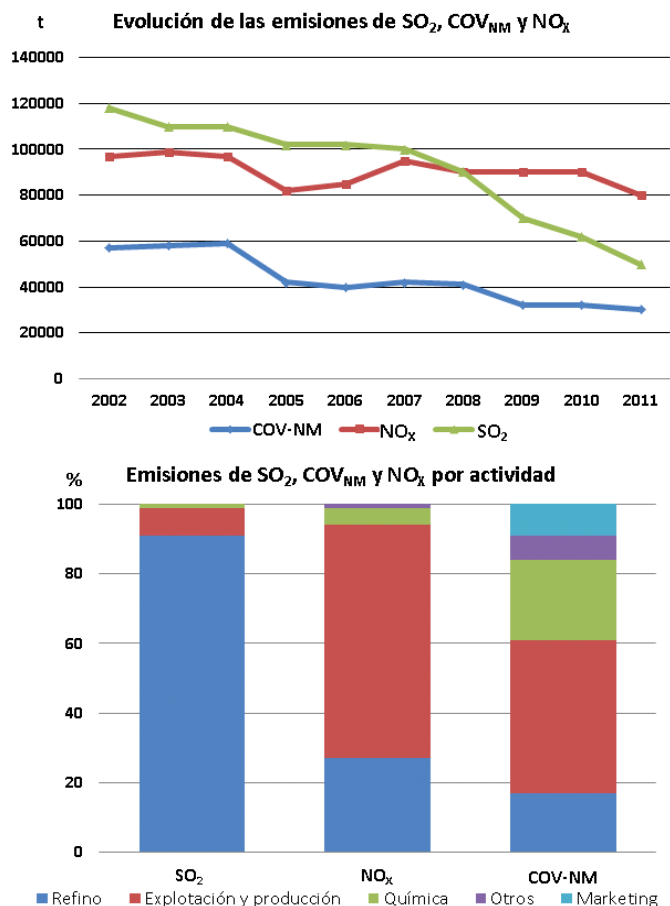
Fuente: Environmental Protection Agency EPA-EEUU

**Figura 5.2.** Izq.) Comparativa de la aportación de diferentes países a la contaminación atmosférica; dcha.) distribución de gases de la contaminación atmosférica.

Los efectos de las emisiones, así como de otros factores antropógenos, afectan a todo el sistema climático y es muy probable que hayan sido la causa dominante del calentamiento observado a partir de la segunda mitad del siglo XX. La temperatura media del planeta durante este siglo ha aumentado 0.8 °C [3] y se estima que a lo largo de los próximos 100 años aumente entre 1.1 y 6.4 °C respecto al siglo XX [4]. Este aumento de

la temperatura de la superficie terrestre va acompañado de otra serie de cambios en la climatología (olas de calor frecuentes y severas en ciertos puntos del mundo, lluvia intensa, inundaciones, sequías, cambios de patrones de viento, etc.) y del estado de las grandes masas de agua del planeta. La temperatura de los océanos así como su nivel están aumentando, consecuencia directa del derretimiento de los casquetes polares y los glaciares del mar ártico. En concreto, ha aumentado una media de 22.8 cm en los últimos 140 años [5] y se prevé que en el año 2100 el nivel del mar se elevará unos 0.46 a 0.91 m adicionales [6]; las tormentas costeras y las marejadas asociadas se intensificarán y serán más frecuentes y destructivas. Además, los océanos, mares, ríos y lagos se están acidificando debido al fenómeno de lluvia ácida, liberando metales de los sedimentos y afectando severamente la vida de los ecosistemas. Estos son algunos de los muchos problemas que se podrían citar.

Compuestos que originalmente tienen características de macronutrientes esenciales son causantes de estos serios cambios ambientales tanto en la atmósfera como en el medio acuático, comprometiendo la diversidad de la vida en nuestro planeta [2]. Este es el caso de los compuestos del nitrógeno generados de forma natural durante la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, la combustión vegetal (ej.: incendios forestales), las tormentas eléctricas, las erupciones volcánicas, etc. y de forma antropogénica liberados al aire fruto de la combustión del carbón, petróleo o gas natural, escape de vehículos motorizados, procesos de soldadura por arco, quema de residuos orgánicos derivados de la agricultura y galvanoplastia, grabado de metales, detonación de dinamita, etc.

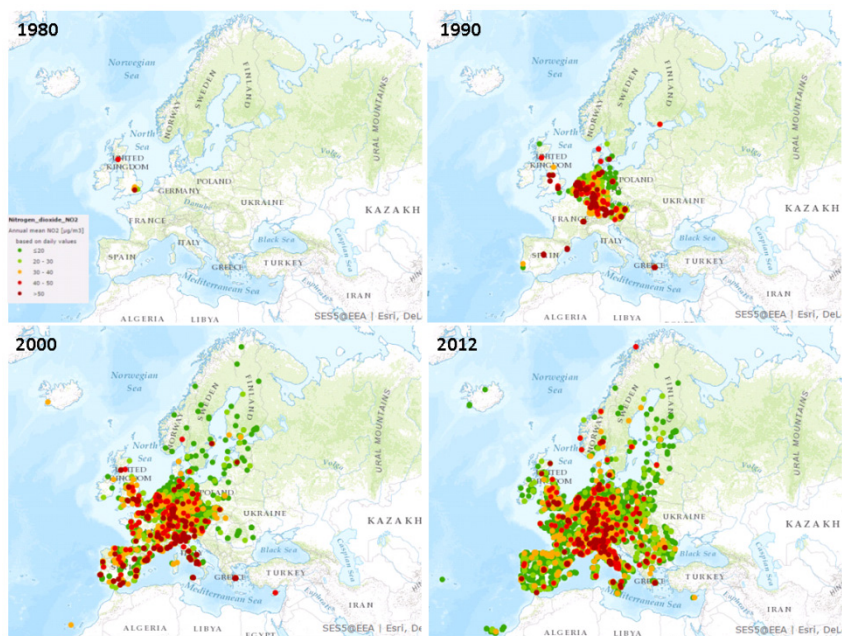


Fuente: <http://memorias.repsol.com>

**Figura 5.3. Comparativa de evolución de emisiones de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> y COV<sub>NM</sub> en los últimos años.**

Se aplica el término óxidos de nitrógeno a varios compuestos químicos binarios gaseosos formados por la combinación de oxígeno y nitrógeno. En concreto el monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno, denominados NO<sub>x</sub>, constituyen dos de los óxidos de nitrógeno más importantes desde el punto de vista de su toxicidad y su impacto

medioambiental. Estos compuestos son contribuyentes a la lluvia ácida, precursores de la destrucción de la capa de ozono y junto con los compuestos orgánicos volátiles (COV), responsables de la formación del smog fotoquímico. Mientras que algunos contaminantes como el  $\text{SO}_2$  y los compuestos orgánicos volátiles no metánicos ( $\text{COV}_{\text{NM}}$ ) han reducido sus emisiones (*figura 5.3*) gracias a la estricta legislación vigente en materia de medio ambiente, los  $\text{NO}_x$  se han mantenido en valores alarmantes en los últimos años. En el caso concreto de las emisiones de  $\text{NO}_2$  en la Unión Europea, es debido principalmente al crecimiento de las ciudades y al desarrollo industrial como se aprecia en la *figura 5.4*.



Fuente: European Environmental Agency- EEA, UE

**Figura 5.4.** Evolución de la concentración de  $\text{NO}_2$  en Europa en las últimas 3 décadas.

Estos compuestos además de tener un claro efecto perjudicial sobre el ambiente, tienen directa o indirectamente efectos nocivos y dañinos para la salud tal y como demuestran estudios biológicos de diferentes agencias de protección ambiental [7, 8]. Por todo ello, se hace indispensable una mayor regulación para el control de las emisiones de este tipo de compuestos, existiendo grandes diferencias en el tipo y nivel de regulación empleado entre países.

En 1999 el Protocolo de Gotemburgo relativo a la reducción de la acidificación y de la eutrofización de aguas dulces y del ozono en la troposfera en el marco de Ginebra de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, comprometió a los países firmantes -29 países europeos, USA y Canadá- a reducir las emisiones de cuatro contaminantes principales:  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , COV y  $\text{NH}_3$ . España se comprometió a reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  en el año 2010 un 33 % con respecto al año 1990, fijando el límite de emisión en 847 Kt y en 774 Kt a partir del año 2020. De forma paralela, la directiva europea 50/2008/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa junto con El Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire fijó umbrales en las emisiones de  $\text{NO}_2$  para la protección de la salud. Por un lado, el valor promedio horario de  $\text{NO}_2$  no debe exceder los  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  más de 18 ocasiones por año civil y el valor medio anual de  $\text{NO}_2$  no debe sobrepasar los  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , límites que entraron en vigor en enero del 2010 y en caso de prórroga, en enero del 2015. También se establece un valor umbral de alerta para este contaminante de  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en caso de superarse cada hora dicho valor durante tres horas consecutivas en lugares representativos de la calidad del aire en un área de, como mínimo,  $100 \text{ km}^2$  o en una zona o aglomeración entera [9]. En el caso concreto de las emisiones de  $\text{NO}_x$  por parte del transporte rodado, una de las principales fuentes de generación de  $\text{NO}_x$  tal y como se explica en el siguiente apartado, están reguladas por la normativa Euro VI para turismos y vehículos industriales de venta en Europa desde su entrada en vigor en 2015 [10].

### 5.1.1. MEDIDAS DE CORRECCIÓN DEL NO<sub>x</sub>

Con estos datos queda patente que los límites de emisión de NO<sub>x</sub> cada vez más estrictos hacen necesaria la búsqueda de nuevos procesos para la eliminación de estos contaminantes convirtiéndose en un tema de gran interés en nuestra sociedad moderna.

La fuente principal de óxidos de nitrógeno es la combustión de combustibles fósiles: gasolina o diésel en los motores de los vehículos y el carbón en las plantas de producción de energía eléctrica [11]. Por tanto, los emisores de NO<sub>x</sub> se pueden clasificar en dos grandes categorías: las fuentes fijas o estacionarias y fuentes móviles [12]. Tanto en EEUU como en Europa las fuentes móviles (sector transporte) son el principal contribuyente a estas emisiones con una media del 57 % del total de emisión de NO<sub>x</sub> e incluyen el transporte rodado, ferrocarril, transporte marítimo y aviación. Entre las emisiones de tráfico rodado, destaca la contribución de los motores diésel que suponen alrededor del 75 % de estas emisiones.

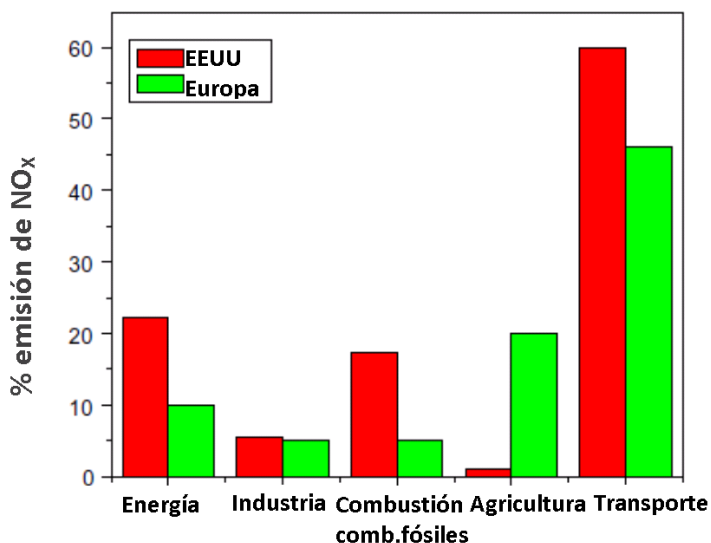


Figura 5.5. Comparativa de la aportación de cada uno de los sectores a la emisión de NO<sub>x</sub> en Europa y EEUU [12].

La mayoría del  $\text{NO}_x$  producido a partir de los procesos de combustión en motores se debe a la oxidación del nitrógeno atmosférico a muy elevadas temperaturas, que se denomina  $\text{NO}_x$  termal [11]. El  $\text{NO}_x$  generado por la oxidación del nitrógeno orgánico presente en los combustibles es muy poco significativo actualmente, ya que el contenido en este compuesto de la gasolina y diésel ha disminuido considerablemente en las últimas décadas.

Se han llevado a cabo muchos esfuerzos para minimizar las emisiones de  $\text{NO}_x$  durante la combustión así como en el desarrollo de tecnologías de eliminación posteriores a esta etapa. De hecho, las técnicas desarrolladas para controlar las emisiones de los  $\text{NO}_x$  se pueden clasificar en dos grupos; las medidas primarias o de prevención consistentes en modificaciones en la combustión para reducir la formación de los  $\text{NO}_x$  (quemadores de  $\text{NO}_x$ , recirculación del gas, requemado del combustible, etc.) y las medidas secundarias o de mitigación que tratan los efluentes gaseosos de este contaminante [13].

#### 5.1.1.1 MEDIDAS SECUNDARIAS

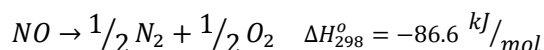
Dentro de los distintos métodos secundarios consistentes en el tratamiento de los gases de combustión, se incluyen aquellas que se basan en los fenómenos de absorción (física, con álcalis o ácidos), adsorción (sobre tamices moleculares, carbón activo, etc.) y reducción de los  $\text{NO}_x$  con distintos agentes reductores en presencia o ausencia de un catalizador [14]. Dentro de este amplio grupo de medidas, la catálisis ha demostrado ser una tecnología eficaz y muy prometedora [15].

#### DESCOMPOSICIÓN DIRECTA DE NO

Existe un amplio rango de materiales estudiados en la literatura sobre los que es posible adsorber y disociar la molécula de NO: metales de transición, metales dopados con otros elementos, óxidos de metales, metales soportados sobre zeolitas, etc. [16]. La descomposición directa de NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  es uno de los métodos más atractivos ya que se trata de



una reacción termodinámicamente favorable en la que a priori, no se necesitan reductores:



En la práctica, existen serias dificultades para la descomposición directa del NO como la alta energía de activación de la molécula o la indeseable oxidación de la superficie del metal consecuencia directa del proceso de descomposición de NO que disminuye progresivamente la velocidad de reacción de disociación del NO hasta su total desactivación. Este último problema sin embargo, puede ser solventado con la presencia de un reductor que permita retirar el oxígeno disociado de la superficie del catalizador [12].

Una posible alternativa es la descomposición y reducción fotocatalítica de NO<sub>x</sub>, usando tradicionalmente materiales basados en TiO<sub>2</sub> como el catalizador Ti<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> [17]. Pero al igual que el caso anterior, el principal inconveniente es la necesidad de la presencia de un reductor para recuperar la actividad de la superficie del catalizador con el fin de prolongar su tiempo de vida en el proceso.

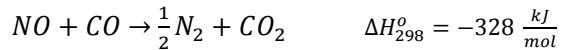
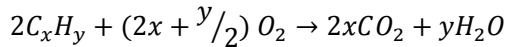
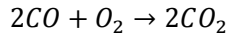
A pesar de que la descomposición directa en sus dos variantes es un método relativamente sencillo, es ineficaz en la práctica ya que los gases de escape contienen otros contaminantes a tratar como CO e hidrocarburos (HC), un inconveniente añadido a los ya citados. Por tanto, los esfuerzos se dirigen principalmente hacia aquellas tecnologías que permitan la eliminación simultánea de los diferentes contaminantes contenidos en los gases de escape: la reducción de NO y la oxidación de CO y HC.

#### REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub> CON CO O H<sub>2</sub>

El tratamiento catalítico de los gases de escape en automoción se introdujo inicialmente con el objetivo de eliminar los productos de combustión incompleta, CO y los HC residuales. Más adelante, la legislación y regulación impuso la eliminación adicional de los óxidos de

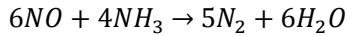
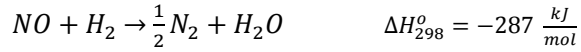
nitrógeno formados en la cámara de combustión, convirtiéndose en parte esencial del tratamiento de eliminación. De esta forma, se generó la necesidad de un método que permita las reacciones de oxidación y reducción simultánea de estos tres compuestos. Gross [18] propuso la viabilidad termodinámica del proceso de eliminación simultánea de  $\text{NO}_x$ , CO y HC formando  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  como únicos productos, si se consigue el equilibrio de los gases de la mezcla de combustión. Este proceso se conoce con el nombre de catálisis de tres vías y desde los años 80 los catalizadores de tres vías (three way catalysts o TWC) han estado presentes como sistemas de control de emisiones en los vehículos de automoción. Entre las propiedades deseables de un catalizador TWC en condiciones de operación destacan la reactividad intrínseca, resistencia al envenenamiento y durabilidad.

- i. **Reducción de  $\text{NO}_x$  con CO.** La oxidación de CO y HC en presencia de oxígeno y la reducción simultánea del NO usando parte del CO, siguen las reacciones:



Los estudios previos a 1975 se centraron en metales no-nobles; óxidos de Ni, Co, Mn y Cr como catalizadores TWC que resultaron no cumplir con las propiedades catalíticas requeridas. Posteriormente, se estudiaron los metales nobles, en especial Rh, Pd, Pt y sus combinaciones, en forma de nanopartículas altamente dispersas sobre diferentes soportes de elevada superficie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y reducibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , etc.) que mostraron prometedores resultados como catalizadores TWC [12].

- ii. **Reducción de NO<sub>x</sub> con H<sub>2</sub>.** El H<sub>2</sub> está presente en los gases de salida de combustión, por tanto, también puede actuar como un reductor de NO usando catalizadores TWC según la reacción:



Tal y como se muestra, los principales productos de la reacción son N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Sin embargo, también se pueden formar durante la reacción productos no selectivos como N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>. Diversos estudios han demostrado que las condiciones reductoras y una temperatura de reacción apropiada son factores importantes en la formación selectiva de nitrógeno a partir de la reducción de NO. Al igual que la reducción de NO<sub>x</sub> con CO, los metales más ampliamente estudiados han sido los metales Rh, Ru, Pd, Pt, aleaciones de estos y dopados con otros elementos como el Sn, todos ellos soportados sobre óxidos como TiO<sub>2</sub> o γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19].

Los catalizadores TWC obtienen excelentes resultados cuando la relación aire-combustible está cerca de la relación estequiométrica; sin embargo la eficiencia disminuye drásticamente cuando hay un exceso o defecto de oxígeno. La mayor limitación de estos catalizadores es la actual tendencia a utilizar motores con mejor eficiencia de combustible que operan con un exceso de oxígeno sobre la relación estequiométrica haciendo imposible el uso de los tradicionales catalizadores de tres vías que trabajan en condiciones estequiométricas estrictas. Esta situación es más acusada en los motores diésel que operan con proporción aire: combustible mayor que los motores de gasolina. Esto origina una conversión de NO relativamente baja y la formación de productos indeseados como N<sub>2</sub>O.

## REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA (SCR) DE NO CON H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> O HC

La eliminación de NO<sub>x</sub> tanto de las fuentes estacionarias como móviles puede llevarse a cabo usando los procesos de reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction, SCR) en el que el NO es reducido usando hidrógeno, amoníaco o hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno, solventando de esta forma el principal problema de falta de selectividad presentado por el grupo anterior. Actualmente el NH<sub>3</sub> es el agente reductor más utilizado dada su eficacia, selectividad y bajo coste [20]. Las empresas japonesas son las que más énfasis han puesto en la implantación del sistema SCR en el mundo industrial, utilizando esta tecnología ya en el año 1977 y contando en 1980 con más de 200 instalaciones comerciales [21]. A partir de 1985 se introdujo la tecnología SCR en Europa y más específicamente en Alemania y Austria. En la actualidad, los sistemas SCR están operando satisfactoriamente en muchos países europeos [22] y suponen alrededor de 90-95 % del total del control de los NO<sub>x</sub> en Europa y Japón.

Son tres los tipos principales de catalizadores comerciales que se han desarrollado para los sistemas SCR en función de la temperatura de operación aplicada: metales nobles para temperaturas bajas (175-290 °C), óxidos metálicos para las temperaturas medias (260-450 °C) y zeolitas que pueden trabajar a altas temperaturas.

En los años 70, la industria automovilística desarrolló los primeros catalizadores de metales nobles que resultaron ser más efectivos o activos que los metales de transición. Sin embargo, su selectividad es menor ya que presentan mayor tendencia a oxidar el NH<sub>3</sub> y el SO<sub>2</sub>; por ello, se prefieren los sistemas basados en óxidos metálicos para el SCR de NO<sub>x</sub> [21]. Por ejemplo, los óxidos de Cr, Cu, Fe y V soportados sobre alúmina, sílice o dióxido de titanio o sin soportar, presentan buenos resultados en la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco [19, 22]. Los óxidos de tipo perovskita de fórmula general ABO<sub>3</sub> (donde A es

generalmente una tierra rara coordinada por 12 átomos de oxígeno y B es un metal de transición rodeado de 6 oxígenos en coordinación octaédrica) también han sido estudiados ampliamente para aplicaciones de conversión catalítica desde los años 70 [23]. Como resultado del interés de mejora del proceso SCR en los últimos años y a través del estudio de las condiciones de operación (temperatura, caudal y condiciones de alimentación de los gases reaccionantes), las propiedades del catalizador, y la mejora de la ingeniería del proceso, se plantea una sustancial reconfiguración de la estructura porosa del catalizador con la utilización de zeolitas en el proceso. Esta modificación conducirá a un incremento considerable de la conversión catalítica de  $\text{NO}_x$  además de un aumento de la resistencia térmica y al envenenamiento del catalizador [21, 24].

Una interesante alternativa al uso extendido del  $\text{NH}_3$  como reductor, es llevar a cabo el SCR de  $\text{NO}_x$  empleando hidrocarburos en presencia de  $\text{O}_2$  [25-30]. Diversas estructuras zeolíticas de poro medio y grande intercambiados con cationes metálicos (Cu, Co, Ga, Ce, Fe, Rh, Pt, Pd, Ag, Ni y Mn) han mostrado actividad en la reacción de reducción de  $\text{NO}_x$  con HC como propano, propeno y etileno [20, 25-37]. Sin embargo, se ha observado que las zeolitas de poro pequeño intercambiadas con metales como por ejemplo el Cu y Co no catalizan el SCR de  $\text{NO}_x$  usando HC ligeros como agentes reductores [38]. Es por tanto que los estudios han ido dirigidos mayoritariamente hacia las zeolitas de poro medio o grande consiguiendo inicialmente los mejores resultados con las zeolitas de poro medio como la ZSM-5 y Beta intercambiadas con Cu, a temperaturas moderadas entre 350-450 °C y con una concentración de 1-2 % de  $\text{O}_2$  [26, 39]. El principal problema de este tipo de catalizadores es que su actividad disminuye notablemente en presencia de agua,  $\text{SO}_2$  o después del tratamiento hidrotérmal del catalizador original, probablemente debido a la modificación del entorno de los centros activos de cobre y a la baja estabilidad hidrotérmal del material [40, 41]. Estas mismas zeolitas intercambiadas con Co presentan una elevada actividad para la reducción simultánea de NO y  $\text{N}_2\text{O}$  [34, 42] con HC además de permitir trabajar a

altas temperaturas, en presencia o no de oxígeno [35, 36, 43, 44] mostrando una elevada estabilidad hidrotérmica. Otros ejemplos de estructuras zeolíticas pertenecientes a este grupo que han obtenido buenos resultados en la reacción SCR de  $\text{NO}_x$  en presencia de HC han sido IM-5 e ITQ-7 intercambiadas con Co y Cu [31, 32, 45, 46].

Por tanto, para que un catalizador sea considerado adecuado para la eliminación de los gases de combustión ha de presentar entre otras características, un compromiso entre factores como la reactividad intrínseca y la capacidad de resistencia a la desactivación y al envenenamiento (una relativa larga vida).

## 5.2. OBJETIVO DEL ESTUDIO

Recientemente una nueva zeolita conocida como TNU-9 ha sido descrita en la literatura [47]. Tiene una estructura con sistema tridimensional con entrada de poros compuesta de anillos de 10 miembros interconectados, mostrando algunas similitudes con las estructuras zeolíticas ZSM-5 e IM-5 activas para la reacción SCR de NO usando HC como reductores. Incorporando los metales adecuados a este material, se podría obtener un sistema catalítico interesante para este tipo de reacciones.

Se han llevado a cabo estudios catalíticos en el Instituto de Tecnología Química de Valencia con la zeolita TNU-9 intercambiada con Cu y Co durante la reacción SCR de NO usando propano como agente reductor. Los resultados obtenidos han sido comparados con los mismos metales incorporados en soportes de características similares- ZSM-5, IM-5 y Beta- mostrando una excelente conversión y selectividad y una elevada estabilidad hidrotérmica superior a la de los otros tres sistemas. Sin embargo, la naturaleza concreta de las especies metálicas presentes en el sólido y las diferencias observadas entre los sistemas catalíticos durante el proceso SCR de NO es un tema de gran interés, cuyo conocimiento en detalle permitiría el diseño optimizado de un catalizador con características idóneas para este tipo de procesos.

El objetivo de este estudio es por tanto, completar la investigación de la estructura zeolítica TNU-9 intercambiada con Cu y Co con el fin de comprender la naturaleza electrónica y estructural de las especies metálicas presentes en cada uno de las etapas del proceso de reducción selectiva catalítica de NO usando propano como agente reductor. Para ello, se ha elegido la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) que nos permite estudiar la naturaleza de estos centros activos del metal en condiciones *operando*. La combinación de los resultados de este estudio con los datos catalíticos y caracterización de laboratorio previa, permitirá dar una visión más profunda en las diferencias en actividad y selectividad observadas respecto a las zeolitas ZSM-5, IM-5 y Beta intercambiadas con los mismos metales, hasta el momento las mejores estructuras zeolíticas descritos en la literatura para la reacción de SCR de NO [25-37, 48-50].

### 5.3. EXPERIMENTAL

#### 5.3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

##### 5.3.1.1 SINTESIS DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS

La **zeolita IM-5** ha sido obtenida por síntesis hidrotermal en presencia del agente director de estructura 1,5-di(N-metilpirrolidin)-pentano en forma bromuro (R) cuya estructura se muestra en la *figura 5.6*. El agente director de estructura (R) se prepara por reacción de N-metil-pirrolidina con 1-5-dibromopentano en disolución de acetona y a la temperatura de reflujo del sistema.

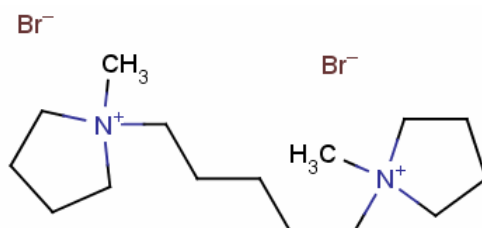
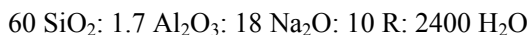


Figura 5.6. Estructura del 1,5-di(N-metilpirrolidin)-pentano en forma bromuro (R).

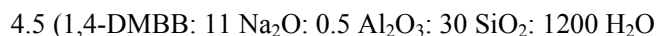
El gel de síntesis de la zeolita IM-5 se prepara añadiendo 3.75 g (62.4 mmol) de sílice (Aerosil 200, Degussa) a una disolución de 4.25 g (10.6 mmol) de agente director de estructura (R) en 29.44 g de agua en agitación continua. Después de 30 minutos, se incorpora una solución acuosa con 0.33 g (4.2 mmol) de aluminato sódico (54 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 39 %Na<sub>2</sub>O, Carlo Erba) y 1.23 g (30.1 mmol) de hidróxido sódico (98 % Prolabo) en 15.5 g de agua y el gel resultante se mantiene con agitación continua durante aproximadamente una hora, obteniendo una mezcla completamente homogénea. La composición química molar del gel de síntesis resultante es:



Este gel se introduce en autoclave de acero inoxidable provisto de funda de teflón que se calienta a 175 °C en estufa dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm) durante 10 días. Una vez transcurrido este tiempo, los autoclaves son enfriados hasta temperatura ambiente y los productos filtrados, lavados exhaustivamente con agua desionizada y secados en estufa a 100 °C. El sólido resultante se calcina a 580 °C en aire durante 3 h para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros, se lava dos veces en solución acuosa NH<sub>4</sub>Cl seguido de calcinación a 500 °C para obtener la zeolita en su forma ácida.

La **zeolita TNU-9** ha sido obtenida por síntesis hidrotermal [51] en presencia del agente director de estructura 1,4-di(N-metilpirrolidin)-butano en forma bromuro (R) que se forma a partir de N-metil-pirrolidina con 1-4-dibromobutano en disolución de acetona y a la temperatura de reflujo del sistema.

El procedimiento para la obtención del gel de síntesis es el mismo que en la zeolita IM-5, obteniéndose un gel de composición química molar:



La cristalización se ha llevado a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 160 °C dotada de un sistema



de rotación de los mismos (60 rpm) durante 8 días. Trascurrido este tiempo, se enfrían los autoclaves a temperatura ambiente y los productos son sometidos al mismo proceso de filtración, lavado, secado y calcinación que la zeolita IM-5. El sólido calcinado fue sometido a reflujo dos veces en una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  durante 6 horas y por último calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener la zeolita en su forma ácida (protónica).

Las zeolitas **ZSM-5** y **Beta**, son muestras comerciales de PQ zeolites B.V.

### 5.3.1.2 *INCORPORACIÓN DEL METAL*

El intercambio metálico en todas las estructuras zeolíticas se ha llevado a cabo en solución acuosa conteniendo las concentraciones apropiadas de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para lograr la cantidad deseada de metal en la zeolita, y con una relación sólido/líquido de 0.10 g/l. El intercambio se ha realizado en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para las zeolitas de Cu, y a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  para las zeolitas intercambiadas con Co. Después, la zeolita se filtra, lava y calcina a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

### 5.3.2. *MEDIDAS CATALÍTICAS*

Las medidas de actividad en la reacción de SCR de NO con propano fueron llevados a cabo en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo (*figura 5.7*) de 2.2 cm de diámetro y 53 cm de longitud. En un experimento estándar se usan 0.6 g de catalizador conformado como partículas de tamaño 0.25-0.59 mm y se calienta hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en nitrógeno gas, manteniendo el flujo a esta temperatura durante 1 h. Después de esto, se fija la temperatura deseada de reacción y se introducen en el reactor una corriente de 700 ppm de NO y 390 ppm de  $\text{C}_3\text{H}_8$  y cantidades variables de oxígeno usando nitrógeno como diluyente. El NO presente en los gases de salida se analiza en continuo mediante un detector de quimioluminiscencia modelo Thermo 62c [52].

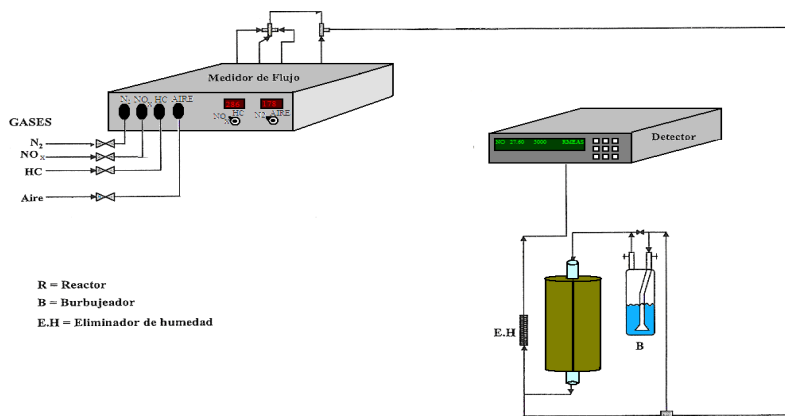


Figura 5.7. Esquema del dispositivo experimental.

Los estudios realizados para cada una de los materiales zeolíticos intercambiados con Co y Cu fueron:

- Estudio del efecto de la temperatura en el rango [250-550 °C] con el fin de localizar la temperatura de máxima conversión de NO para cada una de las estructuras. La alimentación en todos los casos fue de 6 %O<sub>2</sub>, 700 ppm NO, 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> como efluente.
- Estudio del efecto de la concentración de oxígeno de la mezcla en el rango [0-14.5 %O<sub>2</sub>] manteniendo la temperatura constante a 450 °C.
- Estudio de la estabilidad hidrotérmica del catalizador, mediante el aporte de H<sub>2</sub>O al medio durante la reacción SCR de NO con propano.

### 5.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 5.3.3.1 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS)

Las medidas de XAS (XANES y EXAFS) para el borde de absorción K del Co (7709 eV) fueron llevadas a cabo en la línea Super-XAS del sincrotrón Suizo SLS (Swiss Light Source) y las medidas en el borde de absorción K del Cu (8979 eV) se registraron en la línea española BM25 (Spline) del sincrotrón europeo ESRF. En ambos casos, se utilizó un

monocromador Si (1 1 1) de doble cristal para seleccionar la energía de los rayos X incidentes, con un desalineamiento del 50 % del segundo cristal para rechazar los armónicos de alta energía. Las medidas se realizaron en modo transmisión en el borde de absorción K de ambos elementos y como detectores se utilizaron dos cámaras de ionización para registrar la intensidad de la señal del haz de rayos X incidente y transmitido. Se dispuso de un detector de diodo de Si para la medición de las referencias de Co y Cu metal simultáneamente para la posterior calibración de la energía. Además, durante el transcurso del experimento se han medido otros compuestos de referencia conteniendo Co y el Cu para caracterizar correctamente los diferentes estados de oxidación y entornos de coordinación.

Las medidas se realizaron en la celda catalítica *Multipropósito* descrita en el *capítulo 4.2*, a presión atmosférica y empleando las mismas condiciones de temperatura y composición de mezcla reactiva que las usadas en los experimentos catalíticos de laboratorio, para así relacionar los resultados obtenidos con la actividad y selectividad observada en los catalizadores de estudio. La muestra fue activada por calentamiento a 550 °C en atmósfera de He y la reacción llevada a cabo a 450 °C con una mezcla de 700 ppm NO y 390 ppm de propano, He y concentración de O<sub>2</sub> variable (0- 14.5 %) completando un flujo total constante de 120 ml/min. Los gases utilizados: He puro, 22 %O<sub>2</sub>/He, 0.5 %C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He y 0.3 %NO/He fueron suministrados por Air-Liquid. Las medidas XAS se adquirieron transcurrido un periodo de estabilización en las condiciones de 10 min.

Los datos fueron analizados aplicando los procedimientos estándar descritos en el *capítulo 3*. El factor  $S_0^2$  [53] utilizado únicamente para las muestras de Co en las que fue posible analizar la región EXAFS, fue calculado y fijado en 0.8. El ajuste ha sido realizado en el espacio R de la transformada de Fourier (FT) en el rango [0.92-2.5 Å] cuando sólo se considera una esfera de coordinación en el análisis y [0.92-3.18 Å] considerando dos esferas de coordinación. Los resultados han sido verificados en el espacio k (2.98-11.17 Å<sup>-1</sup>).

## 5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.4.1. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO, TEXTURAL Y ESTRUCTURAL DE LOS CATALIZADORES

La *tabla 5.1* muestra la composición química de los diferentes catalizadores intercambiados con Cu y Co obtenida de los análisis de ICP-AES. En todos los casos se obtuvieron valores elevados de intercambio alcanzando niveles superiores al 90 % con excepción del catalizador Cu-TNU-9 que obtiene el menor grado de intercambio.

**Tabla 5.1. Composición de las muestras de los catalizadores antes y después del intercambio con Co y Cu obtenida mediante la técnica ICP-AES.**

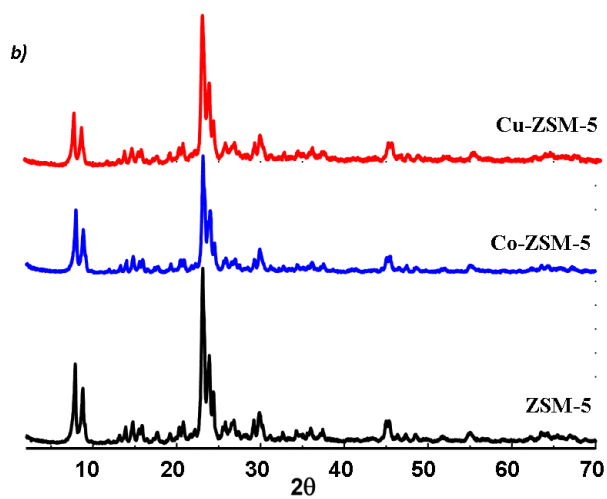
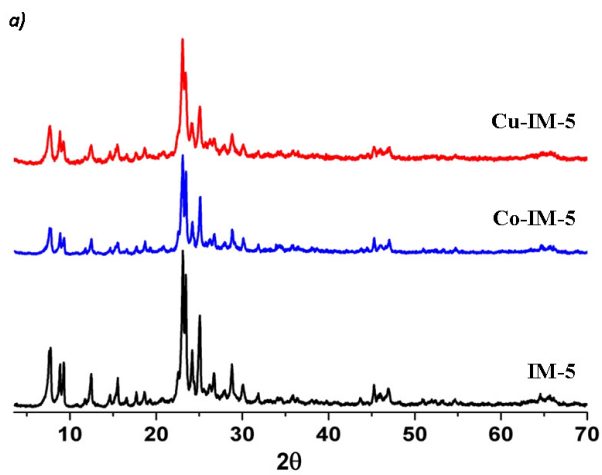
Catalizador	Si %p/p	Al %p/p	Na %p/p	Cu- Co %p/p	Si/Al r.molar	Me <sup>2+</sup> /Al r.molar	% intercambio
Co-Beta	35.3	3.2	0.02	3.3	11	0.48	95
Co-ZSM-5	39.3	2.4	0.01	2.4	16	0.45	89
Co-IM-5	37.1	3.4	0.03	3.4	11	0.47	93
Co-TNU-9	37.9	2.7	0.01	2.8	14	0.48	95
Cu-Beta	35.1	3.1	0.02	4.5	11	0.61	123
Cu-ZSM-5	38.3	2.3	0.03	3.3	16	0.57	113
Cu-IM-5	38.3	3.5	0.03	4.4	11	0.53	106
Cu-TNU-9	36.5	2.45	0.05	2.1	14	0.36	73

Además, todos los catalizadores obtenidos presentan áreas superficiales y volúmenes de microporo similares a las zeolitas de partida tal y como se observa de los valores obtenidos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> recogidos en la *tabla 5.2*, no existiendo bloqueo de poro ni destrucción de la estructura zeolítica durante la preparación del catalizador.

**Tabla 5.2.** Volúmenes de microporo y áreas superficiales de los catalizadores antes y después del intercambio con Co y Cu calculados a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

Catalizador	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>BETA</b>	<b>0.24</b>	<b>515</b>
Co-BETA	0.16	402
Cu-BETA	0.20	481
<b>ZSM-5</b>	<b>0.16</b>	<b>385</b>
Co-ZSM-5	0.13	323
Cu-ZSM-5	0.13	330
<b>IM-5</b>	<b>0.15</b>	<b>353</b>
Co-IM-5	0.12	315
Cu-IM-5	0.13	302
<b>TNU-9</b>	<b>0.189</b>	<b>414</b>
Co-TNU-9	0.172	382
Cu-TNU-9	-	390

Los difractogramas de los catalizadores presentados en la *figura 5.8* también son muy similares antes y después del intercambio con Cu y Co, comprobando así que la cristalinidad se mantiene tras la incorporación del metal a la estructura. No se aprecian picos correspondientes a fases de óxidos metálicos, lo que significa que el metal incorporado lo hace en forma catiónica en posiciones de intercambio o bien formando especies metálicas muy pequeñas y elevadamente dispersas, indetectables por esta técnica.



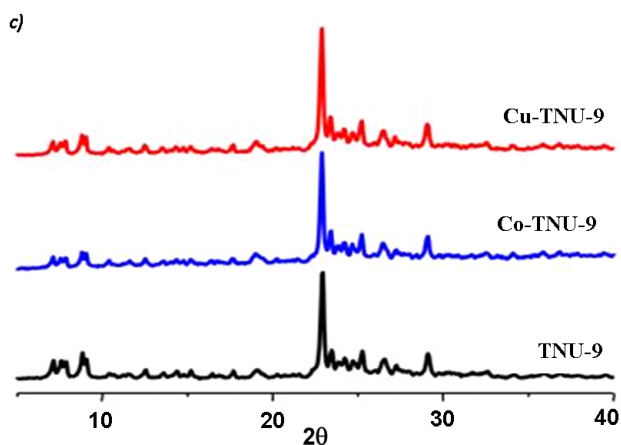


Figura 5.8. Difractogramas de las zeolitas: IM-5 (a); ZSM-5 (b) y TNU-9 (c) originales (línea negra) y después del intercambio con Co (línea azul) y Cu (línea roja).

#### 5.4.2. CATALIZADORES DE Co-ZEOLITAS

Es importante disponer de espectros de compuestos de referencia en los que los metales (Co y Cu) tienen distintos estados de oxidación, así como diferentes entornos de coordinación para una buena interpretación de los espectros XAS de los catalizadores de estudio. Es recomendable además, que los ligandos sean átomos relativamente ligeros y que electrónicamente no interfieran con el átomo de estudio, seleccionando típicamente entornos constituidos por ligandos oxígeno o similares. De esta forma se evita la interpretación errónea de los cambios de energía que en ocasiones son muy pronunciados y debidos a la naturaleza del ligando en vez de al estado de oxidación del centro activo [54]. De esta forma el aumento de la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) es proporcional al incremento del estado de oxidación del elemento.

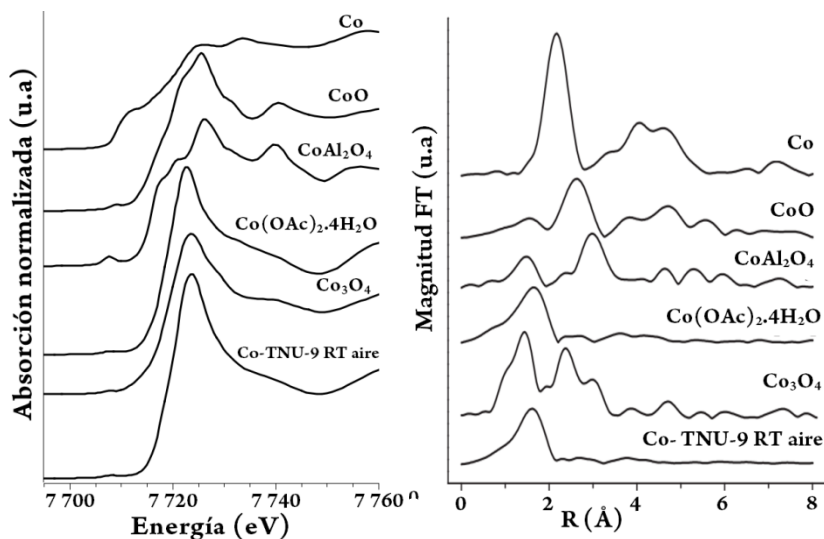


Figura 5.9. Espectros XANES de los compuestos de referencia de Co (izq.); transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS de los mismos compuestos (dcha.).

Se han estudiado diversos compuestos de referencia en condiciones de presión y temperatura ambiente: Co metálico, CoO [55] y Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [56] con coordinación octaédrica, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con coordinación tetraédrica [57] y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con combinación de centros en coordinación octaédrica y tetraédrica [58]. El máximo de la primera derivada permite determinar energía del borde de absorción ( $E_0$ ) que para el Co(0) es 7709 eV y para los compuestos que contienen exclusivamente centros Co(II), como CoO, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O este borde se desplaza hacia energías más altas (7720 eV). En el caso de la referencia Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con una mezcla de centros Co(II)/ Co(III) el valor de la  $E_0$  se desplaza hasta 7723 eV. La figura 5.9 muestra la región XANES de los espectros XAS a partir de la cual se puede identificar los diferentes entornos de coordinación y simetría de estos compuestos de referencia, así como el estado de oxidación promedio. Por otra parte, a partir de la magnitud y posición de los picos de la función de distribución radial (FT) de la señal EXAFS que representa los átomos vecinos respecto al Co



(figura 5.9), se puede extraer el número y las distancias de los átomos vecinos, respectivamente. Además, se ha añadido el catalizador Co-TNU-9 medido a temperatura ambiente como otra posible referencia para caracterizar las muestras en el instante inicial.

#### 5.4.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La figura 5.10 muestra un comportamiento muy similar de estos catalizadores con un aumento del grado de conversión de NO en el proceso SCR al incrementar progresivamente la temperatura en el rango 250 -500 °C. En todos los casos se alcanza un máximo entre 450 °C-500 °C a partir del cual, un aumento de temperatura supone una disminución de la conversión del NO. Sin embargo, la zeolita Co-ZSM-5 no muestra de forma tan clara este máximo de actividad, sino más bien se aprecia una actividad prácticamente constante a partir de 450 °C y muy inferior a la observada en las otras muestras estudiadas. Los mejores resultados de conversión se han alcanzado con Co-Beta (80 %), seguida de Co-TNU-9 (70 %) y Co-IM-5 (65 %).

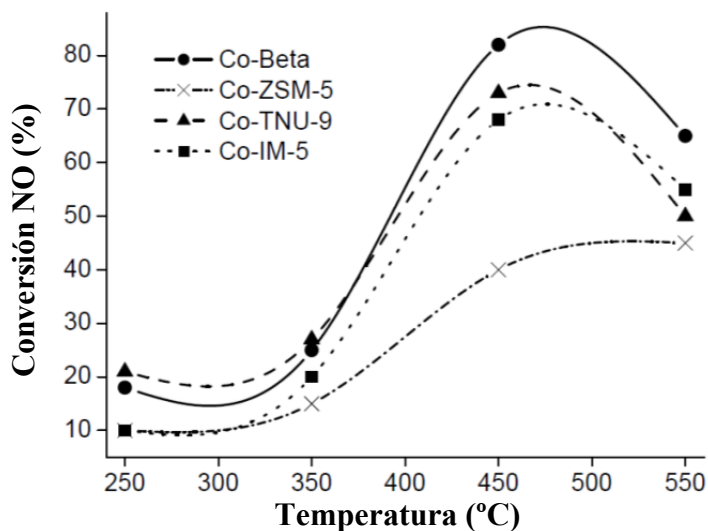


Figura 5.10. Influencia de la temperatura en el SCR de NO con propano. Condiciones: 6 %O<sub>2</sub>, 700 ppm NO, 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> como efluente.

Una vez sobrepasada la temperatura de máxima conversión, se produce una disminución en la actividad del catalizador. Sin embargo, esta pérdida es completamente recuperable reestableciendo la temperatura óptima de reacción del sistema.

La energía del borde de absorción ( $E_0$ ) de los tres catalizadores (Co-TNU-9, Co-Beta y Co-ZSM-5) medidos a temperatura ambiente coinciden con la  $E_0$  de los compuestos referencias que presentan exclusivamente centros Co (II). Además, la similitud de los espectros de la *figura 5.11* indican que el entorno de coordinación alrededor del metal en las muestras estudiadas es muy similar al de la referencia  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [56] y que junto a la ausencia del hombro y pre-pico en el borde de absorción característico de los compuestos tetracoordinados ( $T_d$ ) como el  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [59], sugiere la presencia mayoritaria de centros Co con coordinación octaédrica ( $O_h$ ). Es más, muy probablemente algunos de los átomos de O proceden de las moléculas de agua coordinadas, como ocurre en el compuesto  $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Adicionalmente, hay que indicar que en todas las muestras se aprecia un pico muy poco intenso en la región pre-borde fruto de una probable pequeña distorsión del entorno octaédrico  $\text{CoO}_6$ .

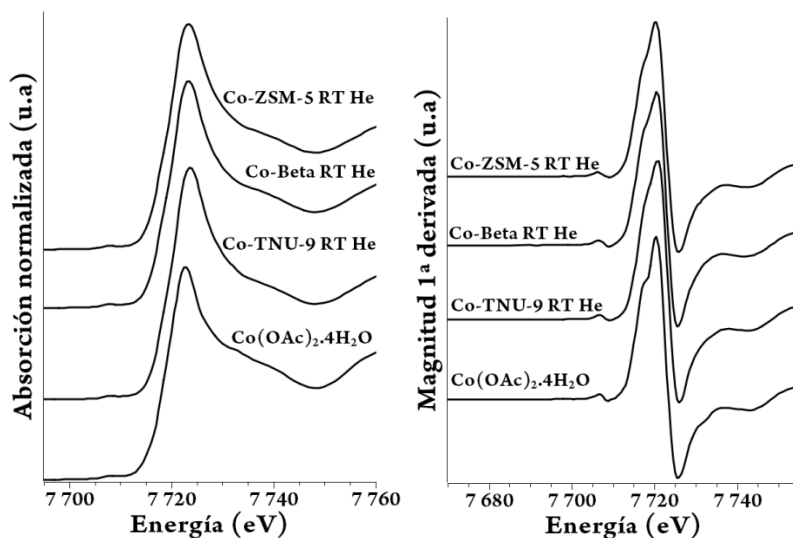


Figura 5.11. Región XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los espectros XAS de las zeolitas intercambiadas con Co: Co-ZSM-5; Co-BETA y Co-TNU-9 en el instante inicial medidos a RT en He junto con el compuesto de referencia  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Al aumentar la temperatura hasta 450 °C, el espectro XANES del catalizador Co-TNU-9 (figura 5.12) experimenta cambios en la posición del borde de absorción e intensidad de la línea blanca del borde de absorción. La posición del  $E_0$  inicialmente en 7720.2 eV se desplaza a 7716.0 eV, valor intermedio de los estados de oxidación  $\text{Co}(0)$  y  $\text{Co}(\text{II})$  indicando que los centros de metal evolucionan hacia especies parcialmente reducidas tipo  $\text{Co}^{2-x}$ . Además, la intensidad de la línea blanca disminuye al aumentar la reducción de los centros del metal, y de forma simultánea aparece un hombro en el borde de absorción acompañado de un ligero aumento de la intensidad del pre-pico ya existente en la muestra inicial. El hombro del borde de absorción es atribuido a una transición dipolo permitida  $1s \rightarrow 4p$  con transferencia de carga metal-ligando [60] normalmente atribuido a entornos tetraédricos [61] como la mayoría de los centros del compuesto de referencia  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [62]. Además, el aumento experimentado en el pre-pico (43 % en altura)

respecto del observado a temperatura ambiente a la misma energía (7708 eV), es también un signo característico de entornos tetraédricos, ya que la simetría permite la combinación parcial de los orbitales *p* y *d*, aunque es generalmente débil en los compuestos de Co [63]. Teniendo esto en consideración, la mayoría de los átomos de Co del catalizador Co-TNU-9 a 450 °C se encuentran ocupando posiciones tetraédricas y probablemente en un entorno tetraédricamente distorsionado tal y como indican el número de coordinación y el valor de desorden térmico y estático elevado obtenido mediante el análisis EXAFS de forma análoga a lo que ha sido previamente descrito en literatura para este tipo de catalizadores [64].

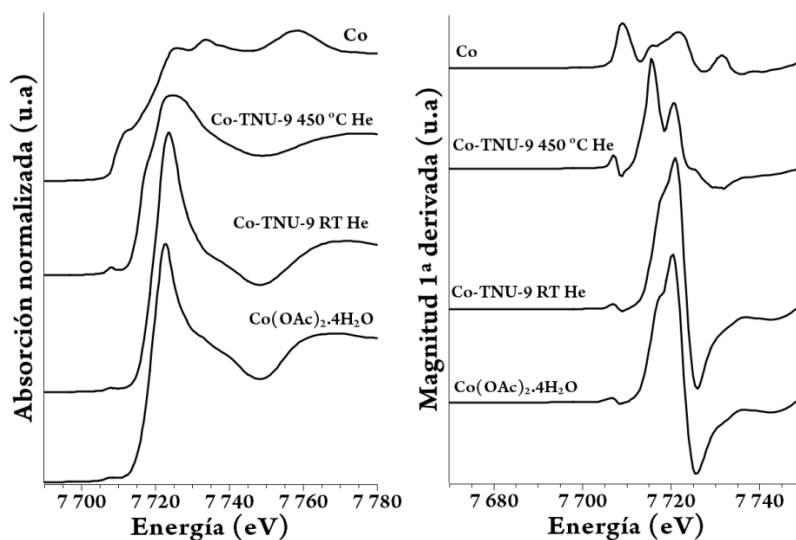


Figura 5.12. Cambios experimentados en la región XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los espectros XAS del catalizador Co-TNU-9 durante el proceso de activación térmico en He.

Los mismos cambios han sido también identificados en los otros dos catalizadores, Co-Beta y Co-ZSM-5, tal y como se observa en la *figura 5.13*. Por tanto, las características electrónicas y geométricas de los centros del metal son muy similares en los tres catalizadores de Co-zeolita de este estudio.

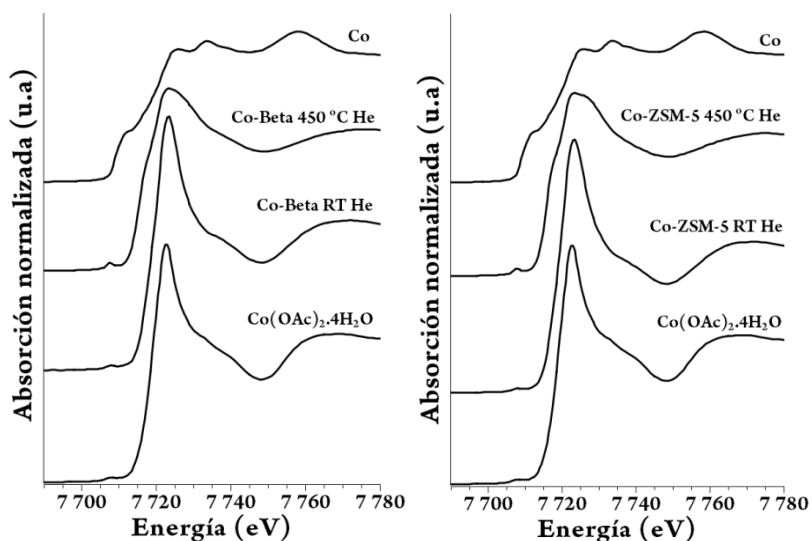


Figura 5.13. Evolución de los espectros XANES de los catalizadores Co-Beta (izq.) y Co-ZSM-5 (dcha.) durante el proceso de activación térmico en He.

Al igual que la región XANES, la forma y frecuencia de las oscilaciones EXAFS también sufren variaciones con la temperatura, sugiriendo importantes cambios estructurales alrededor del Co. La amplitud del patrón de interferencia de onda decae rápidamente al aumentar  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ), no siendo posible detectar ningún orden por encima de los  $3.5 \text{ \AA}$  (sin corrección). En la *figura 5.14* se comparan las transformadas de Fourier (FT) de las señales EXAFS ( $k^2 \times \text{FT}$ ) de los catalizadores medidos a RT y a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  en He. En ambos casos, la ausencia de señal EXAFS por encima de  $R > 3.5 \text{ \AA}$  indica que las especies de Co responsables de la señal son de tamaño muy pequeño y que se encuentran bien dispersas en el catalizador. Dado su reducido tamaño, no ha sido posible aportar información complementaria mediante otras técnicas como con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD) convencionales, para las que son indetectables. De hecho, la ausencia de señal de especies de Co en los difractogramas obtenidos

mediante XRD sugiere que el tamaño de partícula de Co es menor de 4 nm [31].

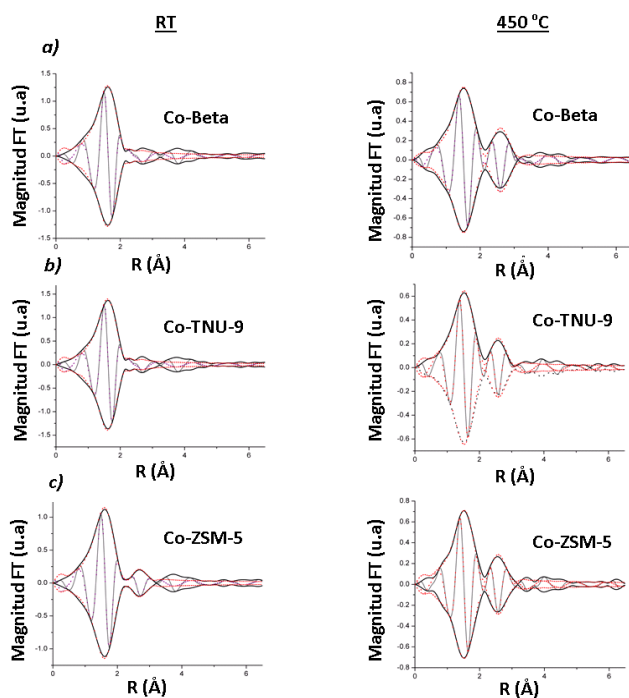


Figura 5.14. Ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) de los catalizadores Co-TNU-9 (a), Co-Beta (b), Co-ZSM-5 (c) durante el proceso de activación térmico a RT y 450 °C en He.

Los valores de los parámetros estructurales obtenidos del análisis cuantitativo de la región EXAFS están recogidos en las *tablas 5.3 y 5.4* y las correspondientes curvas de ajuste aplicadas en el espacio R (módulo y parte imaginaria) se muestran en la *figura 5.14*.

**Tabla 5.3. Resultados del ajuste realizado en R (0.92-2.5 Å) de los parámetros de la señal EXAFS del rango k (2.98-11.17 Å<sup>-1</sup>) de las muestras medidas a RT y He. Donde: R: distancia interatómica; CN: número de coordinación;  $\sigma^2$ : factor de desorden térmico y estático,  $\Delta E_\theta$ : variación de potencial y r: error del ajuste**

Esfera	Átomo vecino	Parámetros	Co-Beta	Co-TNU-9	Co-ZMS-5
1	Co-O	R (Å)	2.072	2.073	2.072
		CN	5.9	6.2	5.9
		$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	0.008	0.008	0.009
		$\Delta E_\theta$ (eV)	-3.9	4.0	-4.1
2	Co-Co	R (Å)			3.058
		CN			1.14
		$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )			0.016
		$\Delta E_\theta$ (eV)			-6.5
		r (%)	3.8	4.7	5.4

**Tabla 5.4. Resultados del ajuste realizado en R (0.92-3.18 Å) de los parámetros de la señal EXAFS del rango k (2.98-11.17 Å<sup>-1</sup>) de las muestras medidas a 450 °C y He. Donde: R: distancia interatómica; CN: número de coordinación;  $\sigma^2$ : factor de desorden térmico y estático,  $\Delta E_\theta$ : variación de potencial y r: error del ajuste.**

Esfera	Átomo vecino	Parámetros	Co-Beta	Co-TNU-9	Co-ZMS-5
1	Co-O	R (Å)	1.972	1.972	1.978
		CN	3.6	3.2	3.5
		$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	0.009	0.009	0.009
		$\Delta E_\theta$ (eV)	-2.14	-2.02	-2.6
2	Co-Co	R (Å)	2.947	2.940	2.931
		CN	2.4	1.2	1.7
		$\sigma^2$ (Å <sup>-2</sup> )	0.016	0.012	0.014
		$\Delta E_\theta$ (eV)	-4.14	-4.02	-4.6
		r (%)	6.9%	7.6%	6.9%

Las distancias y números de coordinación obtenidos del análisis de la señal EXAFS de las muestras de Co-zeolita presentan valores muy similares a una misma temperatura, independientemente de la zeolita utilizada. A temperatura ambiente los átomos de O se organizan en coordinación octaédrica alrededor del átomo central de Co, tal y como predecía la región XANES, a una distancia promedio de 2.073 Å. Este valor es muy próximo al encontrado en la bibliografía para el compuesto de referencia Co (OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O [56, 65], y coincidente con el descrito para diversas estructuras con centros Co(II) en filosilicatos [66, 67] y ortosilicato de cobalto [68] o en estructuras con centros Co(II) totalmente aislados como Co-ZSM-5 [67, 69, 70] y Co<sub>0,8</sub>SiBeta o parcialmente en Co<sub>11</sub>SiBeta [71].

Se ha realizado el ajuste de la segunda esfera de coordinación de las muestras Co-TNU-9 y Co-Beta, incluso utilizando contribuciones de los átomos de Al o Si del soporte extraídas de modelos como el ortosilicato (Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), el filosilicato (Co<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) y el aluminato de cobalto (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) llegando a un mismo valor de distancia, sin sentido físico. Sin embargo, en la muestra Co-ZSM-5 ha sido posible identificar y ajustar una leve contribución Co-Co con un índice de coordinación muy bajo. Estos resultados contrastan con el trabajo presentado por Mhamdi *et al.* en el que se identifica una fase de filosilicato de cobalto (II) fuera de la estructura zeolítica ZSM-5 [70] y con otros estudios que identifican una fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> espinela en esta misma zeolita [67]. Esta última fase ha sido directamente descartada ya que las muestras estudiadas en este trabajo no presentan los picos característicos de esta fase en la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS.

Por tanto, en las muestras estudiadas, la ausencia de segundos vecinos o el bajo número de coordinación obtenido es un indicativo del estado aislado o cuasi-aislado de los centros de Co(II) en la zeolita. Por lo que todo parece indicar que existen las partículas de Co con un tamaño muy pequeño y altamente desordenadas, muy dispersas dentro de los canales



de las estructuras zeolíticas como ya se había indicado en una primera inspección de los datos EXAFS.

Alcanzada la temperatura óptima de 450 °C, los catalizadores muestran una disminución en el número de la primera esfera de coordinación de 6 a 4 átomos de oxígeno, evolucionando desde un entorno próximo al octaédrico hacia una estructura tetracoordinada. Este cambio se atribuye principalmente a la deshidratación del material, y a la interacción entre el Co y el O de la estructura zeolítica. Como era de esperar, al disminuir los efectos estéricos alrededor del metal por la disminución del número de coordinación, las distancias a los átomos de O se acortan hasta 1.972 Å.

La segunda esfera de coordinación se encuentra claramente dominada por la contribución de interacción Co-Co, exhibiendo pequeñas diferencias en distancias y números de coordinación en función del soporte zeolítico utilizado. Los parámetros de scattering de Co-Al o Co-Si extraídos a partir de los modelos de ortosilicato, filosilicato y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , resultaron ser inapropiados para describir la segunda esfera de coordinación del espectro de la transformada de Fourier en estas condiciones de operación, siendo sólo necesaria la contribución Co-Co para el correcto ajuste de los datos experimentales. Los resultados numéricos están recogidos en la *tabla 5.4* siendo las distancias Co-Co en orden decreciente  $R_{\text{Co-Co}}\text{Co-Beta}$  (2.947 Å) >  $R_{\text{Co-Co}}\text{Co-TNU-9}$  (2.940 Å) >  $R_{\text{Co-Co}}\text{Co-ZSM-5}$  (2.931 Å).

Ambas distancias Co-O y Co-Co correspondientes a las dos primeras esferas de coordinación, son más cortas en los tres casos que las encontradas en el modelo estructural del CoO ( $R_{\text{Co-O}}=2.127$  Å,  $R_{\text{Co-Co}}=3.008$  Å) [72]. Por otra parte, los números de coordinación extremadamente bajos para esta segunda esfera de coordinación podrían indicar de nuevo la presencia de especies Co relativamente aisladas en la estructura zeolítica coexistiendo con un número pequeño de agregados u oligómeros  $(\text{CoO}_x)_n$  de baja nucleación, donde  $n=1-3$ .

De forma análoga que a temperatura ambiente, no ha podido ser identificada ninguna otra fase de Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , fase filosilicato o  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) mediante el análisis de la región EXAFS.

#### 5.4.2.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

Todas las zeolitas estudiadas son prácticamente inactivas en la reducción selectiva de NO en ausencia de oxígeno; sin embargo la conversión se incrementa de forma muy pronunciada en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno. La conversión más elevada se obtiene añadiendo 2-3 % en volumen de oxígeno a la mezcla reactiva, máximo a partir del cual un aumento de la concentración de oxígeno reduce ligeramente la actividad, a excepción del catalizador Co-ZSM-5 que parece mejorar ligeramente la conversión de NO. La mayor conversión ha sido obtenida con los catalizadores Co-Beta (85 %) y Co-TNU-9 (75 %) seguidos por Co-IM-5 (60 %) y el peor comportamiento catalítico fue observado sobre Co-ZSM-5 (< 40 %).

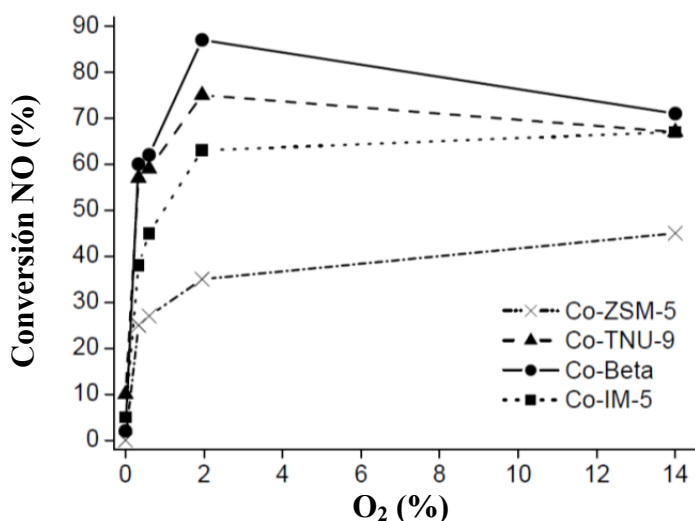


Figura 5.15. Influencia de la concentración de oxígeno en SCR de NO con propano empleando Co-zeolitas. Condiciones: 700 ppm NO, 390 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{N}_2$  como effluente,  $\text{O}_2$  variable,  $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Se realizó un estudio de estos catalizadores en condiciones de reacción mediante XAS a 450 °C en presencia de concentraciones variables de O<sub>2</sub> [0-14.5 %] y de la mezcla reactiva (700 ppm NO y 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). No se ha incluido ningún gráfico o tabla de resultados en este apartado ya que en los espectros no se aprecian variaciones en la energía del borde de absorción (E<sub>0</sub>) ni diferencias en la región EXAFS respecto de los mismos catalizadores a 450 °C y atmósfera de He de forma análoga a lo observado por W.Li *et al.* para la zeolita Co-ZSM-5 con Co/Al < 0.22 [69].

#### 5.4.2.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN

Las condiciones de operación reales en las que trabajan estos catalizadores en la mayoría de las ocasiones distan de las ideales, e incluye la presencia o aparición de compuestos indeseables que pueden afectar a la estabilidad del material y por tanto a su rendimiento o actividad en una reacción química. Este es el caso de la presencia de agua en el medio de reacción que afecta a la actividad del catalizador pudiendo llegar a inactivarlo por completo. Para comprobar la estabilidad hidrotérmica del catalizador Co-TNU-9, se ha medido la conversión de NO a 450 °C variando la concentración de oxígeno de la mezcla reactiva en presencia de 2.5 %H<sub>2</sub>O en volumen en el medio de reacción.

La *figura 5.16* muestra los resultados de actividad del experimento en presencia y ausencia de agua. Es evidente que, en presencia de agua, la actividad catalítica de Co-TNU-9 se conserva casi por completo en todo el rango de concentraciones de O<sub>2</sub> y sólo experimenta una ligera disminución en la conversión de NO. Por tanto, se concluye que el catalizador de Co-TNU-9 mantiene la actividad catalítica en el SCR de NO con propano incluso en presencia de 2.5 % de agua en la corriente de reactivos. Para confirmar esta observación, se llevó a cabo una reacción continua durante 24 h a 450 °C en presencia de 2 % en volumen de agua la cual muestra una conversión de NO constante con el tiempo, no

observándose disminución apreciable de conversión de NO. De esta forma queda demostrada la estabilidad hidrotérmal del catalizador Co-TNU-9.

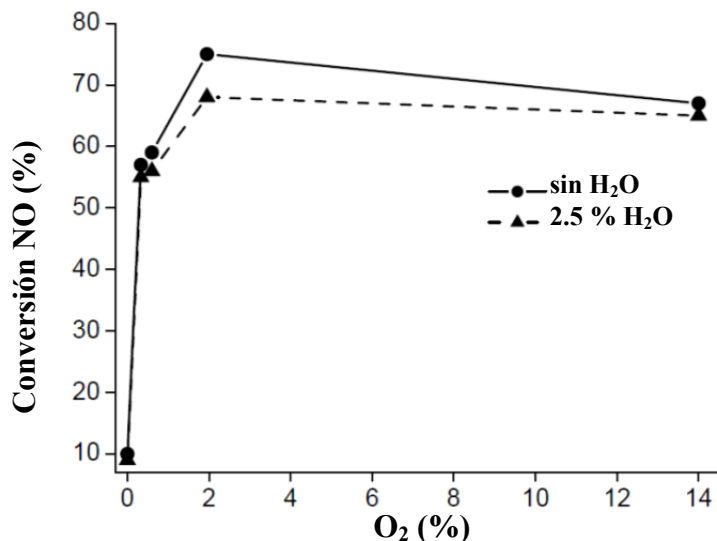


Figura 5.16. Influencia de la presencia de agua en SCR de NO con propano empleando el catalizador Co-TNU-9.

No se ha podido realizar el correspondiente estudio de estabilidad hidrotérmal de los catalizadores de Co mediante XAS *in situ* ya que la presencia de agua a alta temperatura puede dañar la celda de reacción *Multipropósito*, siendo requisito indispensable una celda resistente a estas nuevas condiciones y que además permita trabajar en las condiciones de reacción específicas del experimento [73].

### 5.4.3. CATALIZADORES DE Cu-ZEOLITAS

En la *figura 5.17* se presentan los espectros XANES de las tres referencias de Cu medidas: CuO, Cu<sub>2</sub>O y Cu junto con la muestra Cu-TNU-9 a temperatura ambiente. La energía del borde de absorción ( $E_0$ ) de cada uno de los estados de oxidación del Cu han sido determinados como los máximos de las primeras derivadas de los espectros y son los siguientes: 8977 eV para el Cu metálico- Cu(0)-, 8981 eV para el Cu<sub>2</sub>O - Cu(I)- y 8985 para el CuO - Cu(II)-. Estos valores atribuidos a la transición dipolo permitida  $1s \rightarrow 4p$  [74] han sido comparados con los encontrados en bibliografía [75, 76].

La región del borde de absorción puede aportar valiosa información sobre el estado de oxidación y el entorno de coordinación del cobre [77, 78]. Las distorsiones en la coordinación local originadas por la perturbación de la disposición centro-simétrica de los átomos alrededor de este metal [50, 79] generalmente originan un aumento de las transiciones dipolo prohibidas ( $1s \rightarrow 3d$ ) con el consiguiente aumento de los rasgos característicos en esta región. Es necesario destacar el pronunciado Efecto Jahn-Teller o de distorsión tetragonal del entorno octaédrico que afecta especialmente a los compuestos de Cu y que dará lugar a la aparición de rasgos característicos en el borde de absorción [43-45].

El compuesto de referencia Cu<sub>2</sub>O presenta un pico en el propio borde de absorción bien definido en 8983-8984 eV, característico de las especies de Cu(I) (configuración  $d^{10}$ ), originado por una transición dipolo permitida  $1s \rightarrow 4p\pi$  [80]. El espectro XANES del CuO, muestra un suave hombro en el borde de absorción indicando una distorsión tetragonal de la coordinación octaédrica (4 átomos de O a 1.96 Å y 2 átomos de O a 2.78 Å) originado por el ya comentado efecto Jahn-Teller [81-84]. Shimizu *et al.* [80] además observaron la presencia de un pequeño pre-pico en las referencias de Cu (II) medidas incluyendo el CuO y lo atribuyeron a una transición dipolo prohibida  $1s \rightarrow 3d$ ; rasgo que en nuestro caso no hemos podido identificar.

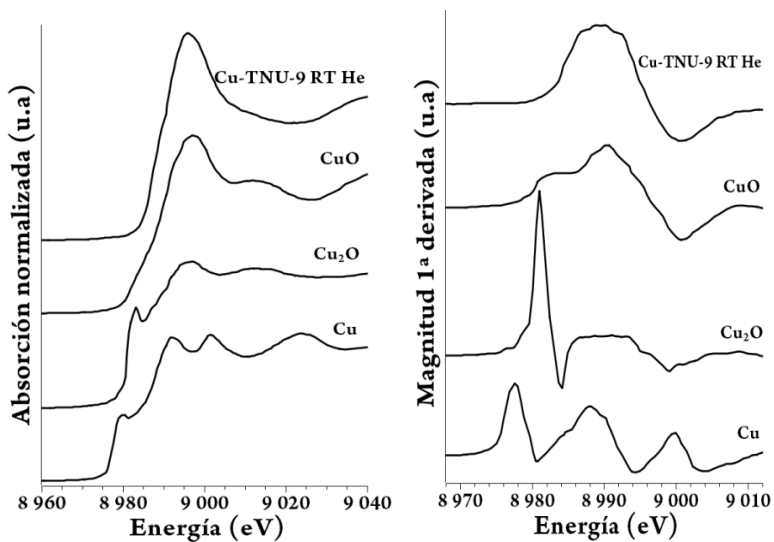


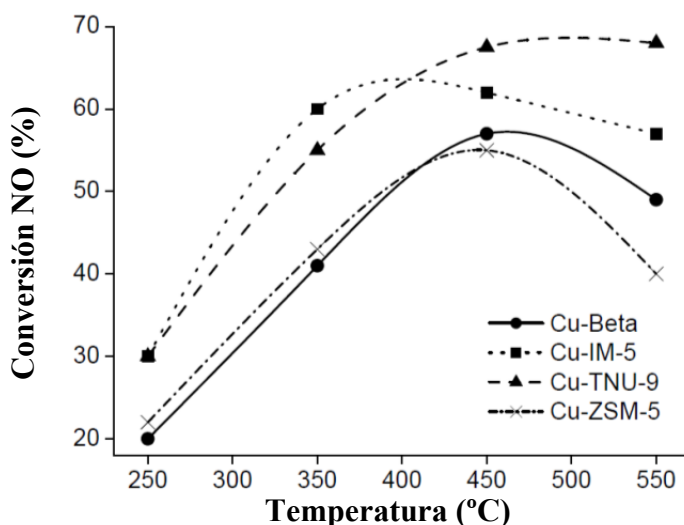
Figura 5.17. Espectros XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los compuestos de referencia de Cu: Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO y Cu-TNU-9 medidos a RT en He.

Avanzamos que la región EXAFS de los espectros XAS de estas muestras de Cu presenta una señal muy ruidosa y con muy poca amplitud, lo que reduce severamente el rango analizable del espectro para su análisis. Por lo tanto no han sido incluidos en esta tesis doctoral.

5.4.3.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se determinó la actividad catalítica de los catalizadores de Cu durante la reacción SCR de NO con propano a 450 °C, usando las condiciones de reacción descritas en la sección experimental e indicadas en el pie de la *figura 5.18*. Durante las dos horas de duración del experimento no se apreciaron cambios en la actividad de los catalizadores, lo cual permite reutilizar la muestra varias veces, comprobándose que el material conserva su actividad al final de cada experimento.

La *figura 5.18* muestra la influencia de la temperatura de reacción en la conversión de NO sobre los cuatro catalizadores diferentes de Cu.



**Figura 5.18.** Influencia de la temperatura en el SCR de NO con propano. Condiciones: 6 %O<sub>2</sub>, 700 ppm NO, 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> como efluente.

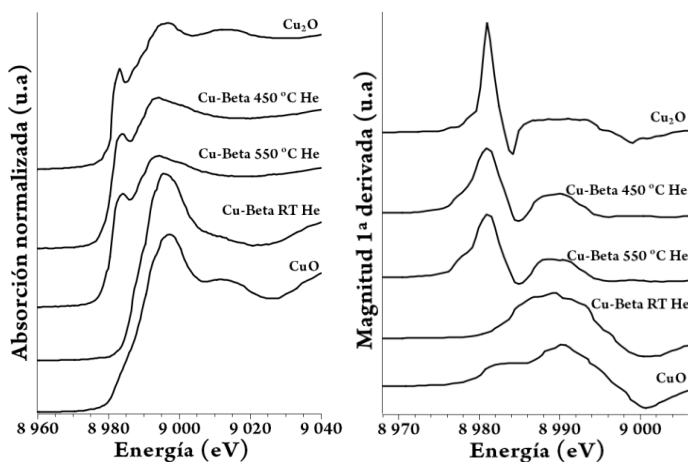
En ella se observa que los catalizadores Cu-ZSM-5 y Cu-Beta muestran un máximo de conversión a 450 °C y el catalizador Cu-IM-5 a 400 °C; cualquier incremento de temperatura por encima de este máximo se traduce en una pérdida de la conversión de NO. Sin embargo, el catalizador Cu-TNU-9 no presentan un máximo claro de actividad existiendo un rango de temperatura [450-550 °C] en el que el grado de

conversión de NO se mantiene prácticamente constante y elevado. Por tanto, el catalizador Cu-TNU-9 permite operar en un rango más amplio de temperatura para el proceso SCR de NO con propano, además de obtener unas conversiones más elevadas en todo el intervalo de temperaturas estudiadas, alcanzando un 70 % de conversión de NO.

Al igual que ocurría en estos mismos materiales intercambiados con Co, un desplazamiento de la temperatura de máxima conversión no ocasiona una pérdida permanente de la actividad del material, sino que ésta es recuperable reestableciendo la temperatura óptima de reacción.

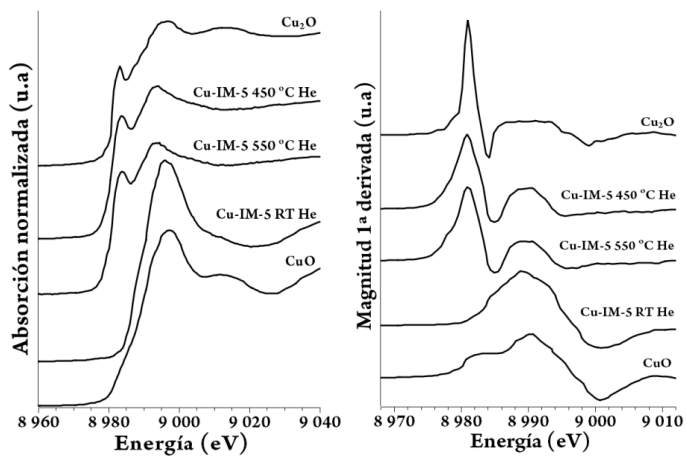
Los espectros XANES de los tres catalizadores de Cu durante la activación térmica en atmósfera inerte así como sus respectivas primeras derivadas se muestran en la *figura 5.19*.

a)





b)



c)

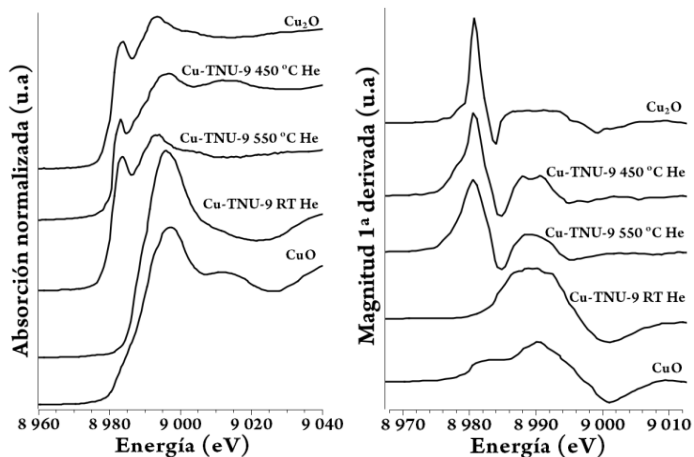


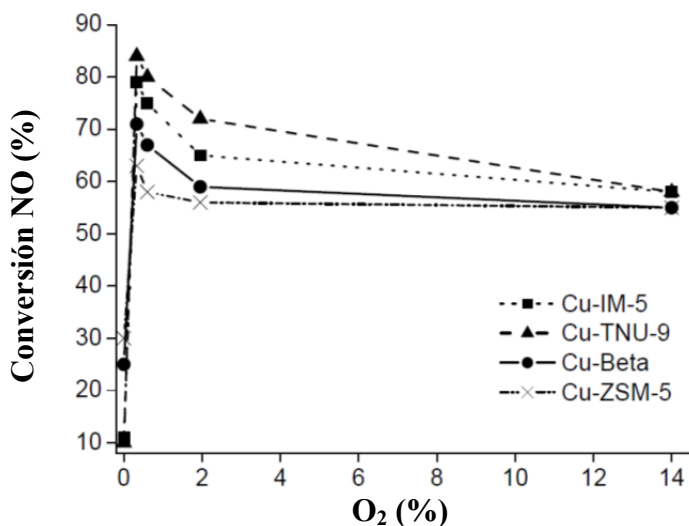
Figura 5.19. Cambios experimentados en la región XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los espectros XAS de los catalizadores: Cu-Beta (a); Cu-IM-5 (b) y Cu-TNU-9 (c) durante el proceso de activación térmico en He.

Todos los catalizadores de Cu presentan un comportamiento similar, independientemente del soporte utilizado. El análisis de los espectros XANES de los catalizadores a RT en He sugiere que la mayoría de los centros Cu se encuentran en estado oxidado como Cu(II), con un valor  $E_0$  aproximado de 8989 eV desplazándose a mayores energías en la misma proporción que con el compuesto de referencia CuO [85]. Además, la ausencia de rasgos característicos en toda la región XANES indica que la coordinación local del Cu es bastante simétrica. Una vez activados los materiales a 550 °C y tras un tiempo de estabilización, se aprecia el desplazamiento del borde de absorción a menores energías, acompañado de una variación sustancial de la forma del espectro. De esta forma, aparece un pico a 8983-8984 eV atribuido a la transición dipolo permitida  $1s \rightarrow 4p$  característico de las especies Cu(I), al igual que en el compuesto de referencia Cu<sub>2</sub>O con el que los espectros de Cu-zeolita activados comparten muchas similitudes. Por tanto, los centros inicialmente como Cu(II) experimentan una reducción a Cu(I) aunque no se puede descartar la presencia de un pequeño porcentaje de centros Cu(0).

Se estudió también el comportamiento de todos los catalizadores de Cu a la temperatura óptima de reacción fijada en 450 °C mediante XAS, comprobándose de esta forma la estabilidad de las especies de Cu formadas durante la etapa de activación. No se aprecian cambios significativos en la región XANES respecto de los espectros medidos a 550 °C, indicando la presencia mayoritaria de centros Cu(I) estables en los materiales activados, independientemente del soporte zeolítico empleado.

#### 5.4.3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

La actividad catalítica de los catalizadores de Cu en el SCR de NO con propano en función de la concentración de oxígeno son muy similares tal y como se aprecia en la *figura 5.20*.



**Figura 5.20.** Influencia de la concentración de oxígeno en la SCR de NO con propano. Condiciones: 700 ppm NO, 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> como efluente, O<sub>2</sub> variable, T= 450 °C.

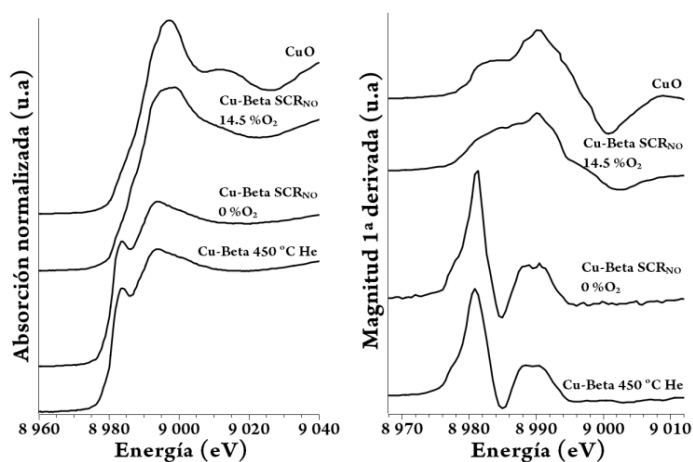
En ausencia de oxígeno, Cu-IM-5 y Cu-TNU-9 son prácticamente inactivos (conversión < 10 %) mientras que Cu-Beta y Cu-ZSM-5 presentan una muy baja actividad (conversión <30 %). Esta patente inactividad sugiere que los centros activos de los catalizadores no son exclusivamente las especies Cu(I) generadas durante la etapa de activación, como ha sido propuesto por varios autores [86-89]. En presencia de una pequeña proporción de O<sub>2</sub> (0.3 %v/v) en el medio, se produce un brusco incremento en la conversión de NO. A partir de este valor, un incremento de la concentración de oxígeno produce una notable disminución de la conversión de NO entre 0.3-2 %O<sub>2</sub> y algo menor en el rango 2-14 %O<sub>2</sub>.

Los mejores resultados de conversión de NO se han obtenido con el catalizador Cu-TNU-9 seguido por Cu-IM-5 y ambos notablemente mejor que los resultados de Cu-Beta y Cu-ZSM-5, que no superan en ningún caso el 70 % de conversión.

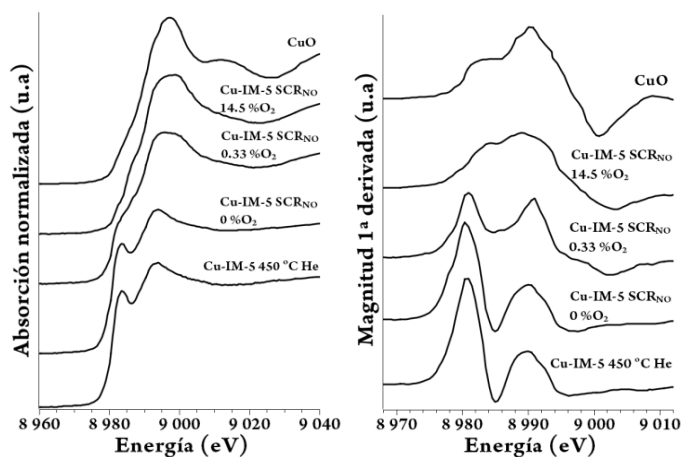
Materiales similares de Cu-zeolitas, han sido previamente estudiados en la literatura mediante la técnica XAS en condiciones *operando*, demostrando que diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> o atmósfera reductora (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, propano, etc.) y temperatura, permiten obtener distintos estados de oxidación de los centros Cu, desde Cu(0) a Cu(II), incluyendo sistemas con mezclas de valencia [75, 90, 91].

A la izquierda de la *figura 5.21* se presentan los espectros XANES de cada uno de los catalizadores de Cu estudiados en este capítulo en función de la concentración de O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva y sus respectivas primeras derivadas a la derecha. Es importante recordar que todos los catalizadores a 450 °C en flujo de He y ausencia de cualquier otro reactivo, presentan como especie mayoritaria centros Cu(I) tal y como ha sido descrito en el apartado anterior.

a)



b)



c)

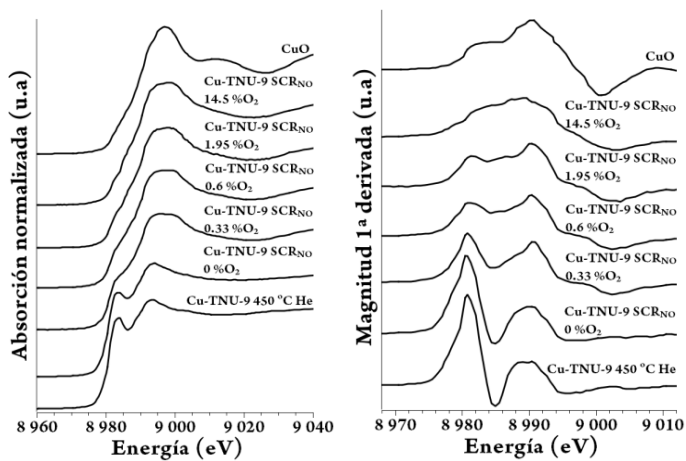


Figura 5.21. Región XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los espectros XAS de los catalizadores Cu-Beta (a); Cu-IM-5 (b) y Cu-TNU-9 (c) medidos durante el SCR de NO con diferentes concentraciones de oxígeno en la mezcla reactiva.

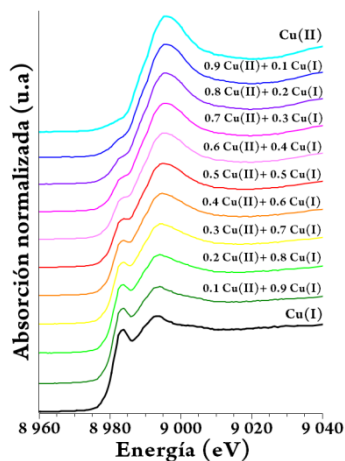
En presencia de la mezcla reactiva (700 ppm NO y 390 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) y ausencia de oxígeno, no se aprecian variaciones ni en la forma del espectro ni en la posición del borde de absorción, sugiriendo que el estado de oxidación global y la coordinación de los centros metálicos permanecen inalterables en forma de Cu(I) en las condiciones de reacción (450 °C y presión atmosférica), si bien en estas condiciones los catalizadores no son activos (*figura 5.20*).

Cuando se incorpora oxígeno en la mezcla reactiva, se observan cambios sustanciales en los espectros de absorción; el pre-pico característico de los compuestos Cu(I) a 8983-8984 eV desaparece y el borde de absorción se desplaza a una energía mayor, indicando la presencia de centros Cu(II) en la estructura catalítica. Si se introduce únicamente oxígeno en el medio de reacción y en ausencia total de hidrocarburos, los centros Cu del catalizador Cu-TNU-9 se oxidan completamente a Cu(II). Sin embargo, en condiciones SCR (es decir, en atmósfera con hidrocarburo y con una cantidad variable de oxígeno) se produce una oxidación parcial de los centros del metal, de manera que en el catalizador Cu-TNU-9 coexisten los centros Cu(I) y Cu(II). En todos los catalizadores de Cu-zeolitas con centros parcialmente reducidos Cu(I) en ausencia de oxígeno, se ha observado la oxidación total del metal a centros Cu(II) cuando se adiciona la máxima concentración de oxígeno (14.5 %O<sub>2</sub>) en el medio de reacción.

En el caso particular del catalizador Cu-TNU-9, ha sido posible reproducir los experimentos XANES con las mismas cantidades de oxígeno en la mezcla reactiva que fueron empleadas durante los ensayos catalíticos y así poder relacionar ambos resultados. Además, se ha cuantificado la proporción de centros Cu(I) y Cu(II) existente en este material en estas diferentes condiciones SCR, por el método de combinaciones lineales (LC). Para ello, se han seleccionado como espectros de referencia la muestra Cu-TNU-9 original medida a RT y a 550 °C en He, que representan los estados puros Cu(II) y Cu(I) respectivamente. Los resultados del análisis se resumen en la *tabla 5.5*.

Tabla 5.5. Tabla de proporciones de Cu(I) y Cu(II) presentes en la zeolita Cu-TNU-9 a diferentes concentraciones de oxígeno durante la reacción.

	% Cu(I)	% Cu(II)
Cu-TNU-9 450 °C	100	0
Cu-TNU-9 0 %O <sub>2</sub>	100	0
Cu-TNU-9 0.33 %O <sub>2</sub>	20-30	70-80
Cu-TNU-9 0.6 %O <sub>2</sub>	5-10	90-95
Cu-TNU-9 1.95 %O <sub>2</sub>	>5	>95
Cu-TNU-9 14.5 %O <sub>2</sub>	0	100



Con estos resultados se confirma que el máximo de actividad obtenido en presencia de 0.33 %O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva, se alcanza gracias a la coexistencia del par redox Cu(I)/Cu(II) en una proporción aproximada de 30 %Cu(I) y 70 %Cu(II).

#### 5.4.3.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AGUA EN LA CORRIENTE DE ALIMENTACIÓN

Se ha comprobado la estabilidad hidrotérmica de cada uno de los catalizadores de Cu-zeolitas en ausencia y presencia de 2.5 %H<sub>2</sub>O en la corriente de alimentación del proceso SCR de NO a 450 °C y 6 %O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva y cuyos resultados se presentan en la *figura 5.22*.

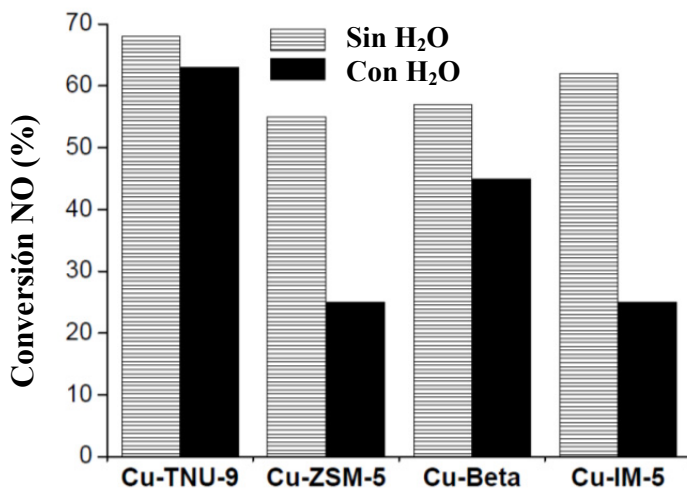


Figura 5.22. Influencia de la presencia de H<sub>2</sub>O en las diferentes estructuras zeolíticas intercambiadas con Cu.

El catalizador Cu-TNU-9 presenta una excelente estabilidad hidrotérmica muy superior al resto de catalizadores, con una disminución de la conversión de sólo 6 % respecto al valor registrado en ausencia de agua. Cu-Beta, aún obteniendo peores resultados que Cu-TNU-9 o Cu-IM-5 en ausencia de agua, muestra un comportamiento relativamente estable en presencia de ésta con una pérdida del 20 % de conversión frente al 55 y 60 % experimentado con los catalizadores Cu-ZSM-5 y Cu-IM-5, respectivamente. Según se ha discutido anteriormente, el catalizador Cu-IM-5 presenta buenas propiedades para SCR de NO con propano en un rango amplio de temperaturas de operación y con elevada conversión de NO, pero la presencia de agua desactiva el material drásticamente, resultando en un catalizador muy similar a Cu-ZSM-5 en estas mismas condiciones (figura 5.22).

Se puede concluir que el catalizador más activo y resistente a la desactivación para el SCR de NO con propano es sin duda la zeolita TNU-9 intercambiada con Cu, que presenta las máximas conversiones (cerca del 70 %) y una extraordinaria resistencia a la desactivación por agua.



## 5.5. DISCUSIÓN COMPARATIVA

La zeolita TNU-9 intercambiada tanto con Cu como Co, muestra la actividad más elevada para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO utilizando propano como agente reductor, con conversiones máximas de NO de 85 % y selectividades hacia N<sub>2</sub> muy próximas al 100 %. Ambos materiales además son muy estables hidrotermalmente, especialmente el intercambiado con Co y se perfilan como potencialmente interesantes para la reacción SCR de NO en condiciones reales de operación tal y como ha demostrado el presente estudio [50].

Los resultados catalíticos revelan una evidente capacidad de estos metales para activar las moléculas de óxidos nitrosos para su reducción posterior con hidrocarburos o su descomposición [92]. Los valores de máxima actividad se obtienen a 450 °C y con una concentración de oxígeno entre 0.33-3 % en la mezcla reactiva. Esta temperatura favorece la oxidación del NO a NO<sub>2</sub> [93] y, de forma simultánea y en presencia de pequeñas cantidades de O<sub>2</sub>, la oxidación parcial del propano que genera de esta forma compuestos reductores más reactivos, como el CO y el propileno [94-96]. En ausencia de oxígeno no se produce ninguna de estas dos reacciones y por ello el catalizador no puede desarrollar su actividad convenientemente, obteniendo un valor de eliminación de NO muy bajo.

La naturaleza de las especies activas de Co y Cu presentes en los catalizadores empleados en este proceso ha sido durante años un tema de discusión. Sin embargo, parece existir un acuerdo generalizado de que esta reacción necesita de la presencia de varias especies metálicas, no pudiendo atribuirse a una única la actividad de la reacción. Ha de existir por tanto, un mecanismo redox en el que el balance entre el metal reducido y oxidado, que dependen directamente de las tasas de reducción-oxidación del catalizador original, es un parámetro esencial para una buena conversión de NO [97-101]. La información XANES y EXAFS *in situ* obtenida para este soporte zeolítico TNU-9 y otros más usados convencionalmente (ZSM-5, IM-5 y Beta) intercambiados con Cu y Co

han aportado información al respecto, permitiendo obtener una visión detallada del comportamiento estructural y electrónico de los centros activos de estos catalizadores en condiciones reales de operación.

Durante la etapa de activación, se favorece la eliminación de compuestos adsorbidos sobre la superficie del material y provenientes de la síntesis, además de favorecer el proceso de deshidratación. Es bien conocido que los iones Cu(II) intercambiados en las estructuras zeolíticas a elevada temperatura y en presencia de un gas inerte o de vacío sufre un proceso de "auto-reducción" originando fácilmente especies Cu(I) [89, 102-105]. Este fenómeno es claramente visible en la región XANES con la aparición de un pico en el borde de absorción que es característico de los complejos cuprosos [106] y que algunos autores como Li *et al.* [104] y Liu *et al.* [89] atribuyen a un mecanismo de desorción de oxígeno. Las especies de Cu(I) así formadas, se perfilan como extremadamente reactivas a temperatura ambiente, por lo que el balance químico se inclina notablemente hacia las especies de Cu oxidadas [34, 86, 106-110].

Lo mismo ocurre con los centros de Co soportados sobre las mismas estructuras zeolíticas durante el periodo de activación. Los centros del metal inicialmente como Co(II) y en entorno octaédrico formado por átomos de oxígeno provenientes de la estructura zeolítica y de moléculas de agua, evolucionan hacia una simetría local más baja y típica de entornos tetracoordinados con un estado de oxidación global intermedio tipo  $\text{Co}^{2-x}$ . Los resultados del análisis EXAFS indican la ausencia de cualquier fase tipo óxido o espinelas como filosilicatos, ortosilicato de cobalto y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , identificadas por otros autores en materiales similares como Co-ZSM-5 [67, 70]. Esto indica que los centros Co(II) se encuentran inicialmente aislados o cuasi-aislados [67, 69, 70] y formando pequeños agregados  $(\text{CoO}_x)_n$  de baja nucleación tras la activación, siempre altamente dispersos en los canales de la zeolita.

En condiciones de SCR de NO (450 °C, presión atmosférica, 700 ppm NO y 390 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ ), los centros Cu se oxidan progresivamente desde

Cu(I) a una mezcla de entornos Cu(I)/Cu(II) al aumentar la concentración de O<sub>2</sub> desde 0 a 2 %, teniendo un máximo de actividad a 0.33 %O<sub>2</sub>. Un aumento adicional de la concentración de O<sub>2</sub> en el medio de reacción simulando las condiciones de combustión de alta relación oxígeno/hidrocarburo, resulta en una mayor oxidación de los centros de Cu del catalizador Cu-TNU-9 utilizado para este experimento [97], originando una disminución en la actividad del material. Algunos autores sin embargo, reivindican la presencia de especies reducidas Cu(I) en la estructura zeolítica en estas condiciones [86, 105, 111]. Considerando que XAS es una técnica promedio de todas las especies del metal presentes en el material, no es posible descartar la coexistencia de una pequeña proporción de centros Cu(I) en el material, estando fuera de los límites de detección de la técnica. Por el contrario, los centros de Co permanecen inalterables en las condiciones de SCR de NO estudiadas, manteniendo su estado de oxidación global medio inferior a dos (Co<sup>2-x</sup>), independientemente de la concentración de oxígeno incorporada en la mezcla reactiva.

Como ya se ha comentado, la ausencia de O<sub>2</sub> provoca que la conversión de NO sea prácticamente nula en el catalizador Cu-TNU-9, algo observado en catalizadores tipo Cu-ZSM-5 o Cu-Beta [26, 28, 46] y asociado a la presencia exclusiva de centros Cu(I), lo que nos permite deducir que la actividad catalítica se encuentra estrechamente ligada a la coexistencia del par redox Cu(I)/Cu(II) [86, 89, 109]. Por tanto, la presencia de una molécula oxidante como el O<sub>2</sub> es requisito indispensable para el correcto desarrollo de la reacción SCR ya que permite la regeneración de las especies Cu(II) y Co(II) [97, 98, 112], y asegurar de esta forma la presencia del par redox metal reducido/metal oxidado.

El análisis XAS de los catalizadores de Co y Cu soportados sobre TNU-9, ZSM-5, IM-5 y Beta ha confirmado la presencia del par redox metal reducido/metal oxidado cuando existe oxígeno en el medio de reacción. Sin embargo, esto no es suficiente para explicar las grandes diferencias observadas en la actividad de los catalizadores estudiados, sino que

además la actividad catalítica está fuertemente influenciada por la estructura cristalina y morfología del soporte zeolítico así como sus propiedades ácido-básicas [105], que puede condicionar la estabilización de los cationes de metal, la capacidad redox del par metal reducido/metal oxidado y la estabilización de intermedios de reacción involucrados en la reducción de NO [99, 113, 114].

Los resultados experimentales indican que la topología de los poros de la zeolita es un factor importante. Así las zeolitas que contienen poros de tamaño medio y canales tridimensionales son las estructuras más apropiadas para el SCR de NO. Este tamaño de poro limitará el tamaño de la nanopartícula de metal que pueda formarse en el interior de sus canales. Así la zeolita Beta con tamaño de poro grande permite la formación de nanopartículas de óxido de Co(II) de mayor tamaño que en las zeolitas de poro medio TNU-9 y la IM-5, y en la zeolita ZSM-5 con un sistema bidireccional de poros con cruces de menor tamaño se forman nanopartículas de  $\text{CoO}_x$  más pequeñas. En nuestro caso se confirma el orden de actividad en función del tamaño de poro siendo en orden decreciente: Beta (5.6x5.6 -6.6x6.7 Å) > TNU-9 (5.1x5.5 -5.4x5.5-5.5x5.6 Å) y >IM-5 (5.5 x 5.6- 5.3 x 5.4 //5.3 x 5.9 //4.8 x 5.4 -5.1 x 5.3 Å) > ZSM-5 (5.1 x5.5 y 5.3 x5.6 Å) [115].

Sin embargo, los catalizadores de Cu no responden a esta serie. El óxido de cobre de tamaño nanométrico más activo corresponde a aquellas zeolitas con un tamaño de poro medio como son la TNU-9 y la IM-5, seguidos por la zeolita Beta con tamaño de poro grande. Esto posiblemente es debido a una mayor formación de especies  $(\text{CuO})_n$  oligomérico de alta nucleación [105] menos activas para la reacción SCR de NO o a la diferente naturaleza del metal. La zeolita ZSM-5 da lugar, al igual que su homóloga intercambiada con Co, a la menor actividad debido al confinamiento de los óxidos de Cu formados en un poro demasiado pequeño, perdiendo de esta forma actividad.

Estos resultados parecen indicar que existe un equilibrio entre el tamaño del poro y el de la nanopartícula óxido metálico formada en su interior. Así, el tamaño óptimo para óxidos nanoparticulados de Co es mayor que el de Cu y en ninguno de los dos casos parece superar los 4nm [31]. La ausencia de picos en la transformada de Fourier de la señal EXAFS de la zeolita Co-TNU-9 a distancias interatómicas por encima de 3.5 Å (sin corregir) indica que los centros Co(II) están altamente dispersos en la estructura zeolítica y se encuentran en las zeolitas como entidades aisladas o cuasi-aisladas probablemente localizadas dentro de los canales de las zeolitas.

Por tanto, el método sintético y la cantidad de metal intercambiado de una zeolita de Cu o Co altamente activa deberán ser controlados para obtener una mayor proporción de óxidos metálicos con dispersión adecuada, evitándose en todo caso la segregación de estos óxidos al exterior de la superficie de la zeolita.

### **5.5.1. INFLUENCIA DEL AGUA EN EL MEDIO DE REACCIÓN**

Una de las limitaciones más importantes de los catalizadores como el Cu-ZSM-5 frecuentemente usados en el SCR de NO, es la desactivación catalítica debida a la presencia de SO<sub>2</sub> o agua en el medio de reacción [116]. La inhibición de la reacción SCR de NO debido a la presencia de agua en el medio de reacción, es reversible [117] y frecuentemente atribuida a la adsorción competitiva entre la propia molécula de agua y los reactivos sobre los centros activos [116]. Existen numerosas evidencias experimentales de que el Cu(II) aislado o cuasi-aislado puede reaccionar con el oxígeno y agua del medio de reacción dando lugar a la formación de partículas de óxido metálico Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> inactivo para la reacción [118, 119]. La estabilidad por tanto del catión dentro de la estructura zeolítica y la topología y estabilidad de la estructura zeolítica son los factores clave para la resistencia hidrotermal.

Diversos grupos de investigación han optado por la modificación del catalizador, bien añadiendo un segundo catión o mediante la modificación

de la propia estructura zeolítica [120, 121], con el fin de incrementar su actividad y estabilidad hidrotermal. En este trabajo se ha demostrado que la zeolita TNU-9 con un tamaño de poro medio estabiliza adecuadamente los cationes en sus canales y evita la formación de partículas de óxidos metálicos inactivas para esta reacción.

## 5.6. CONCLUSIONES

La zeolita TNU-9 intercambiada con Co y Cu ha sido preparada con un contenido en metal del 2-3 % y grado de intercambio catiónico superior a 70 %. Su actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO usando propano como agente reductor con diferentes concentraciones de oxígeno en la mezcla reactiva es notoriamente mejor que en las otras tres estructuras zeolíticas estudiadas en esta reacción: Beta, IM-5 y ZSM-5 intercambiadas con la misma proporción de cationes metálicos de Co y Cu. Se han realizado tres tipos de experimentos que incluyen la variación de la temperatura de reacción con una concentración de oxígeno fija, la variación de la concentración de O<sub>2</sub> en la mezcla reactiva a temperatura constante, y el estudio en condiciones óptimas de operación de la estabilidad hidrotermal de los catalizadores. Con el fin de comprender y explicar el comportamiento estructural y electrónico de estos catalizadores en condiciones reales de operación así como identificar los parámetros relevantes en la actividad de los materiales durante el proceso SCR de NO, se llevaron a cabo medidas de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) *in situ*.

Co y Cu-TNU-9 muestran unas excelentes características operacionales que incluyen alta conversión de NO y selectividad en un rango muy amplio de concentraciones de O<sub>2</sub>. Además, presentan una singular estabilidad hidrotermal, especialmente aquella que ha sido intercambiada con iones Co, no observada en estructuras homólogas como la IM-5.

Las conclusiones más relevantes de este estudio quedan recogidas en los siguientes puntos:

- i. Los iones metálicos de Co y Cu se encuentran altamente dispersos en los poros de las estructuras zeolíticas utilizadas como soporte y se presentan como entidades aisladas o cuasi-aisladas, tal y como se ha podido deducir de los resultados de XAS y XRD.
  - ii. Durante la activación a 550 °C en He, los centros Cu y Co se reducen completamente a Cu(I) y mayoritariamente a un estado intermedio  $\text{Co}^{2-x}$ . Sin embargo, es absolutamente necesario la presencia de centros de metal de valencia mixta o par redox metal reducido/metal oxidado, para obtener buenos resultados catalíticos en esta reacción.
  - iii. Para poder asegurar la presencia del par redox activo para el SCR de NO es necesario un agente oxidante como el  $\text{O}_2$  en la mezcla reactiva que regenera las especies reducidas de Co y Cu durante la reacción.
  - iv. La actividad catalítica está ligada al tamaño de los óxidos metálicos formados. Así las nanopartículas más activas de Cu son más pequeñas que las correspondientes de Co, y en ninguno de los dos casos el tamaño es superior a 4 nm.
- La actividad catalítica depende de la topología, y en concreto el tamaño de poro se perfila como un factor de vital importancia ya que condiciona el tamaño de los óxidos metálicos formados en el interior de los canales de las zeolitas. De esta forma, la zeolita TNU-9 intercambiada con Co y Cu es el catalizador más adecuado para la reacción SCR de NO con propano.

## 5.7. BIBLIOGRAFÍA

1. National Research Council. *America's climate choices: final*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). 2011.
2. *Global Climate Change Impacts in the United States* [www.epa.gov](http://www.epa.gov). United States Global Change Research Program. 2009.
3. National Research Council. *Advancing the science of climate*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). National research council 2010.
4. J-D. Grunwaldt, A. Baiker. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7 (20), 3526-3539.
5. National Research Council. *Climate Change Indicators in the United States*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). 2010.
6. National Research Council. *Climate stabilization targets: emissions, concentrations, and impacts over decades to millennia*. [www.epa.gov](http://www.epa.gov). 2011.
7. M. Chiron. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1987, 30, 1-10.
8. D. L. Mauzerall, B. Sultan, N. Kim, D. F. Bradford. *Atmospherical Environment*, 2005, 39 (16), 2851-2866.
9. J-D. Grunwaldt, M. Caravati, S. Hannemann, A. Baiker. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6, 3037-3047.
10. *REGLAMENTO (CE) 715/2007 EURO VI*, en <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex:32007R0715>, Parlamento europeo y Consejo, Editor. 2007: Unión Europea.
11. V. H. Grassian. *Environmental Catalysis*. 2005: Taylor & Francis.
12. S. Roy, M. S. Hegde, G. Madras. *Applied Energy*, 2009, 86, 2283-2297.
13. A. Bahamonde. *Eliminacion de NO<sub>x</sub> en gases de combustión. Reduccion catalítica selectiva*. 2000, Instituto de catálisis y Petroquímica, CSIC, Madrid.
14. H. S. Rosenberg, L. M. Curran, A. V. Slack, J. Ando, J. H. Oxley. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1980, 6 (3), 287-302.
15. R. M Heck, R. J Farrauto, S. T Gulati. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. 3 ed. 2009: Wiley.
16. N. Imanaka, T. Masui. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 431-432, 1-8.
17. S. Roy, M. S. Hegde, N. Ravishankar, G. Madras. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 8153-8160.



18. G. P. Gross, W.F. Biller, D. F. Greene, K K. Kearby. *Method of treating exhaust gases of internal combustion engines*, 1968. US 3,370,914.
19. H. Bosch, F. Janssen. *Catalysis Today*, 1988, 2, 369-379.
20. S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff. *Journal Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2008, 50 (4), 492-531.
21. P. Forzatti. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222 (1-2), 221-236.
22. P. Forzatti, L. Lietti. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, 1996, 3 (1), 33-51.
23. S. Keav, S. Kumar Matam, D. Ferri, A. Weidenkaff. *Catalysts*, 2014, 4, 226-255.
24. J. W. Byrne, J. .M. Chen, B. K. Speronello. *Catalysis Today*, 1992, 13 (1), 33-42.
25. M. Iwamoto. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130A, 23.
26. A. Corma, V. Fornés, E. Palomares. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11, 233-242.
27. R. Burch, J. P. Breen, F. C. Meunier. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2002, 39 (4), 283-303.
28. A. Corma, A. E. Palomares, V. Fornes. *Research on Chemical Intermediates*, 1998, 24 (5), 613-623.
29. R. J. Farrauto, R. M. Heck. *Catalysis Today*, 1999, 51 (3-4), 351-360.
30. T. Tabata, H. Ohtsuka, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21 (4-6), 517-524.
31. A. E. Palomares, J. G. Prato, A. Corma. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42, 1538-1542.
32. A. E. Palomares, F. Marquez, S. Valencia, A. Corma. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 162 (1-2), 175-189.
33. J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, I. Hattori. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54 (3), 137-144.
34. Y. Li, P. J. Battavio, J. N. Armor. *Journal of Catalysis*, 1993, 142 (2), 561-571.
35. R. Burch, S. Scire. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3 (4), 295-318.
36. H. Ohtsuka, T. Tabata, O. Okada, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi. *Catalysis Letters*, 1997, 44 (3-4), 265-270.
37. N. W. Cant, I. O. Y. Liu. *Catalysis Today*, 2000, 63 (2-4), 133-146.

38. J. Luo, A. Yezerets, C. Henry, H. Hess. *SAE Technical Paper*, 2012, 1, 1096.
39. A. Fritz, V. Pitchon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 13, 1-25.
40. S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara. *Catalysis Today*, 1994, 22, 127-146.
41. S.A. Gómez, A. Campero, A. Martínez- Hernández, G. A. Fuentes. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 197, 157-164.
42. Y. Li, J. N. Armor. *Method for decomposing N<sub>2</sub>O utilizing catalysts comprising calcined anionic clay minerals*, 1992. CA 2130589. US 5,171,553.
43. H. H. Chen, S. C Shen, X. Chen, S. Kawi. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50 (1), 37-47.
44. T. Tabata, G. M. Kokitsu, H. Ohtsuka, O. Okada, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi. *Catalysis Today*, 1996, 27 (1-2), 91-98.
45. A. Corma, A. E. Palomares, J. G. Prato. *New active zeolite structures for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides: ITQ-7 and IM5 zeolites. The influence of NO<sub>2</sub> on this reaction*, en *221st ACS National Meeting*. 2001: San Diego, EEUU. CATL-024.
46. A. E. Palomares, J. G. Prato, A. Corma. *Catalysis Today*, 2002, 75 (1-4), 367-371.
47. S. B. Hong, H-K. Min, C-H. Shin, P. A. Cox, S. J. Warrender, P. A. Wright. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129 (35), 10870-10885.
48. M. Iwamoto, H. Yahiro. *Catalysis Today*, 1994, 22, 5-18.
49. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95, 3727-3730.
50. C. Franch-Martí, C. Alonso-Escobar, J. L. Jorda, I. Peral, J. Hernández-Fenollosa, A. Corma, G. Guilera. *Journal of Catalysis*, 2012, 295, 22-30.
51. S. B. Hong, E. G. Lear, P. A. Wright, W. Zhou, P. A. Cox, C. H. Shin, I. S. Nam. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 5817-5826.
52. C. Franch-Martí. *Eliminación catalítica de nitratos en continuo en aguas naturales*, 2011. Departamento de Química, Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia -Valencia.
53. J. J. Rehr, R. C. Albers. *Review of Modern Physics*, 2000, 72, 621-654.

54. M. Tromp, J. Moulin, G. Reid, J. Evans. *AIP Conference Proceedings*, 2006, 882 (X-Ray Absorption Fine Structure XAFS-13), 699-701.
55. A. Wold, K. Dwight. *Binary oxides en Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, 93Springer Science & Business Media, 2012.
56. J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoening. *Acta Crystallographica*, 1953, 609-612.
57. K. Toriuma, M. Ozima, M. Akaogi, Y. Saito. *Acta Crystallographica B*, 1978, 34, 1093-1096.
58. W. L. Smith, A. D. Hobson. *Acta Crystallographica B*, 1973, 29 (2), 362-363.
59. T. Yamamoto. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37 (6), 572-584.
60. M.G. Kim, C. H. Yo. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (31), 6457-6465.
61. C. Maurizio, N. El Habra, G. Rossetto, M. Merlini, E. Cattaruzza, L. Pandolfo, M. Casarin. *Chemistry of materials*, 2010, 22, 1933-1942.
62. A. Nakatsuka, Y. Ikeda, Y. Yamasaki, N. Nakayama, T. Mizota. *Solid State Communications*, 2003, 128, 85-90.
63. S. Thomson, V. Luca, R. Howe. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1, 615-619.
64. P. A. Barrett, G. Sankar, R. H. Jones, C. R. A. Catlow, J.M. Thomas. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (46), 9555-9562.
65. J. A. Kaduk, W. Partenheimer. *Powder Diffraction*, 1997, 12 (1), 27-39.
66. A. Manceau, G. Calas. *Clay Minerals*, 1986, 21, 341-360.
67. H. Ben Boubaker, M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, F. Villain. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93 (1-3), 62-70.
68. N. Morimoto, M. Tokonami, M. Watanabe, K. Koto. *American Mineralogist*, 1974, 59, 475-485.
69. W. Li, S. Y. Yu, G. D. Meitzner, E. Iglesia. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 1176-1184.
70. M. Mhamdi, E. Marceau, S. Khaddar-Zine, A. Ghorbel, M. Che, Y. Ben Taarit, F. Villain. *Catalysis Letters*, 2004, 98, 135-140.
71. J. Janas, T. Shishido, M. Che, S. Dzwigaj. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89 (1-2), 196-203.

72. R. W. G. Wyckoff. *Crystal structures*. Vol. 1. 1963: John Wiley & Sons.
73. G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott, E. F. Bazarkina, J-L. Hazemann, O. Proux. *Chemical Geology*, 2009, 259 (1-2), 17-29.
74. A. J. Berry, A. C. Hack, J. A. Mavrogenes, M. Nevwille, S. R. Sutton. *American Mineralogist*, 2006, 91 (11-12), 1773-1782.
75. C. Lamberti, S. Bordiga, F. Bonino, C. Prestipino, G. Berlier, L. Capello, A. Zecchina. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5, 4502-4509.
76. G. Sankar, G. U. Kulkarni, K. R. Kannan. *Pramana*, 1989, 32 (5), L717-L719.
77. C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101 (3), 344-360.
78. W. B. Kim, E. D. Park, C. W. Lee, J. S. Lee. *Journal of Catalysis*, 2003, 218 (2), 334-347.
79. M. Fernández-García. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2002, 44 (1), 59-121.
80. N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uhida. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1990, 56 (1), 131-137.
81. K. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3, 862-866.
82. Y. L. Wei, M. Y. Huang, H. C. Wang, H. C. Huang, J. F. Lee. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 131, 249-253.
83. C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, S. Bordiga. *Chemistry of Materials*, 2006, 18 (5), 1337-1346.
84. A. F. Wells. *Structural inorganic chemistry*. 5<sup>a</sup> ed. 1984, Oxford: Clarendon Press.
85. C. Lamberti, G. Spoto, D. Scarano, C. Pazo, M. Salvalaggio, S. Bordiga, F. D'Acapito. *Chemical Physics Letters*, 1997, 269, 500-508.
86. D. J. Liu, H. J. Robota. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 4, 155-165.
87. H. Yahiro, M. Iwamoto. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 222, 163-181.
88. E. Broclawik, J. Datka, B. Gil, P. Kozyra. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2, 401-405.
89. D. J. Liu, H. J. Robota. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (14), 2755-2765.
90. S. R. Bare, T. Ressler. *Advances in Catalysis*, 2009, 52, 339-465.

91. A. Caballero, J. J. Morales, A. M. Cordon, J. P. Holgado, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe. *Journal of Catalysis*, 2005, 235 (2), 295-301.
92. T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima. *Journal of Catalysis*, 1994, 148, 427-437.
93. M. Misono. *CATTECH*, 1998, 2 (1), 53-69.
94. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito, Y. Yoshinari. *Applied Catalysis*, 1992, 88 (1), L1-L7.
95. C. N. Montreuil, M. Shelef. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1992, 1 (1), L1-L8.
96. Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 30 (1), 3-41.
97. A. Sultana, T. Nanba, M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 101, 61-67.
98. S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu. *Journal of Catalysis*, 1999, 183, 267-280.
99. G. Di Carlo, L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. M. Venezia, G. Deganello. *Topics in Catalysis*, 2009, 52, 1826-1831.
100. G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, B. Neveu. *Catalysis Today*, 1999, 54, 431-438.
101. V. F. Kispersky, A. J. Kropf, F. H. Ribeiro, J. T. Miller. *Physical Chemistry Chemical physics*, 2012, 14, 2229-2238.
102. G. T. Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 4064-4073.
103. P. Da Costa, B. Moden, G. D. Meitzner, D. K. Lee, E. Iglesia. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4, 4590-4601.
104. Y. Li, W. K. Hall. *Journal of Catalysis*, 1991, 129, 202-215.
105. K. C. C. Kharas, D-J. Liu, H. J. Robota. *Catalysis Today*, 1995, 26, 129-145.
106. L-S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon. *Journal of American Chemical Society*, 1987, 109, 6433-6442.
107. D. J. Liu, H. J. Robota. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 1994, 39, 175-180.
108. D. J. Liu, H. R. Robota. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 1993, 38 (4), 742-745.
109. D. J. Liu, H. R. Robota. *Catalysis Letters*, 1993, 21 (3-4), 291-301.

110. D. J. Liu, H. R. Robota. *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, 1994, 39 (1), 107-111.
111. R. Burch, P. J. Millington. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 1993, 2 (1), 101-116.
112. J. O. Petunchi, W. K. Hall. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, 3 (4), 239-257.
113. R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38 (1), 51-60.
114. M. Kantcheva, A. S. Vakkasoglu. *Journal of Catalysis*, 2004, 223 (2), 352-363.
115. C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6<sup>th</sup> ed. 2007: Elsevier.
116. M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, B. M. Weckhuysen, A. A. Battiston, R. A. Schoonheydt. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 7629-7640.
117. F. C. Meunier, R. Ukropec, C. Stapleton, J. R. H. Ross. *Applied catalysis*, 2001, 30 (1-2), 163-172.
118. N. He, H-B. Xie, Y-H. Ding. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121 (1-3), 95-102.
119. J. Ma, Z. Si, D. Weng, X. Wu, Y. Ma. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267, 191-200.
120. J. Dedecek, O. Bortnovsky, A. Vondrova, B. Wichterlova. *Journal of Catalysis*, 2001, 200, 160-170.
121. V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon. *Applied Catalysis B*, 2001, 33 (3), 223-237.

## **Capítulo 6**

# **Catalizadores Pd y Pt/Sn-Beta**





## 6.1. INTRODUCCIÓN

### 6.1.1. PALADIO Y PLATINO: DOS METALES NOBLES ESCASOS PERO EXTENSAMENTE UTILIZADOS

El paladio es un metal de transición de número atómico 46 que comparte características químicas con los elementos del grupo 10 de la tabla periódica, fundamentalmente con el platino -de número atómico 78 y con el que históricamente ha estado estrechamente ligado- y que incluye también al rodio, rutenio, iridio y osmio. El paladio metálico presenta un aspecto blanco plateado brillante mientras que el platino un color blanco grisáceo; ambos son metales blandos, dúctiles, maleables y resistentes a la corrosión. Además, el paladio presenta el menor punto de fusión y la menor densidad de los elementos de este grupo. Son metales muy poco abundantes en la naturaleza, y se pueden encontrar puros en su forma metálica, aunque frecuentemente se encuentran aleados junto con otros como el níquel y cobre.

Al contrario que el oro y la plata, metales conocidos y utilizados desde tiempos ancestrales, el platino y el paladio son dos metales que han hecho apariciones esporádicas en el tiempo, desapareciendo misteriosamente durante siglos y "descubiertos" finalmente en el siglo XVIII y XIX respectivamente.

En el año 700 a.C la hija del Rey de Thebes fue enterrada en un sarcófago decorado con jeroglíficos de oro y platino y muchas civilizaciones antiguas de la región de Sudamérica como los Incas, usaban el platino y el oro para fabricar artículos de joyería para ceremonias, y trabajaban el paladio con gran habilidad. El platino dejó de utilizarse y permaneció en el olvido durante cientos de años hasta una breve reaparición con el descubrimiento del nuevo mundo por los exploradores Europeos que relataron la existencia de un nuevo metal de color blanco y con propiedades inusuales. Los conquistadores españoles lo llamaron despectivamente *platina* (plata pequeña) despertando poco interés por su

interferencia en las actividades mineras de oro siendo considerado un metal inferior de escaso valor devuelto a ríos como los de Ecuador con la falsa creencia de que podía "madurar" transformándose en algo más valioso. Sin embargo, los falsificadores dieron buen uso de él en aleación con otros metales como el paladio (platino nativo), para adulterar las monedas de oro españolas.

Las extraordinarias propiedades físico-químicas del platino ya comenzaron a interesar a los exploradores europeos en el siglo XVI. Sin embargo, la observación como nuevo elemento no se produjo hasta 1735 por el español Antonio de Ulloa que publicó sus resultados en 1748 de forma paralela al trabajo del científico Sir Charles Wood y finalmente William Brownrigg en 1750 lo registró como nuevo elemento. En 1784 fue ampliamente empleado en Berlín para la fabricación de instrumental de laboratorio duradero y en Francia para la producción de crisoles de vidrio; su uso se extendió alcanzando el mundo de la joyería y la orfebrería donde conocidas figuras del mismo como Marc Janety, Royal Goldsmith y Pierre Chabaneu lo emplearon para fabricar cuberterías, cadenas para relojes de pulsera y botones de chaquetas.

En 1801 el químico británico William Hyde Wollaston en un intento de perfeccionar la técnica para obtener platino puro, consiguió aislar paladio a partir de la aleación conocida como platino nativo, mediante su disolución en agua regia. En 1802 acuñó el término *Pallas* (Dios Griego de la sabiduría) coincidiendo con el descubrimiento de un asteroide del mismo nombre en marzo de ese mismo año. Pero no fue hasta el año 1805 cuando W. H. Wollaston publicó los detalles de su descubrimiento que había mantenido en secreto hasta la fecha, forzado por la presión de los científicos de la época, como Richard Chenevix, que dudaban de la existencia del citado metal, sospechando que se trataba de una aleación de platino con otros metales como el mercurio.

En el año 1817, Humphry Davy descubrió la actividad del Pt en la combustión catalítica, así como sus propiedades catalíticas para la

oxidación de etanol y dietiléter a acetaldehído y ácido acético [1] y tres años más tarde, Edmund Davy describió la actividad del platino negro en la oxidación catalítica de etanol [2]. Nacen de esta forma nuevas posibilidades catalíticas industriales del platino que incluyeron en sucesivos años, la producción catalítica de  $H_2SO_4$  [3],  $HNO_3$  [4, 5] o el desarrollo de la primera celda de combustible [6, 7] entre las múltiples aplicaciones de este metal [8] y que posteriormente se extendieron a otros elementos del grupo que comparten propiedades similares como el caso del Pd. Fue a finales del siglo XIX y de forma paralela a los usos industriales cuando el platino encontró otras aplicaciones como la fabricación de joyería siendo el conocido Louis Cartier (1875-1942) uno de sus máximos exponentes o la acuñación de monedas, transmitiendo al mundo la idea de que el platino era una provisión de valor al igual que el oro.

En la actualidad, ambos metales se encuentran en numerosos componentes electrónicos como ordenadores, teléfonos móviles, condensadores cerámicos multicapas, revestimientos de componentes de baja tensión, contactos eléctricos y televisores SED/OLED/LCD. Desempeñan además un papel clave en el desarrollo de la tecnología de las baterías de combustible capaces de generar energía eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno como materias primas de forma económica y respetuosa con el medio ambiente. Otras aplicaciones catalíticas en que el platino o el paladio son empleados son la purificación de hidrógeno, tratamiento de aguas subterráneas, etc. Así mismo, el platino se encuentra en medicamentos antitumorales empleados en la quimioterapia contra el cáncer [9, 10].

Sin embargo, los metales del grupo del platino encuentran su uso más importante en aplicaciones catalíticas [11]. La mitad de la demanda actual mundial de estos dos metales corresponde a la industria de automoción, en concreto como catalizadores para el control de las emisiones de los vehículos, convirtiendo eficazmente monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) e hidrocarburos (HC) en especies gaseosas menos

contaminantes [12]. Se han utilizado de forma extensiva los catalizadores de tres vías (TWC) que han ido evolucionando paralelamente a las cada vez más estrictas regulaciones en materia de contaminación atmosférica impuestas en EEUU, Europa y Japón. Así, los actuales catalizadores para el control de estas emisiones son diversos y complejos e incluyen pequeñas cantidades (0.1-1 %p/p) de los metales del grupo del platino en soportes preferiblemente con propiedades catalíticas y alta estabilidad térmica [13, 14]. En concreto, el uso del paladio es predominante para los motores gasolina mientras que el platino es más utilizado en los sistemas diésel, aunque su menor ductilidad y su precio elevado hacen que se prefiera el uso del paladio o metales alternativos en los sistemas de control de las emisiones de los vehículos. Este elevado coste derivado de su escasez y dificultad de obtención en el caso del Pd, ha promovido su empleo moderado y sobre todo, el reciclaje y reutilización de ambos metales en los diferentes campos de aplicación.

Además estos metales, en forma de sistemas monometálicos o bimetálicos adecuadamente soportados (sílice, zeolitas, arcillas, etc.), han sido empleados en un gran número de reacciones de hidrogenación selectiva como la hidrogenación selectiva de aldehídos y cetonas insaturados [15], demostrando una excelente actividad y quimioselectividad. Este amplio grupo de reacciones y en concreto las reacciones en las que se emplearán finalmente los materiales de este estudio, se describen más detalladamente en el siguiente apartado.

### **6.1.2. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA**

La hidrogenación selectiva de alquenos, aldehídos, cetonas, iminas, grupos nitrogenados y otros grupos funcionales presentes en las moléculas orgánicas, son reacciones de gran importancia en el campo de la química orgánica [16, 17]. Particularmente, las hidrogenaciones selectivas de aldehídos y cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturados llevadas a cabo sobre catalizadores homogéneos y heterogéneos han sido extensamente estudiados en el sector industrial y académico ya que posibilitan la

síntesis de diversos productos químicos y moléculas orgánicas de alto valor añadido [18]. Así, la reducción selectiva en fase gas de crotonaldehído y compuestos carbonílicos insaturados de elevado peso molecular (cinamaldehído, citral, etc.) a alcoholes saturados e insaturados aporta intermedios de reacción y productos finales de gran demanda en química [16, 18], en la industria de los saborizantes y fragancias [19, 20] y en la producción de fármacos [21].

Desde un punto de vista fundamental, la reacción plantea un interesante problema de regioselectividad ya que la termodinámica favorece la hidrogenación del doble enlace frente al grupo carbonilo en aproximadamente 35 KJ/mol [22]. Diversos hidruros como  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  fueron utilizados en el pasado para reducir selectivamente estos compuestos a los correspondientes alcoholes alílicos; sin embargo su uso en cantidades estequiométricas producía una elevada cantidad de sales indeseadas. Alternativamente, se han desarrollado hidrogenaciones selectivas catalíticas en las que con un catalizador adecuado, los aldehídos y cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados pueden transformarse en alcoholes insaturados vía hidrogenación selectiva del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , en aldehídos/cetonas saturados por hidrogenación de grupos  $\text{C}=\text{C}$  o en alcoholes saturados con la hidrogenación consecutiva de ambos grupos funcionales. Así por ejemplo, los complejos de Rh, Ir y Ru usados como catalizadores homogéneos en disolventes orgánicos o agua son activos y selectivos empleando  $\text{H}_2$  o  $\text{HCOONa}$  como agentes reductores [23, 24]. Sin embargo en las últimas décadas se ha mostrado especial interés en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para procesos de hidrogenación selectiva ya que son más fáciles de separar y reusar que sus homólogos homogéneos. La presencia de especies metálicas juega un papel importante y diversos metales han sido empleados como especies activas en las reacciones de hidrogenación selectiva de grupos carbonilo insaturados a los alcoholes insaturados entre los que destacan: Os, Ir, Rh, Ru, Ni, Pt y Pd [18]. Como regla general, Ir y Os muestran una conversión de productos moderada con una alta selectividad al alcohol

alílico; Pt y Ru poseen una actividad y selectividad moderada y Pd y Ni muestran una alta actividad pero una baja selectividad [25]. Delbecq y Sautet han relacionado la relación entre la selectividad de los metales con la expansión radial de los orbitales d [26] de forma que cuanto mayores son los orbitales d del metal, mayor es la repulsión electrónica con el enlace C=C y menor es su probabilidad de adsorción.

Los catalizadores más estudiados han sido las nanopartículas de Pt y Pd soportadas en carbón [27] y también sobre óxidos metálicos como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> [28, 29]. Otros catalizadores de hidrogenación incluyen nanopartículas de Pt y Pd soportadas en diferentes soportes microporosos, mesoporosos y aluminosilicatos, obteniendo peores resultados. Se ha demostrado de forma empírica que la selectividad de la reacción depende de varios parámetros [18] que incluyen la naturaleza y el tamaño de partícula metálica [30, 31], el soporte catalítico [32-34] y la presencia de promotores [35-39], aunque como principal factor destaca la naturaleza del metal en el catalizador y en concreto sus propiedades electrónicas y estructurales, que se ven modificadas por la naturaleza del soporte y la presencia de determinados promotores.

Por tanto, una importante mejora en la reactividad puede ser conseguida con el empleo de catalizadores bimetalicos, con el beneficio añadido de la reducción del coste del catalizador. El segundo metal, conocido con el nombre genérico de promotor y utilizado como agente dopante o principal componente del soporte, cambia la geometría y/o la estructura electrónica de la superficie metálica [15] modificando de forma sustancial las propiedades catalíticas y la selectividad del catalizador hacia un producto de interés. Entre otros, el efecto del Sn sobre los metales del grupo VIII sobre sílice, carbón activo o aluminio ha sido ampliamente estudiada [40]. Por ejemplo, la hidrogenación del citral sobre catalizadores de Pt-Sn da lugar a altas conversiones de los alcoholes insaturados nerol y geraniol productos de elevada demanda en perfumería [41-43]. Se han obtenido también buenos resultados con catalizadores

bimetálicos Metal-Sn en reacciones tales como la hidrogenación selectiva de cinamaldehído [28, 40]. Aparentemente, la aleación Pt-Sn se forma después de la reducción del catalizador previa a su utilización, siendo estable en atmósfera de H<sub>2</sub>, pero que se descompone tras el experimento catalítico debido a la re-oxidación parcial de las especies de Sn [28].

La interacción positiva M-Sn y en concreto Pt-Sn es un hecho ampliamente observado ya que la presencia del Sn mejora tanto la actividad catalítica del metal como su selectividad hacia alcoholes insaturados. Taniya *et al.* describe el importante papel del Sn que por un lado ayuda a la supresión de la interacción del enlace C=C con el metal del grupo además de participar en la activación selectiva del grupo carbonilo [40]. El Sn actúa como donante electrónico a la superficie metálica, aumentando de esta forma las interacciones repulsivas con el doble enlace y las especies oxidadas Sn<sup>n+</sup> próximas a los átomos de Pt, pueden interaccionar con el oxígeno del grupo carbonilo activando el enlace C=O con la consiguiente mejora de su velocidad de hidrogenación [43, 44].

En concreto, el catalizador Pt/Sn-Beta ha mostrado excelente actividad y selectividad en la hidrogenación de aldehídos y cetonas, gracias a la interacción positiva Pt-Sn [44] que favorece la activación del grupo carbonilo y la disociación de la molécula de H<sub>2</sub> en la nanopartícula metálica gracias a las restricciones geométricas y estéricas en los canales de la zeolita [34, 45]. La presencia de estas mismas interacciones y un comportamiento catalítico similar podría ser observado utilizando paladio en la misma zeolita Sn-Beta [46, 47], sistema que ha sido mucho menos investigado.

6.1.2.1 HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CINAMALDEHÍDO

La reacción de hidrogenación de cinamaldehído es muy interesante desde el punto de vista industrial ya que los dos productos resultantes de su hidrogenación parcial, el cinamil alcohol (COL) y el hidrocinaldehído (HCAL), son importantes intermedios para la síntesis de reactivos para química fina como saborizantes, fragancias, perfumes y medicamentos [16, 18-21, 48]. Además, al contener tres grupos reducibles (aldehído terminal, doble enlace en el carbono en posición  $\alpha$ ,  $\beta$  y anillo de benceno) se ha convertido en un compuesto modelo muy interesante desde el punto de vista fundamental y que ha sido muy estudiado en catálisis, ya que se pueden obtener diversos productos parcialmente hidrogenados en función de la selectividad de la reacción. La *figura 6.1* resume todos los posibles productos generados durante esta reacción.

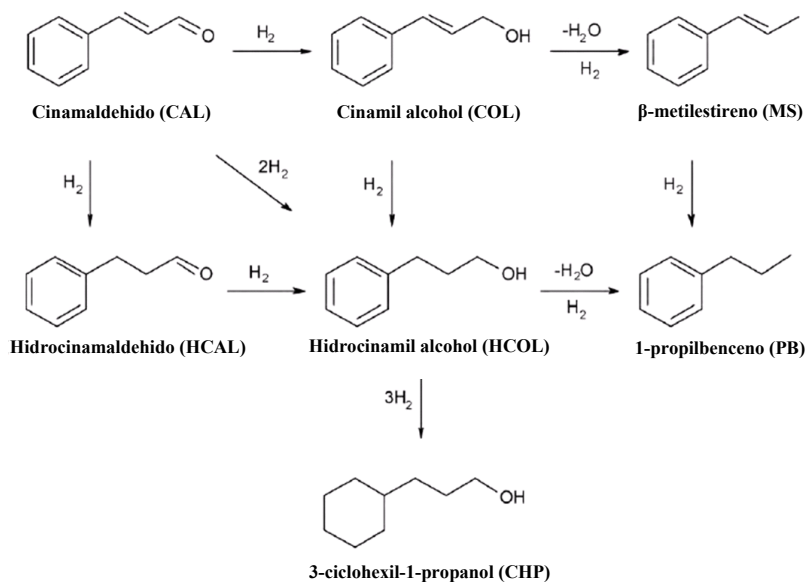


Figura 6.1. Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación del cinamaldehído.



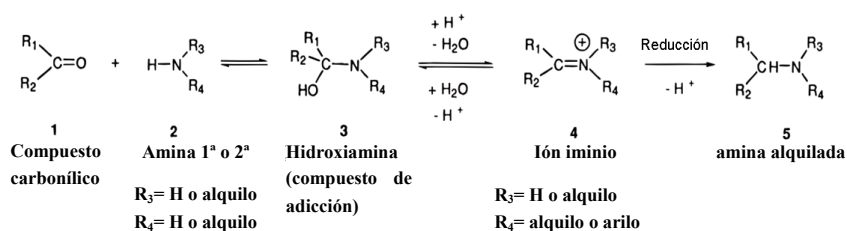
Un gran número de catalizadores han sido estudiados de forma sistemática en la literatura para esta reacción y similares como la hidrogenación selectiva de citral y crotonaldehído que incluyen metales y aleaciones soportados y no soportados [49-51], óxidos metálicos [52, 53], soportes microporosos [54] y fibras poliméricas estando los reactivos en ambas fases vapor y líquida [55-57]. Entre todos ellos, destacan los catalizadores basados en metales nobles soportados que han demostrado una alta actividad [55, 58-63]. En concreto, el paladio y el platino son dos metales activos muy usados en reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ - insaturados que adecuadamente preparados y soportados pueden incluso llegar a alcanzar elevadas conversiones con buenas selectividades de hidrogenación selectiva del grupo carbonilo [26, 55].

#### 6.1.2.2 AMINACIÓN REDUCTIVA DE CETONAS

Las reacciones de aldehídos o cetonas con amoníaco, aminas primarias o secundarias en presencia de agentes reductores para dar lugar a aminas primarias, secundarias y terciarias como producto principal es uno de los métodos más importantes y utilizados en la química para la síntesis de aminas. Hasta el momento diversos tipos de agentes reductores han sido utilizados, y en particular los borohidruros han demostrado ser reductores efectivos para este tipo de reacciones obteniendo un alto rendimiento de aminas alquiladas [64]. Sin embargo, el uso de hidrógeno molecular sobre un catalizador como agente reductor sería mucho más adecuado desde un punto de vista de la economía atómica. Existen pocos estudios en fase homogénea en la literatura [65]; el interés se ha centrado en la catálisis heterogénea y en concreto, utilizando catalizadores de diversos metales soportados.

El esquema de reacción general se muestra en la *figura 6.2*. Involucra la formación de distintos productos intermedios hidroxiamina o amina carbinol (3) que se deshidrata y protona en medio ácido o neutro formando el catión iminio (4), que posteriormente se reducirá a la amina alquilada final (5). Existe una alternativa conocida como reacción directa,

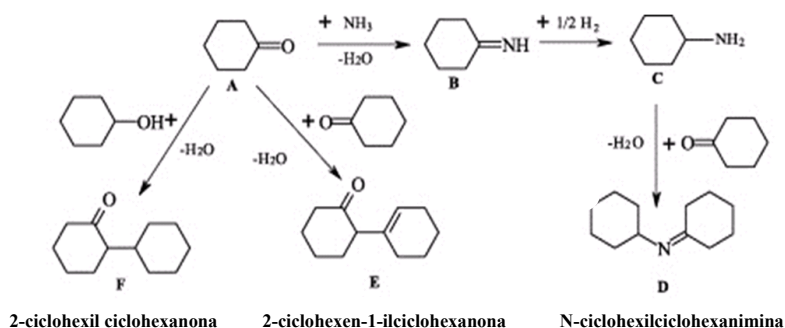
en la que se mezclarían el compuesto carbonílico (1) con la amina (2) y en presencia del agente reductor y un catalizador se obtiene directamente el producto final sin la aparente formación de los productos intermedios citados anteriormente [64].



**Figura 6.2. Mecanismo de reacción de la aminación reductiva indirecta [64].**

Algunos de los catalizadores más utilizados incluyen metales como el Ni, Pd y Pt [66-68] que son efectivos, particularmente en la producción a gran escala. Sin embargo, su principal inconveniente es la baja selectividad obtenida en algunas reacciones, dando lugar a mezclas de productos, en particular cuando los reactivos presentan varios grupos reducibles en la estructura [69, 70]. Varias zeolitas han sido estudiadas como catalizadores de reacciones de aminación reductiva debido a que su selectividad de forma posibilita la producción exclusiva de mono y dialquilaminas. Así por ejemplo, las zeolitas Beta y ZSM-5 han demostrado una elevada actividad para la reacción de aminación de fenol a anilina y especialmente la zeolita Beta cuando ésta presenta una relativa baja acidez [71].

En concreto, la reacción de aminación de la ciclohexanona puede llevarse a cabo en fase gas sobre catalizadores metálicos soportados [72] y sobre zeolitas de baja o moderada acidez [73] siguiendo el esquema de reacción propuesto en la *figura 6.3*.



**Figura 6.3.** Esquema de reacción propuesto para la reacción de aminación reductiva de ciclohexanona [73].

La ciclohexanona reacciona con la amina (ej. amoníaco) para formar la correspondiente imina intermedia que posteriormente se hidrogena a ciclohexilamina. Como productos secundarios indeseados encontramos los productos de condensación N-ciclohexilciclohexanimina (D) y 2-ciclohexilciclohexanona (F) en el caso concreto de la reacción utilizando amoníaco.

## 6.2. OBJETIVO

Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos en las reacciones de hidrogenación selectiva utilizando catalizadores de Pt en soportes sólidos inorgánicos, de acuerdo con la interacción positiva M:Sn observada en los mismos, se ha estudiado la actividad de varios catalizadores de Pt y Pd soportados en zeolitas Beta de distinta composición: puramente silícea, silico-aluminato y silico-estano. En concreto, se han seleccionado dos procesos de interés, como son la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y la aminación reductiva de cetonas [74, 75], en condiciones suaves de reacción y en fase líquida.

Sin embargo, la naturaleza de las interacciones M-Sn, durante el proceso de activación del material no ha sido estudiada en detalle. De hecho, la caracterización exhaustiva de la naturaleza de los metales es realmente

interesante ya que permite valorar las similitudes y diferencias entre metales del mismo grupo como Pd y Pt ambos con excelentes propiedades catalíticas pero diferente selectividad en el proceso de reducción, establecer la influencia de las etapas del proceso de activación como la reducción del material y también conocer la estabilidad de las estructuras metálicas formadas.

Con este objetivo, se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva y sistemática de los catalizadores de Pd y Pt durante el proceso de activación térmico en diferentes atmósferas (oxidante, inerte y reductora). Se ha utilizado la espectroscopía de absorción de rayos X, que permite estudiar *in situ* la evolución de los centros del metal en el catalizador durante el proceso de activación, estableciendo la naturaleza electrónica y estructural de las especies Pt-Sn y Pd-Sn generadas en los catalizadores Sn-Beta.

## 6.3. EXPERIMENTAL

### 6.3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 6.3.1.1 SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS Al-BETA Y Si-BETA

Las zeolitas hidrofóbicas Al-Beta y Si-Beta (puramente silíceas) se sintetizaron en medio fluoruro siguiendo la metodología descrita en la bibliografía [46] mediante síntesis hidrotermal a 140 °C en un autoclave de acero inoxidable y revestimiento interior de Teflón de capacidad 60 ml con rotación a 60 rpm.

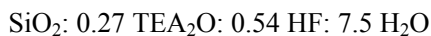
La zeolita Al-Beta de relación Si/Al=50 fue sintetizada mezclando 20.0 g de tetraetil ortosilicato (TEOS- Merck, >98 %), 21.8 g de hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH-Aldrich, 35 %p/p en agua), 0.39 g de isopropóxido de aluminio (Aldrich, 99 %) y 5.0 g de agua Milli-Q (Millipore). Se mantuvo la mezcla en agitación constante hasta la evaporación completa del etanol formado durante la hidrólisis del TEOS. Se añadió HF (Aldrich, 48 % en agua) y opcionalmente una pequeña

cantidad de zeolita beta desaluminizada que actúan como núcleos de cristalización para obtener un gel de composición molar:



Después del tiempo de calentamiento necesario para la cristalización, los autoclaves se enfriaron a temperatura ambiente y los sólidos fueron filtrados y lavados exhaustivamente con agua destilada. La relación Si/Al del sólido resultante determinada mediante análisis químico (ICP) fue de 50.

La zeolita Beta puramente silíceica (Si-Beta) se preparó mezclando 30 g de TEOS y 33 g de TEAOH (35 %p/p en agua) y una pequeña proporción de zeolita beta desaluminizada (0.36 g de zeolita dispersados en 1.5 g de agua), obteniendo un gel de composición molar:



Finalmente, los sólidos fueron secados a 100°C y calcinados a 580 °C durante 3 horas. Los materiales resultante fueron caracterizados por XRD y mediante otras técnicas disponibles, mostrando una elevada cristalinidad (>93 %) en ambos casos y un tamaño de cristal aproximado de 0.3 µm y 1.0 µm y volumen de microporo = 0.19 cm<sup>3</sup>/g y 0.20 cm<sup>3</sup>/g para las zeolitas Al-Beta y Si-Beta, respectivamente.

### 6.3.1.2 SÍNTESIS DE LAS ZEOLITAS Sn-BETA

La preparación de la zeolita hidrofóbica Sn-Beta se realizó en medio fluoruro siguiendo la metodología descrita en la literatura [76], partiendo de un gel de composición molar:



donde x fue 1/120 y 1/240 para obtener los contenidos en estaño 1 % y 2 %p/p (calculado como SnO<sub>2</sub>) respectivamente en las zeolitas finales. El gel fue obtenido por hidrólisis de TEOS en una solución acuosa de TEAOH (35 %p/p en agua) seguido de la adición de una solución acuosa de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98 %). La mezcla resultante se mantuvo en

agitación constante hasta la completa evaporación del etanol formado durante la etapa de hidrólisis de TEOS. Posteriormente se añadió HF (48 %p/p en agua) y una pequeña cantidad de zeolita beta desaluminizada como siembra de cristalización.

La cristalización se llevó a cabo en autoclave de acero inoxidable y revestimiento interior de Teflón de capacidad 60 ml con rotación a 60 rpm. Después del tiempo de calentamiento necesario para la cristalización, los autoclaves se enfriaron a temperatura ambiente y los sólidos fueron filtrados y lavados exhaustivamente con agua destilada. El material resultante ha sido caracterizado mediante XRD mostrando una elevada cristalinidad.

### 6.3.1.3 INCORPORACIÓN DE Pd Y Pt A LAS ZEOLITAS

El Pd y el Pt fueron incorporados en las zeolitas siguiendo el método de impregnación por humedad incipiente utilizando soluciones acuosas de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  respectivamente. Las muestras sólidas tras la impregnación fueron secadas en estufa a 100 °C durante una noche. Los materiales destinados a los experimentos catalíticos fueron calcinados en aire (10 ml/min) a 450 °C durante 3 h y posteriormente activados en atmósfera de  $\text{H}_2$  (10 ml/min) a 350 °C durante 3 h previo a su uso.

### 6.3.2. MEDIDAS CATALÍTICAS

La evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pd y Pt en las reacciones de hidrogenación selectiva fue realizada en microrreactores de vidrio de 2.5 mL de volumen. Están equipados con un agitador magnético y sensores de presión y temperatura para el adecuado control de estos parámetros operacionales, además de conexiones que permiten tanto el suministro de gas como la toma de muestra en diferentes momentos de la reacción para su posterior análisis.

Para llevar a cabo la reacción, se colocaron 0.1 g de cinamaldehído y 1 g de tolueno y a continuación se adicionaron 15 mg de catalizador. El reactor fue presurizado con hidrógeno a 5 bar y calentado a 60 °C con agitación continua. Durante el experimento que duró 24 h, se tomaron pequeñas alícuotas de aproximadamente 50  $\mu\text{l}$  que fueron centrifugadas y filtradas para eliminar posibles restos sólidos de catalizador y diluidas con 0.5 g de 2 % en peso de clorobenceno en isopropanol que es el disolvente y el patrón interno usado en los análisis cromatográficos, respectivamente.

Los productos principales obtenidos de la hidrogenación selectiva de cinamaldehído descrita en la introducción de este capítulo se presentan a continuación:

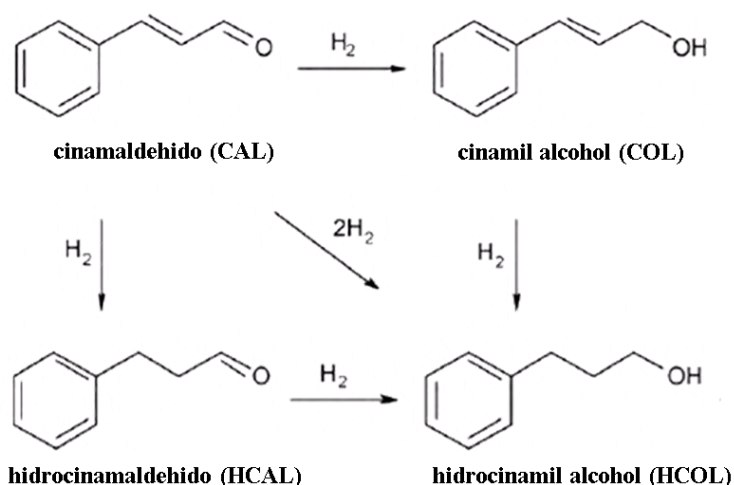
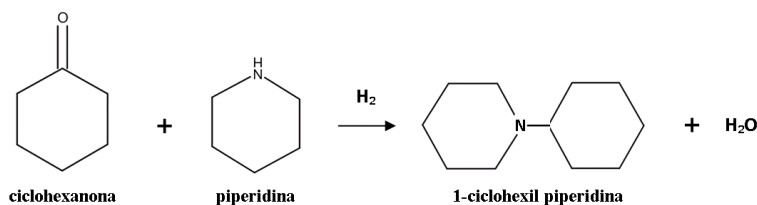


Figura 6.4. Productos principales de la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído.

La segunda reacción estudiada ha sido la aminación reductiva de ciclohexanona con piperidina cuya reacción principal es:



**Figura 6.5. Reacción de aminación reductiva de ciclohexanona.**

Para ello se colocaron 6 mmol de piperidina y 6 mmol de ciclohexanona en el microrreactor y a continuación se adicionaron 30 mg de catalizador. En los experimentos en los que se estudió el efecto de la cantidad de catalizador en los resultados catalíticos, se usaron hasta 50 mg. El reactor fue presurizado con hidrógeno a 5 bar y calentado a 100 °C con agitación continua. Durante el experimento que duró 24 h, se tomaron pequeñas alícuotas de aproximadamente 50  $\mu$ l que fueron centrifugadas y filtradas para eliminar posibles restos sólidos de catalizador y diluidas con 0.5 g de 2 % en peso de n-nonano e isopropanol que son el patrón interno y el disolvente usados para los análisis cromatográficos, respectivamente.

### 6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS) IN SITU

Las medidas de espectroscopía de absorción de rayos X (XANES y EXAFS) se llevaron a cabo en dos tiempos de medida en las líneas XAFS del sincrotrón italiano ELETTRA (Trieste) y CLÆSS del sincrotrón Español ALBA (Cerdanyola del Vallés- Barcelona). En todos los experimentos se ha trabajado en modo transmisión utilizando la celda de reacción multipropósito descrita en el capítulo 4. Se estudiaron los bordes de absorción K del paladio (24350 eV) y del estaño (29200 eV) y L<sub>3</sub> del platino (11564 eV). La alta energía necesaria para el alcanzar el borde de absorción del estaño, sólo ha podido ser alcanzada satisfactoriamente en



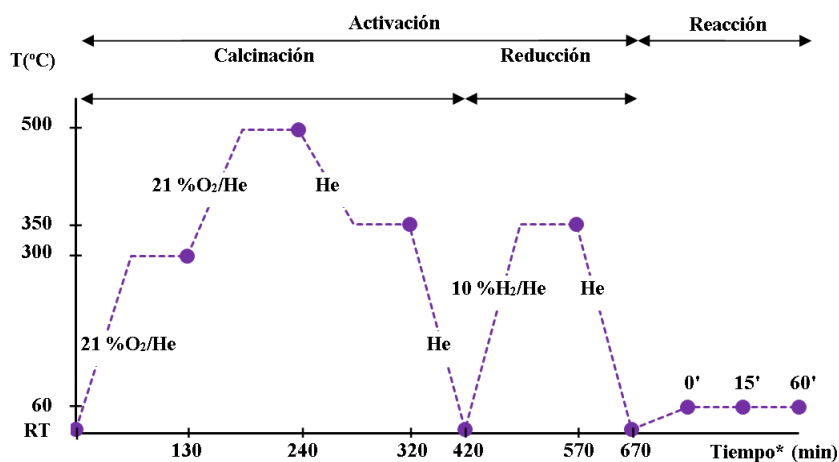
la línea CLÆSS que presenta las características técnicas adecuadas para trabajar a la energía de absorción este elemento. Se ha seleccionado el cristal Si (3 1 1) del monocromador para las medidas del borde de absorción K del Pd y el Sn y un cristal Si (1 1 1) para la menor energía requerida por el borde de absorción L<sub>3</sub> del Pt. Las cámaras de ionización, colocadas antes y después de la muestra, se han rellenado con la mezcla de gases adecuada a la energía de trabajo requerida por cada experimento. En los experimentos descritos en este capítulo se han utilizado la composición de gases que se indica en la *tabla 6.1*. El área irradiada de muestra utilizada durante todo el experimento fue de aproximadamente 2 x 2 mm<sup>2</sup>.

**Tabla 6.1. Composición de los gases de las cámaras de ionización antes (1) y después de la muestra (2) para conseguir una absorción de 20 y 90 % respectivamente.**

	Cámara de ionización 1				Cámara de ionización 2			
	Gas 1		Gas 2		Gas 1		Gas 2	
	Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
<b>K Sn</b>	N <sub>2</sub>	95/25	Kr/Ar	5/75	Ar	50	Kr	50
<b>K Pd</b>	N <sub>2</sub>	40	Ar	60	N <sub>2</sub>	70	Kr	30
<b>L<sub>3</sub> Pt</b>	He	92	Ar	8	N <sub>2</sub>	50	Ar	50

La *figura 6.6* muestra el esquema del tratamiento térmico del experimento de espectroscopia de absorción de rayos X consistente en dos etapas independientes: el proceso de activación de los materiales y posterior reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído. Cada una de las muestras de estudio fue calentada en flujo constante de aire hasta alcanzar 500 °C usando una rampa de calentamiento de 3.5 °C/min. Tras la calcinación, se purgó la celda con He y se enfrió de forma simultánea. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se procedió a la reducción

del material, calentando la muestra a 350 °C en 10 % v/v H<sub>2</sub>/He. Se tomaron tres espectros XAS que fueron comparados y promediados con el fin de mejorar la relación señal/ruido tras un tiempo de estabilización de 10 min a las diferentes temperaturas de interés marcadas en la *figura 6.6* por puntos. El estudio se ha centrado principalmente en el proceso de activación de los catalizadores.



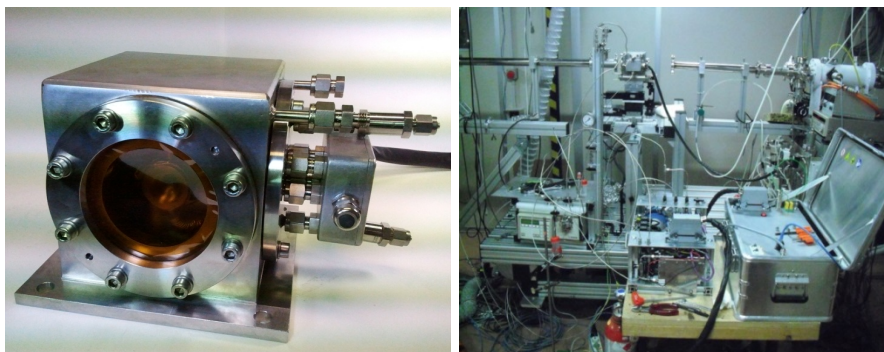
\*no a escala

**Figura 6.6.** Esquema de las etapas experimentales: proceso de activación (calcineración y reducción) y reacción (hidrogenación selectiva de cinamaldehído) de los catalizadores de Pd y Pt.

En cuanto a medida de los espectros XAS de los catalizadores durante la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído, que es una reacción en fase líquida, ésta ha sido llevada a cabo en un nuevo prototipo de celda diseñada para reacciones en fase sólido-líquido-gas mostrada en la *figura 6.7* y cuyas características principales son:

- Función doble: utilización como reactor de activación de los materiales (sólido-gas) y reactor sólido-líquido-gas en modo continuo o discontinuo (tipo batch) sin necesidad de cambiar de celda.

- Amplio rango de temperaturas [RT-400 °C] durante la fase de activación de los materiales (sólido-gas) con una elevada fiabilidad.
- Empleo de una amplia variedad de reactivos líquidos, a excepción de aquellos que no son compatibles con los materiales de la celda de reacción.
- Empleo de medios reductores, inertes y oxidantes y presiones entre 1-5 bar. Cuando se trabaja en fase sólida-líquida, el líquido puede saturarse de un gas reactivo previo a su introducción en el reactor.
- Control remoto de todas las variables de operación (temperatura, presión, caudal de gases, etc.) con la implementación de software específico que utiliza una interface sencilla para el usuario.



**Figura 6.7. Fotografía del prototipo de celda para EXAFS in situ de reacciones sólido-líquido-gas desarrollado por el Instituto de Tecnología Química de Valencia (izq.) y montaje experimental de la celda en la línea XAFS del sincrotrón italiano ELETTRA (dcha.) donde se realizó la primera prueba de funcionamiento.**

Se ha trabajado en modo continuo, recirculando 25 mL de la mezcla reactiva con una relación en peso cinamaldehído: tolueno de 1:10 (igual a la utilizada en los ensayos catalíticos) y que se satura con hidrógeno mediante un burbujeador colocado en línea con la celda de reacción.

De forma complementaria, se midieron una serie de compuestos de referencia de estructura conocida: óxido de paladio, paladio metal, óxido de platino (IV), acetilacetonato de platino (II), platino metal, óxido de estaño (IV), óxido de estaño (II) y estaño metal. Las distancias y números de coordinación descritos en la literatura de las referencias medidas en este trabajo y otras utilizadas durante el análisis se resumen en la *tabla 6.2*.

**Tabla 6.2. Modelos cristalográficos obtenidos de ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) y COD (Crystallography Open Database) utilizados para los ajustes de los datos experimentales en los diferentes bordes de absorción donde: R-distancia interatómica y CN-número de coordinación.**

Borde de Absorción	Modelo	Átomo	R (Å)	CN
<b>K Pd</b>	PdO [77]	O	2.017	8
	Pd [78]	Pd	2.750	12
		Pd	3.890	6
	PdSn [79]	Sn	2.676	2
<b>L<sub>3</sub> Pt</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> [80]	Cl	2.315	6
		O	1.990	6
	PtO <sub>2</sub> [81]	Pt	3.138	2
		Pt	3.555	8
	Pt [78]	Pt	2.770	12
		Pt	3.920	6
	PtSn [79]	Sn	2.730	6
<b>K Sn</b>	SnO <sub>2</sub> [82]	O	2.053	6
		Sn	3.186	2
	PtSn [79]	Pt	2.730	6
	Ca <sub>3</sub> SnSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> [83]	Si	3.264	1

Los datos obtenidos fueron analizados con los software Viper v 10.1 y Athena para Windows siguiendo los procedimientos descritos en el *Capítulo 3*. El valor del factor de corrección por la presencia de múltiples electrones que provoca pérdidas inelásticas ( $S_0^2$ ) ha sido calculado como 0.87 (Pd), 0.89 (Pt) y 0.82 (Sn) usando la primera esfera de la correspondiente referencia del metal.

La obtención de la información estructural del entorno de coordinación de los metales se ha llevado a cabo mediante el ajuste del modulo y parte imaginaria de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) utilizando para ello los parámetros de amplitud y fase obtenidos con el software ATOMS y FEFF6 [84, 85] de los distintos modelos cristalográficos obtenidos de la base cristalográfica COD e ICSD de la *tabla 6.2*. El resto de información como rangos de ajuste de la región EXAFS (en  $k$  y en  $R$ ) y distancias interatómicas de los modelos utilizados en los análisis están especificados en las tablas de resultados.

## 6.4. RESULTADOS

### 6.4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA, TEXTURAL Y ESTRUCTURAL

En la *tabla 6.3* se muestran algunos de los resultados más relevantes de la caracterización de los catalizadores y que serán empleados en la discusión posterior. En concreto, se presentan la composición química del soporte zeolítico en forma de relación molar Si/Al y Si/Sn, así como área superficial BET de los soportes, contenido metálico de las muestras y diámetro de partícula metálica soportada determinada por TEM.

Prácticamente todas las muestras preparadas presentan un contenido metálico en el rango 1.5-1.9 %p/p, excepto la muestra Pd/Si-Beta cuyo valor es ligeramente inferior (1.2 %p/p). En el caso concreto de los catalizadores Pd y Pt/Sn-Beta, las relaciones molares M/Sn (M: Pd o Pt) de 1:1 y 2:1 fueron alcanzadas variando el contenido en Sn del soporte

Sn-Beta que presenta relaciones Si/Sn de 120 y 240, respectivamente. Después de la incorporación del metal a las diferentes zeolitas Beta, el área superficial medida en todas las muestras es elevada y se encuentra en el rango 350-420 m<sup>2</sup>/g. La reducción del área superficial respecto del material original tras la incorporación de nanopartículas metálicas al sólido es inferior a un 20 %, indicando que la incorporación del metal se ha llevado a cabo de forma satisfactoria y controlada.

**Tabla 6.3. Principales propiedades fisico-químicas y texturales de los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolita Beta obtenidas de las muestras calcinadas.**

	Rel. molar Si/Al	Rel.molar Si/Sn <sup>a</sup>	Pd o Pt (%p/p) <sup>a</sup>	Diámetro part. (nm) <sup>b</sup>	Área superficial (B.E.T.) (m <sup>2</sup> /g)
Pd/Si-Beta	∞		1.2	2-3	374
Pd/Al-Beta	50		1.9	6-8	350
Pd/Sn-Beta (2)		120 <sup>c</sup>	1.9	3-4	393
Pd/Sn-Beta (1)		240 <sup>d</sup>	1.7	2-4	417
Pt/Si-Beta	∞		1.5	5-6	389
Pt/Al-Beta	50		1.8	4-5	372
Pt/Sn-Beta (2)		120 <sup>c</sup>	1.9	4-5	383
Pt/Sn-Beta (1)		240 <sup>d</sup>	1.8	2-4	406
Si-Beta	∞		---	---	450
Al-Beta (50)	50		---	---	484
Sn-Beta (2)		120	---	---	475
Sn-Beta (1)		240	---	---	470

<sup>a</sup> Contenido del metal determinado por espectrofotometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

<sup>b</sup> Diámetro de partícula metálica calculada con el valor medio de las medidas TEM de las muestras de zeolita Beta reducidas

<sup>c</sup> 2.0 % p/p de Sn como SnO<sub>2</sub>; <sup>d</sup> 1.0 % p/p de Sn como SnO<sub>2</sub>

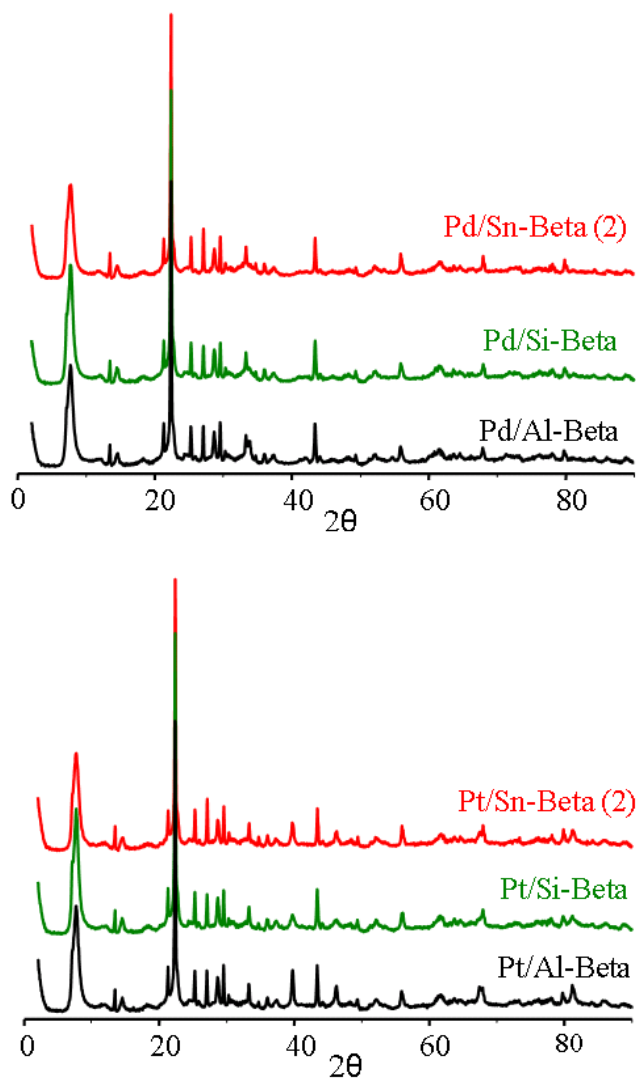


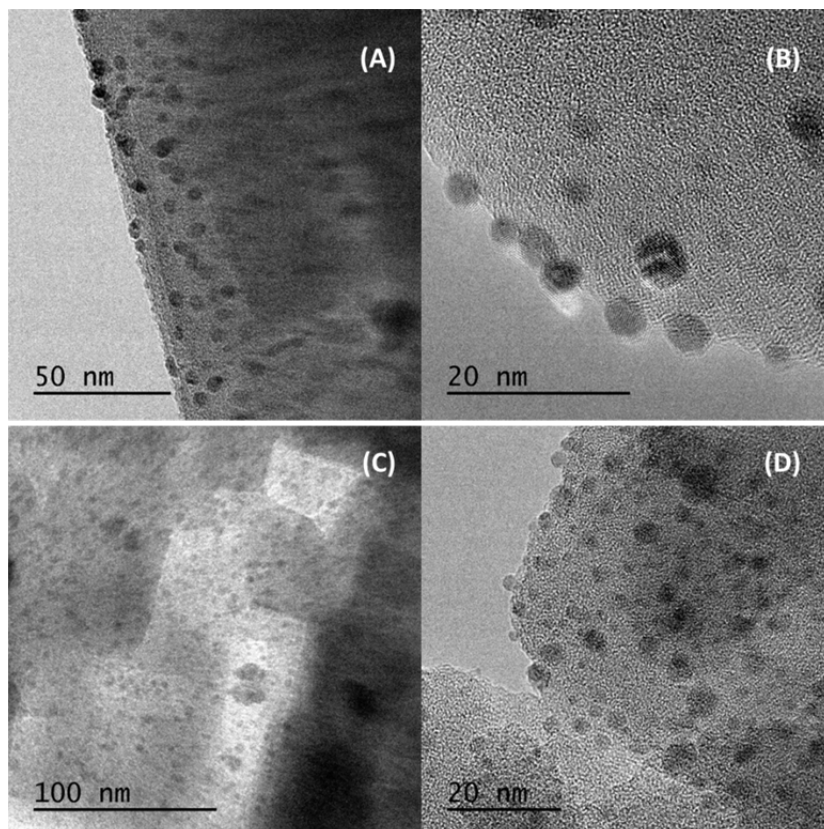
Figura 6.8. Difractogramas de los catalizadores de Pd y Pt soportados en Si-Beta, Al-Beta y Sn-Beta (2) después de la etapa de calcinación.

La integridad estructural tras la incorporación del metal a las zeolitas Beta ha sido comprobada mediante difracción de rayos X (XRD). Tal y como se aprecia en los difractogramas de la *figura 6.8*, los principales picos de reflexión mantienen su intensidad y posición en todas las muestra independientemente del contenido metálico, por lo que se puede concluir que la estructura de las zeolitas Beta se mantiene prácticamente inalterada tras el proceso de impregnación del metal noble.

Además, el metal se encuentra homogénea y adecuadamente disperso sobre los soportes zeolíticos y no se aprecia la formación de grandes aglomerados metálicos en una cantidad significativa antes, durante o después de la activación del material como revelan los resultados de microscopía electrónica. Todos los tamaños de partícula metálica de los catalizadores reducidos calculados a partir de las micrografías HR-TEM pueden ser consultados en la *tabla 3* no superando en ningún caso los 8 nm de diámetro.

La *figura 6.9* muestra la serie de microfotografías HR-TEM del proceso de activación de Pd/Sn-Beta (2) que muestra los cambios experimentados en el metal durante el proceso y cuyos resultados pueden ser extrapolados al resto de las muestras.





**Figura 6.9.** Microfotografías HR-TEM tomadas en diferentes regiones de la muestra Pd/Sn-Beta (2) calcinada (A y B) y reducida (C y D).

Tras el proceso de calcinación, la muestra Pd/Sn-Beta (2) presenta partículas metálicas de tamaño nanométrico ( $\sigma_{part} = 4-5$  nm) con una distribución de tamaño estrecha, todas ellas depositadas sobre el soporte zeolítico (figuras 6.9A y 6.9B). Después de la reducción (figuras 6.9C y 6.9D), se encuentran mayoritariamente nanopartículas ligeramente más pequeñas ( $\sigma_{part} = 3-4$  nm), aunque es destacable la existencia de un número reducido de nanopartículas de mayor tamaño con  $\sigma_{part} = 13-14$  nm no detectadas en las muestras Pt/Sn-Beta. Las nanopartículas existentes en las muestras que contienen Pt además presentan una distribución de

tamaño muy estrecha, en especial la muestra Pt/Sn-Beta (1) con tamaños muy pequeños, alrededor de 2-3 nm. Estos resultados están completamente de acuerdo con los publicados por Concepción *et al.* [44]. El pequeño tamaño de partícula observado en ambas muestras Pd/Sn-Beta y Pt/Sn-Beta y su correcta distribución en la superficie del soporte tras el proceso de activación, puede ser un factor importante en la actividad de estos catalizadores en los procesos de hidrogenación [55].

La composición de estas nanopartículas metálicas de Pd y Pt depositadas sobre zeolita Sn-Beta ha sido estudiada mediante EDX acoplado a STEM y los resultados se presentan en las *figuras 6.10 y 6.11*, respectivamente. En ambos materiales Pt/Sn-Beta y Pd/Sn-Beta se observa una distribución homogénea y un tamaño de nanopartícula pequeño, confirmando de esta forma los resultados obtenidos mediante HR-TEM.

Tras el análisis y promedio de al menos 100 partículas del catalizador Pd/Sn-Beta (2) calcinado se ha observado que la mayoría de las nanopartículas están compuestas por los dos metales Pd:Sn en relación atómica 4:1 o 9:1 (el porcentaje atómico de Pd varía entre 81-89 % y el Sn entre 19-11 %). Sin embargo, se han detectado algunas nanopartículas formadas exclusivamente por Pd. Una vez reducido, la composición de las nanopartículas varía alcanzando una relación atómica Pd:Sn de 7:3.

Estos resultados evidencian el enriquecimiento en Sn de las partículas metálicas durante el proceso de activación, el cual podría ser obtenido por migración de una pequeña cantidad de este metal desde posiciones de red en la zeolita a la nanopartícula. En el caso del catalizador Pd/Sn-Beta (1), el enriquecimiento en Sn durante el proceso de reducción es menos evidente dado su menor contenido en Sn (1 %) con una relación atómica Pd:Sn aproximada de 9:1.

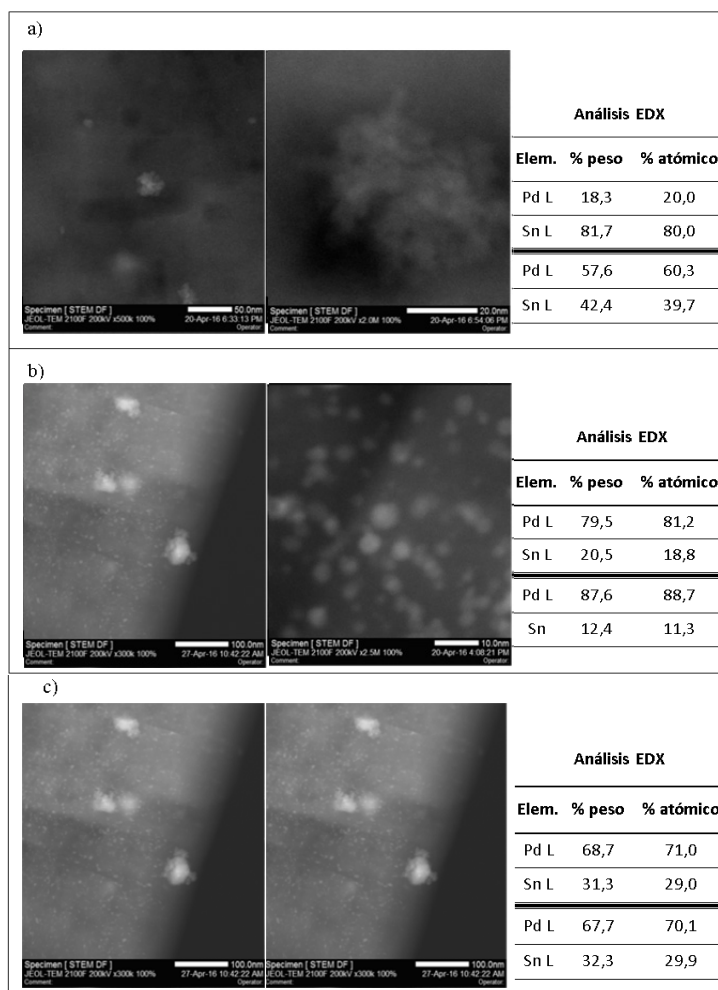


Figura 6.10. Micrografías de STEM del catalizador Pd/Sn-Beta (2) durante el proceso de activación: (a) inicial, (b) calcinada y (c) reducida tomadas a diferentes aumentos. A la derecha, se muestran los resultados de la composición elemental (análisis EDX) de dos regiones o partículas representativas seleccionadas de la micrografía con mayor número de aumentos (x 2.5 M) en las muestras calcinada y reducida y de la micrografía con 500 K aumentos. En la muestra calcinada también han sido detectadas nanopartículas metálicas con contenido 100 % Pd que no se incluyen en la tabla de resultados EDX.

Un comportamiento similar ha sido observado en el catalizador Pt/Sn-Beta (2), detectándose nanopartículas compuestas por Pt y Sn en el material calcinado. En las medidas se identifican dos tipos de tamaño de nanopartículas y haciendo el promedio de al menos 100 de éstas, se ha calculado una relación atómica Pt: Sn entre 8:2 y 9:1 correspondiente a un porcentaje atómico de Pt entre 74-92 %. De nuevo, al reducir el catalizador se observa un cambio de composición de la nanopartícula metálica, aumentando la proporción de Sn en ella, alcanzando una relación atómica Pt:Sn menor de 7:3. Como ocurría en los catalizadores de Pd, al reducir el contenido en Sn del material de partida (Pt/Sn-Beta (1)) el enriquecimiento de las nanopartículas en Sn durante la reducción del material se hace menos evidente.

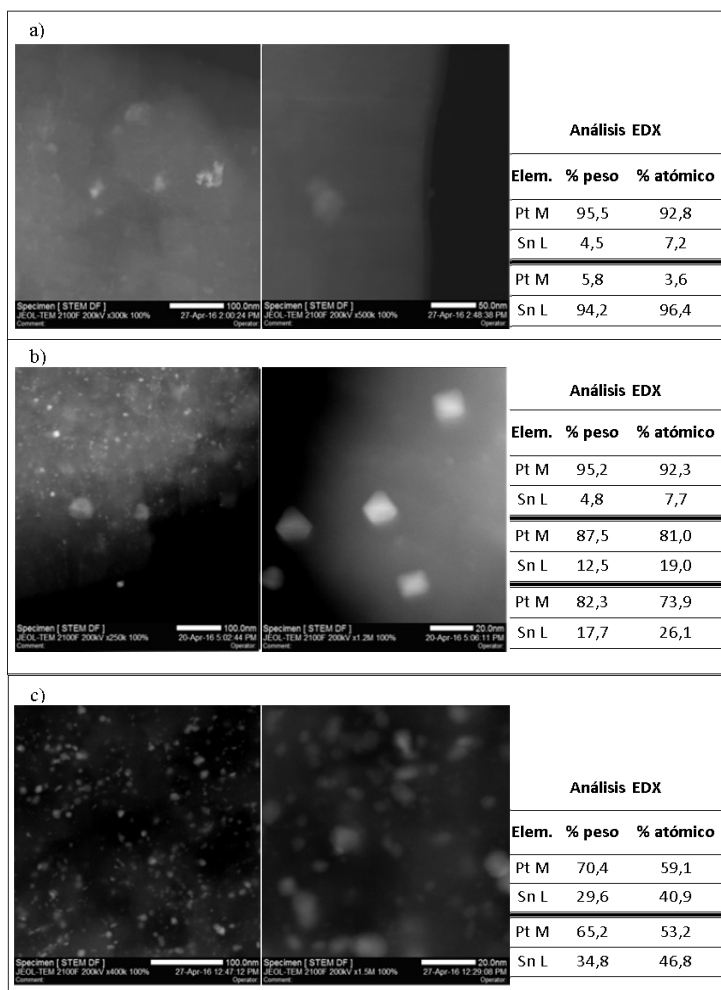


Figura 6.11. Micrografías de STEM del catalizador Pt/Sn-Beta (2) durante el proceso de activación: a) calcinación y b) reducción, tomadas a diferentes aumentos. A la derecha, se muestran los resultados de la composición elemental (análisis EDX) de dos regiones o partículas representativas seleccionadas de las micrografías con aumentos 300 K y 1,5 M en las muestras (a) y (c) respectivamente, y de tres regiones o partículas representativas seleccionadas de la micrografía de 1,2 M aumentos.

### 6.4.2. RESULTADOS CATALÍTICOS

En la *tabla 6.4* se muestran los resultados catalíticos obtenidos de la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído sobre los distintos catalizadores de Pd/Pt soportados sobre zeolita Beta y comparados con catalizadores comerciales con un alto contenido en los metales.

**Tabla 6.4. Actividad catalítica de las muestras de Pt y Pd para la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído.**

Catalizador	Pt/Pd <sup>b</sup> (%pp)	Conversión (%mol)	Selectividad (%mol) <sup>c</sup>			TON <sup>d</sup>
			HCAL <sup>e</sup>	COL <sup>f</sup>	HCOL <sup>g</sup>	
Pt/Si-Beta	1.5	23	74	12	10	145
Pt/Al-Beta	1.8	34	66	21	13	187
Pt/Sn-Beta (1)	1.8	54	24	55	13	281
Pt/Sn-Beta (2)	1.9	40	32	53	14	203
Pd/Si-Beta	1.2	100	90	2	8	-
Pd/Al-Beta	1.9	100	58	32	10	-
Pd/Sn-Beta (1)	1.7	100	86	4	10	-
Pd/Sn-Beta (2)	1.9	100	94	2	4	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (comercial)	5.0	72	68	4	27	142
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (comercial)	5.0	88	85	4	11	95

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0.1 g de cinamaldehído, 1.0 g de tolueno, 0.015 g de catalizador reducido, T=60 °C y P<sub>H2</sub> = 5 bar durante 7 h

<sup>b</sup> porcentaje de metal calculado por medidas ICP

<sup>c</sup> Existen otros productos (no presentados) en pequeñas cantidades que completan el 100 % de selectividad de los valores de la tabla

<sup>d</sup> TON = moles de producto hidrogenado/moles de metal en el sólido. Con conversión del 100 % no se incluye el valor en la tabla

<sup>e</sup> HCAL: Hidrocinamaldehído; <sup>f</sup> COL: Cinamil alcohol; <sup>g</sup> HCOL: Hidrocinamil alcohol

Todos los catalizadores de Pd soportados en zeolita Beta han permitido alcanzar la conversión completa de los reactivos (100 %) mejorando de esta forma el valor obtenido por el catalizador comercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (85 %) a pesar de su elevado contenido metálico, que llega a cuadruplicar al empleado en estos experimentos. Por ejemplo, el contenido en Pd de la muestra Pd/Si-Beta es 1.2 % mientras que el catalizador comercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiene un 5 %.

La formación del aldehído saturado (HCAL) (reducción del doble enlace) es la reacción favorecida durante la hidrogenación del cinamaldehído utilizando catalizadores de Pd soportados. Así, Pd/Sn-Beta (2) obtiene el mayor rendimiento a HCAL (94 %), seguido de Pd/Si-Beta (90 %) y Pd/Sn-Beta (86 %), valores que mejoran la selectividad del catalizador comercial (75 %) y del catalizador Pd/Al-Beta (58 %) el cual presenta una selectividad moderada hacia el alcohol insaturado (COL).

Todos estos resultados se muestran de forma gráfica en la *figura 6.12* a la que se añade los resultados obtenidos con los mismos catalizadores de Pt observándose los cambios en las tendencias observadas durante la reacción de hidrogenación de cinamaldehído.

La conversión del cinamaldehído es menor sobre los catalizadores de Pt soportado en zeolitas, donde ninguno de los catalizadores sintetizados en el laboratorio supera el 54 % de conversión. Los mejores resultados de actividad han sido obtenidos por la familia Pt/Sn-Beta con valores TON de 275 y 203. Sin embargo, la diferencia principal es el valor elevado de selectividad hacia el alcohol insaturado (COL) próximo a 55 % para el conjunto Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2). Por el contrario, Pt/Si-Beta, Pt/Al-Beta y el catalizador comercial Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtienen una mejor selectividad hacia la formación de aldehído saturado (HCAL) aunque con valores de actividad modestos (TON < 190). Cabe destacar que la conversión más elevada a cinamil alcohol (COL) de entre estos tres catalizadores es el obtenido sobre el catalizador Pt/Al-Beta con una selectividad del 21 % a conversión del 34 % y que supone casi el doble

del obtenido por Pt/Si-Beta, pudiendo estar relacionado con una mayor acidez debida a la presencia de Al en el soporte zeolítico.

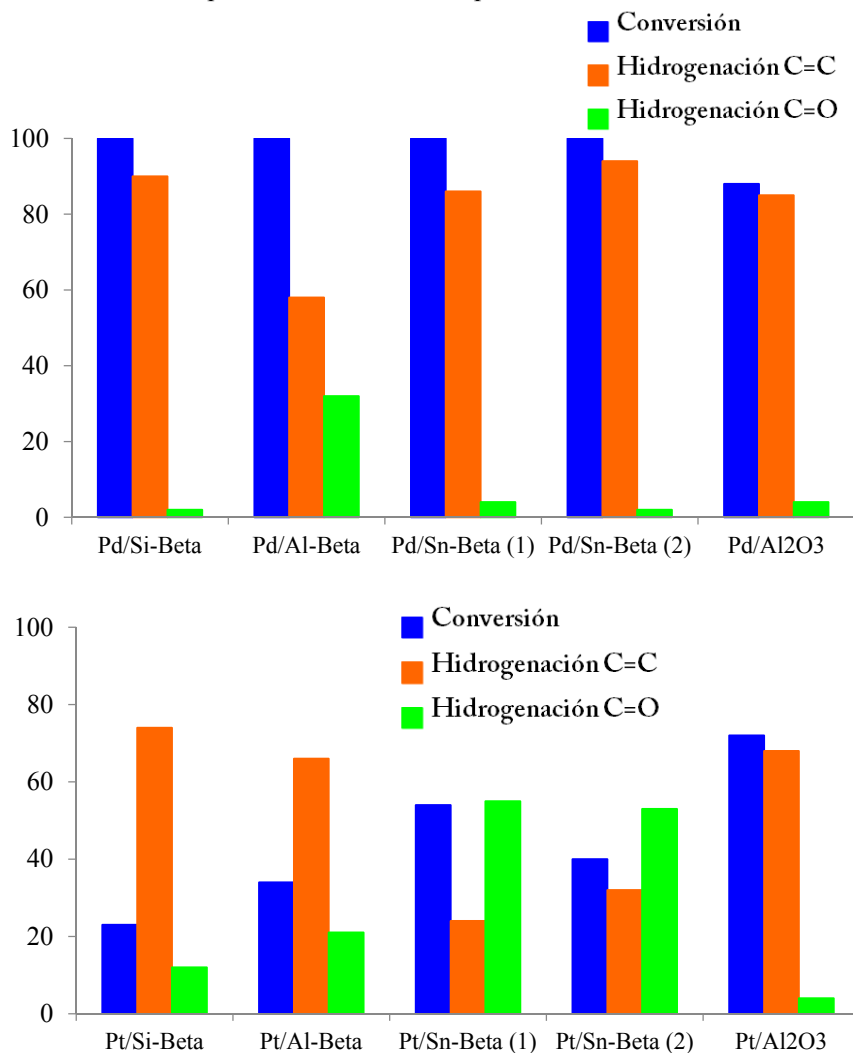


Figura 6.12. Comparación de las conversiones y selectividades hacia la hidrogenación del C=C y C=O de los diferentes catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolita Beta estudiados en la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído.



**Tabla 6.5. Actividad catalítica de las muestras de Pt y Pd para la reacción de aminación reductiva de ciclohexanona con piperidina.**

Catalizador	Pt/Pd <sup>b</sup> (%pp)	Conversión (%mol)	Selectividad (%mol.)		TON <sup>c</sup>
			Amina terciaria	Otros	
Pt/Si-Beta	1.5	28	91	9	652
Pt/Al-Beta	1.8	24	78	22	407
Pt/Sn-Beta (1)	1.8	29	95	5	600
Pt/Sn-Beta (2)	1.9	25	89	11	455
Pt/Sn-Beta (2) <sup>d</sup>	1.9	53	90	10	588
Pt/Sn-Beta (2) <sup>e</sup>	1.9	48	93	7	551
Pd/Si-Beta	1.2	35	88	12	457
Pd/Al-Beta	1.9	28	87	13	257
Pd/Sn-Beta (1)	1.7	37	94	6	438
Pd/Sn-Beta (2)	1.9	55	95	5	557
Pd/Sn-Beta (2) <sup>d</sup>	1.9	89	93	7	560
Pd/Sn-Beta (2) <sup>e</sup>	1.9	85	92	8	526
Pd/Sn-Beta (2) <sup>f</sup>	1.9	100	95	5	-
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (comercial)	5.0	35	95	5	257
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (comercial)	5.0	80	98	2	334

<sup>a</sup> *Condiciones de reacción:* 6 mmol de ciclohexanona, 6 mmol de piperidina, 0.030 g de catalizador reducido, T=100 °C y P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 5 bar durante 7 h.

<sup>b</sup> *porcentaje de metal calculado por medidas ICP*

<sup>c</sup> *TON = moles de amina terciaria/moles de metal en el sólido. Con conversión del 100 % no se incluye el valor en la tabla.*

<sup>d</sup> *reacción con 0.050 g de catalizador*

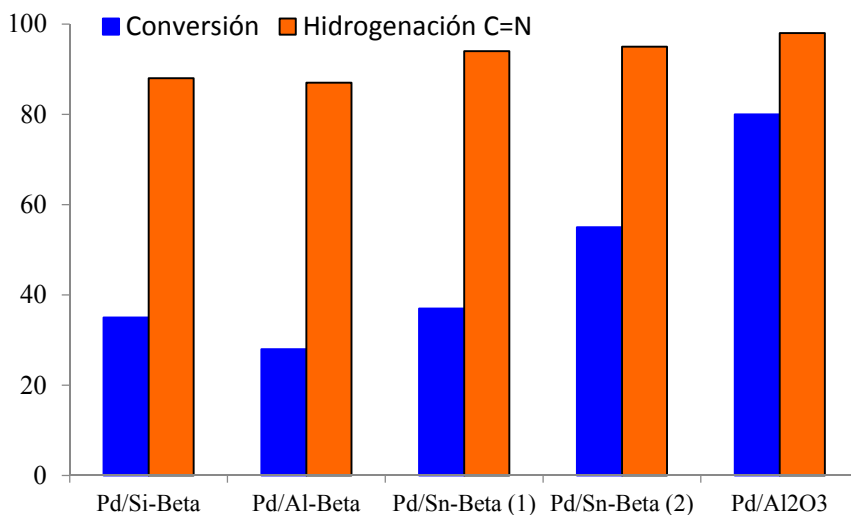
<sup>e</sup> *segundo reuso del catalizador (0.050 mg) después de dos recuperaciones, lavados y regeneraciones (calcinación y reducción)*

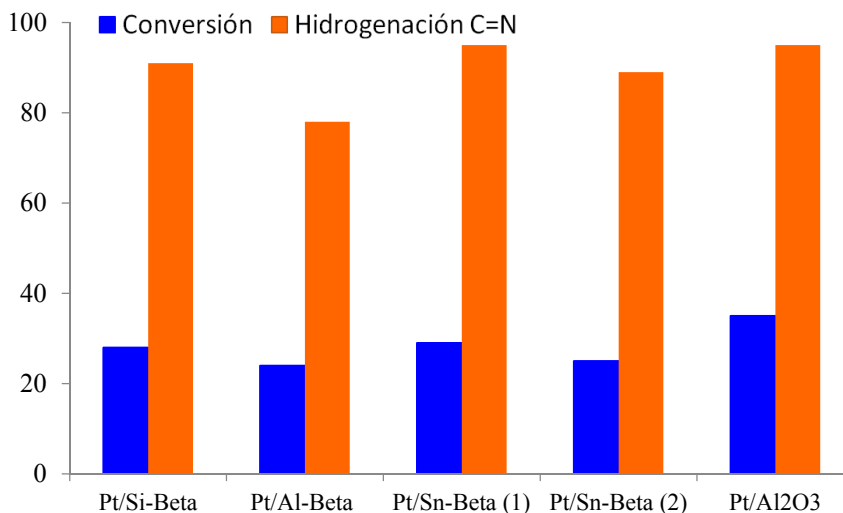
<sup>f</sup> *tercer reuso del catalizador (0.050 mg) después de tres recuperaciones, lavados y regeneraciones (calcinación y reducción)*

Estos mismos catalizadores se han empleado también en la reacción de aminación reductiva de ciclohexanona con piperidina en las condiciones de reacción que figuran en el apartado experimental, se han obteniéndose los resultados que se recogen en la *tabla 6.5*.

El grupo de catalizadores de Pd obtiene valores de conversión mayores que los catalizadores de Pt comparando los mismos soportes zeolíticos, pero ninguno de ellos alcanza el valor obtenido por los catalizadores comerciales Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La selectividad de la reacción hacia la formación de la amina terciaria es predominante durante la reacción de reducción y en general se obtienen valores elevados de selectividad que llegan casi a alcanzar los obtenidos por los catalizadores comerciales Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98 % y 95 %, respectivamente) a pesar de la gran diferencia en contenido metálico que supone el doble en los catalizadores comerciales.





**Figura 6.13. Comparación de las conversiones y selectividades hacia la hidrogenación del C=N de los diferentes catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolita Beta estudiados en la reacción de aminación reductiva de ciclohexanona con piperidina.**

El efecto de la presencia de Sn del soporte en la actividad catalítica de los catalizadores de Pt es inapreciable si comparamos por ejemplo con el catalizador Pt/Si-Beta que obtiene valores prácticamente similares (selectividad y valor TON). Sin embargo la presencia de Sn, y su posible interacción con el paladio, afecta de forma positiva a la actividad catalítica del catalizador Pd/Sn-Beta aumentando la conversión (y el valor TON) de forma directa al contenido en Sn del soporte, manteniendo la selectividad hacia la amina terciaria en un valor próximo al obtenido por el catalizador comercial Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98 %) con un contenido en metal del 5 %p/p, mejorando de esta forma el resultado obtenido por Pd/Si-Beta (88 %) y Pd/Al-Beta (87 %).

Mejora de la conversión del Pd siendo el tamaño de partícula muy similar, lo que indica es que el TON es más alto en Pd que Pt.

### 6.4.3. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS)

Se midieron y analizaron los espectros XAS de los compuestos de referencia de paladio, platino y estaño con los estados de oxidación más comunes de estos metales y distintos entornos de coordinación en los respectivos bordes de absorción seleccionados. Se han seleccionado preferiblemente compuestos de referencia con oxígeno como ligandos por analogía con la composición química de los catalizadores. Además, estos espectros XAS permiten una correcta caracterización del estado de oxidación del metal en función casi exclusiva de las propiedades electrónicas del átomo metálico estudiado [86].

Los catalizadores de Pd y Pt fueron estudiados mediante *in situ* XAS en los bordes de absorción K del Pd y Sn y L<sub>3</sub> del Pt durante el proceso de activación descrito en detalle en el apartado 6.3.3 *Experimental* de este capítulo, efectuando medidas en cada uno de los puntos indicados en la *figura 6.6*. Dadas las similitudes existentes entre etapas y para una mayor claridad en las figuras, se presentan únicamente los espectros en el momento inicial y tras las etapas de calcinación y reducción posteriores junto con los espectros de referencia.

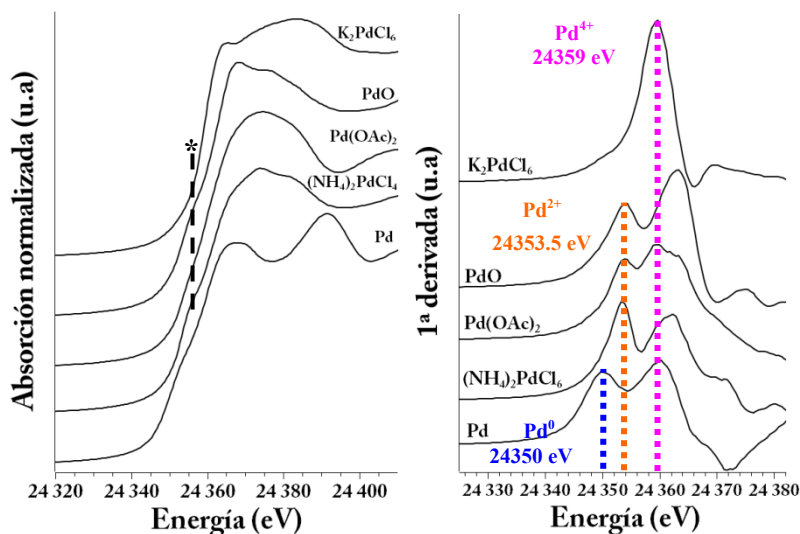
#### 6.4.3.1 CATALIZADORES DE Pd-ZEOLITA BETA

La *figura 6.14* muestra los espectros XANES de los compuestos de referencia de Pd así como su primera derivada. Existen grandes diferencias en la forma de los espectros y en el valor de absorción ( $E_0$ ), el cual ha sido fijado atendiendo al primer máximo en la primera derivada del espectro XANES. Los valores de  $E_0$  encontrados han sido 24350, 24353,5 y 24359 eV para los compuestos de Pd (0) (Pd metal), Pd(II) (PdO, Pd(OAc)<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) y Pd(IV) (K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>), respectivamente.

El proceso de absorción de rayos X principal es generado con la transición electrónica 1s→5p; sin embargo pueden existir otras transiciones secundarias permitidas por la hibridación de los orbitales del metal con los orbitales *d* de los ligandos cuando existe una perturbación

de la disposición centrosimétrica de éstos alrededor del átomo central, originando de esta forma rasgos característicos en la zona previa y en el propio borde de absorción [87].

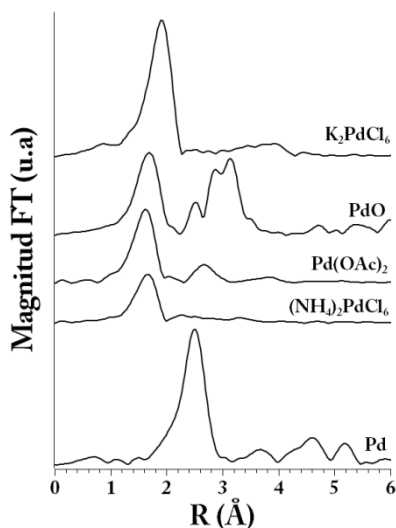
De esta forma, los compuestos de paladio pueden presentar un hombro característico (marcado con un asterisco\* en la *figura 6.14*) en el borde de absorción cuya intensidad aumenta con la disminución de la simetría de coordinación alrededor del Pd siguiendo el orden:  $K_2PdCl_6$  (octaédrico) <  $Pd(OAc)_2$  (plano cuadrado) <  $(NH_4)_2PdCl_4$  (octaédrico fuertemente distorsionado)  $\approx$   $PdO$  (tetraédrico).



\* *hombro característico de compuestos de Pd de baja simetría en el borde de absorción K del Pd*

**Figura 6.13.** Conjunto de espectros XANES (izq.) y primera derivada de la señal (dcha.) de varios compuestos de referencia de Pd: Pd metal (Pd(0)); PdO, Pd(ac)<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (Pd(II)); K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub> (Pd(IV)).

La posición e intensidad de los picos de la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS mostrados en la *figura 6.15* reflejan también el entorno de coordinación del metal (tipo y número de átomos vecinos), y las distancias del átomo bajo observación a los primeros átomos en su esfera de coordinación.

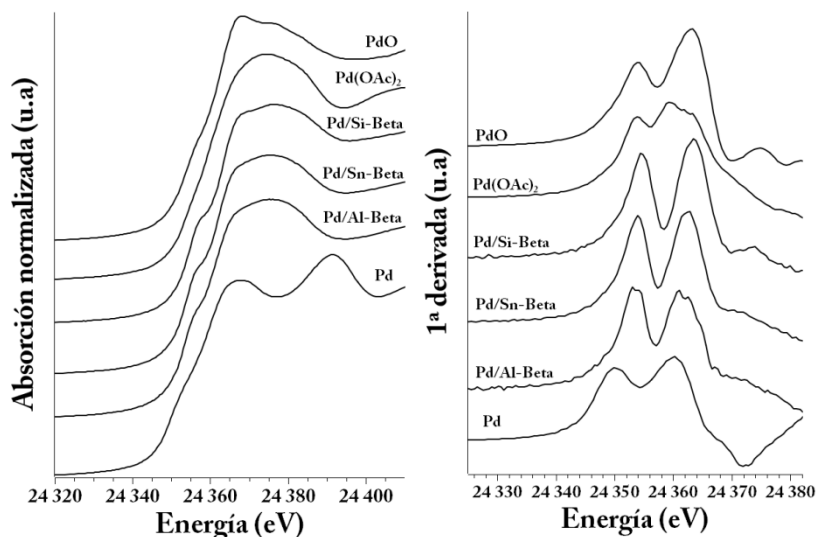


**Figura 6.15.** FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) de los compuestos de referencia de Pd.

La forma de la región XANES de las tres muestras iniciales, es decir, con el precursor de Pd impregnado sobre el soporte, es similar al compuesto de referencia Pd(OAc)<sub>2</sub> con estado de oxidación Pd(II) y geometría plano cuadrada [88]. El  $E_0$  fijado en 24354.5 eV, confirma la presencia mayoritaria de centros Pd(II) con una probable coordinación tetraédrica u octaédrica distorsionada, atendiendo al hombro observado en el borde de absorción que es característico de compuestos de baja simetría respecto al átomo central como en el caso de la referencia Pd(OAc)<sub>2</sub>.

En la *figura 6.17* se puede apreciar, y con mayor detalle en las *figuras 6.19* y *6.20*, que la estructura en la magnitud FT de la señal EXAFS por encima de  $R > 2 \text{ \AA}$  es extremadamente débil en los catalizadores iniciales

y no distinguible del ruido instrumental en estas condiciones de medida. El hecho de que sólo se observe una primera esfera de coordinación en el entorno cercano del Pd permite descartar la presencia de fases tipo óxido en las muestras, además de asegurar que existe una alta dispersión del paladio que se encuentra mayoritariamente aislado tras su incorporación a la estructura zeolítica.



\* *hombro característico de compuestos de baja simetría*

Figura 6.16. Izq.) Conjunto de espectros XANES medidos en el borde de absorción K del Pd y dcha.) primera derivada de la señal XANES para los catalizadores de Pd - Pd/Si-Beta, Pd/Sn-Beta y Pd/Al-Beta- y los compuestos de referencia Pd metal, PdO y Pd(OAc)<sub>2</sub>.

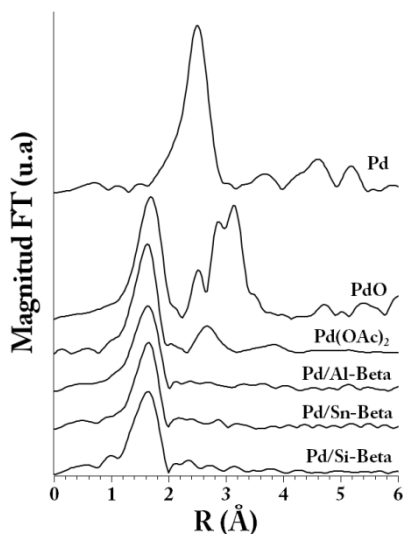


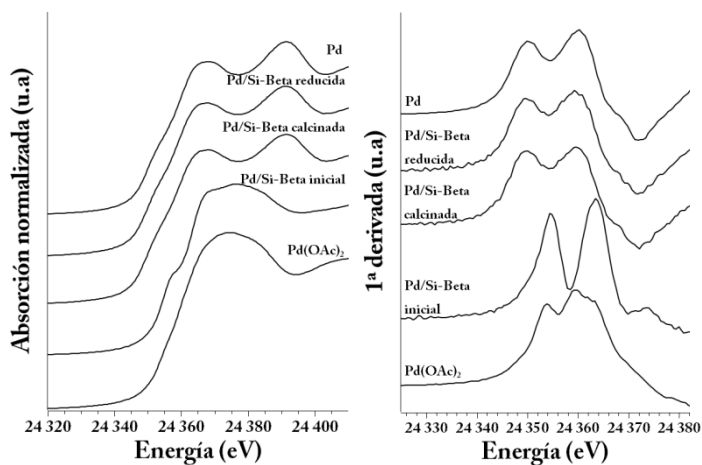
Figura 6.17. FT de la señal EXAFS ( $k^2xFT$ ) de los catalizadores de Pd al comienzo del proceso de activación comparados con varios compuestos de referencia.

La figura 6.18 resume las principales variaciones de la región XANES en el borde de absorción K del Pd durante el proceso de activación de los tres catalizadores de Pd: Pd/Si- Beta, Pd/Al- Beta y Pd/Sn-Beta (2). En general, la intensidad del borde de absorción disminuye y experimenta un evidente desplazamiento a menores energías al aumentar la temperatura hasta alcanzar 500 °C en presencia de 21 %O<sub>2</sub> (temperatura máxima de calcinación), momento en que los espectros son similares al compuesto de referencia de plata metálica con un  $E_0=24350$  eV. Por tanto, la similitud de los espectros XANES de las muestras Pd/zeolita calcinada y el de referencia de Pd metal induce a pensar que los centros inicialmente caracterizados como Pd(II) tetracoordinados se reducen mayoritariamente a Pd metal y se reorganizan, alcanzando posiblemente un entorno de alta simetría como la presentada por el Pd metálico.

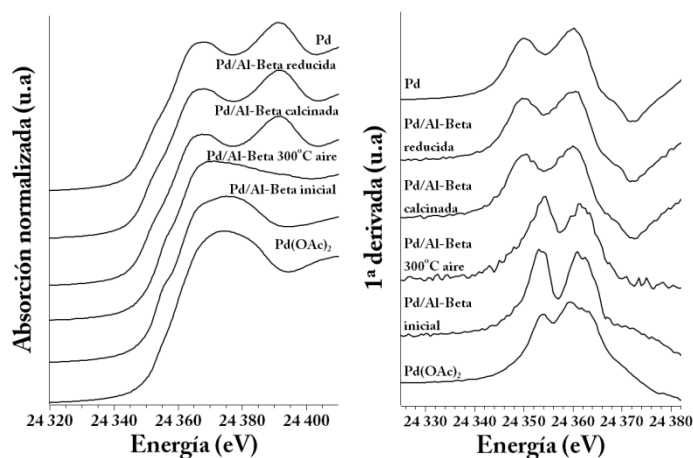


Se han realizado dos medidas adicionales a temperaturas intermedias de calcinación ( $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en las muestras Pd/Al-Beta y Pd/Sn-Beta (*figura 6.18 b y 6.18 c*) en las que se aprecia una diferente reducibilidad de metal en función de la presencia o ausencia de Sn en la estructura zeolítica. A esta temperatura, en la muestra Pd/Sn-Beta se observa una mezcla de centros Pd(II)/Pd(0) con mayoría de centros reducidos Pd(0); mientras que en el catalizador Pd/Al-Beta existiendo también dicha mezcla de estados de oxidación, el Pd se encuentra preferentemente oxidado como Pd(II). Los espectros XANES de los catalizadores calcinados a la máxima temperatura permiten confirmar casi de forma inequívoca, que la mayoría de centros Pd en los tres catalizadores estudiados están completamente reducidos.

a)



b)



c)

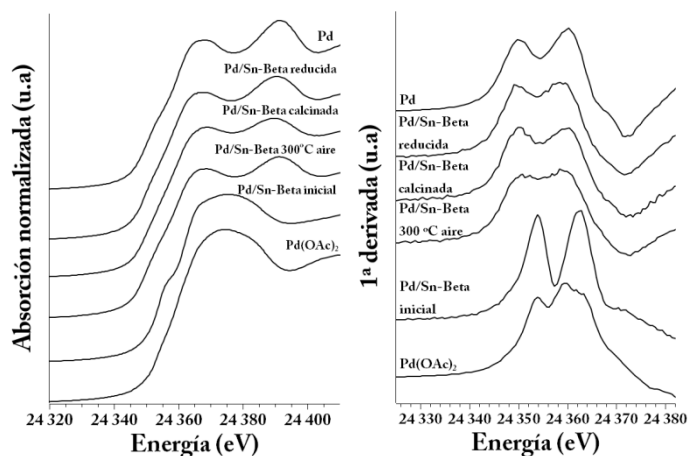
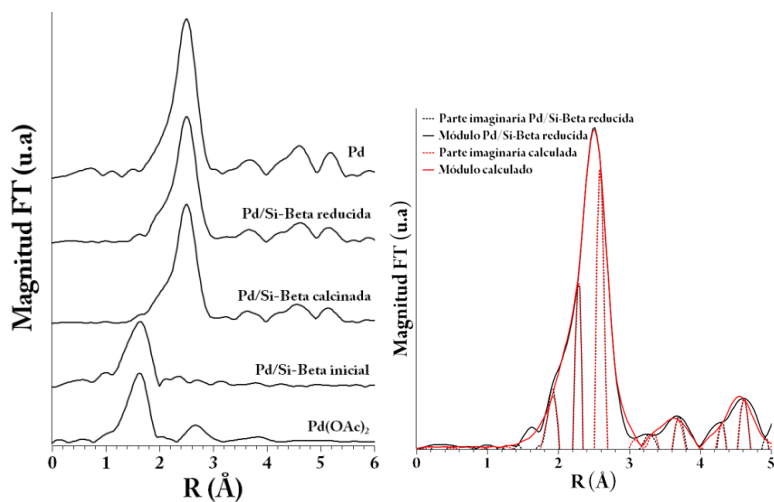


Figura 6.18. Conjunto de espectros XANES (izq.) y primeras derivadas (dcha.) del borde de absorción K del Pd de los catalizadores a) Pd/Si-Beta; b) Pd/Al-Beta y c) Pd/Sn-Beta (2) medidos durante el proceso de activación del material. Se presentan las etapas principales: inicial (25 °C, aire), calcinada (500 °C, 21 %O<sub>2</sub>) y reducida (350 °C, 10 %H<sub>2</sub>). En (b) y (c) se añade una etapa intermedia del proceso entre estado inicial y calcinado correspondiente a T=300 °C y 21%O<sub>2</sub>.

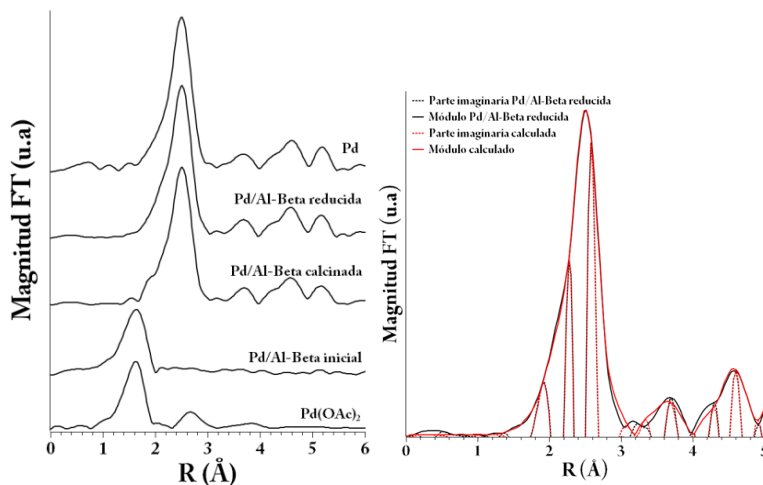
La evolución de la FT de la señal EXAFS del borde de absorción K del Pd durante el proceso de activación de los catalizadores de Pd junto con los resultados numéricos del ajuste de los parámetros EXAFS se muestran en las *figuras 6.19 y 6.20*. Los resultados obtenidos de los ajustes para los catalizadores Pd/Si-Beta y Pd/Al-Beta (*figuras 6.19*), en los que destaca que el entorno cercano de coordinación del Pd tras la etapa de calcinación a 500 °C está compuesto exclusivamente por átomos de este mismo metal. Los números de coordinación y las distancias intermetálicas de la primera y sobre todo para las sucesivas esferas de coordinación obtenidos en el ajuste son ligeramente inferiores a las publicadas en la bibliografía para el Pd metal [78, 89, 90] lo que podría atribuirse a un menor tamaño de partícula metálica [91]. La estructura de las partículas metálicas generadas en esta etapa no sufre modificaciones significativas durante la etapa de reducción posterior del material como se ve en las tablas incluidas en la *figura 6.19*.

a)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	$K(k_{\min}-k_{\max})$ $R(R_{\min}-R_{\max})$	r (%)
<i>Inicial</i>	O	2.037	3.8	0.0039	3.6-15.5 1.06-2.06	8
	Pd	2.729	10.4	0.0068		
<i>Calcinada</i>	Pd	3.824	7.5	0.013	2.46-18.01	6.5
	Pd	4.759	12.3	0.0089	1.70-4.87	
	Pd	2.736	10.3	0.0065		
<i>Reducida</i>	Pd	3.835	8	0.013	2.46-18.01	5.6
	Pd	4.774	13	0.0093	1.70-4.87	

b)

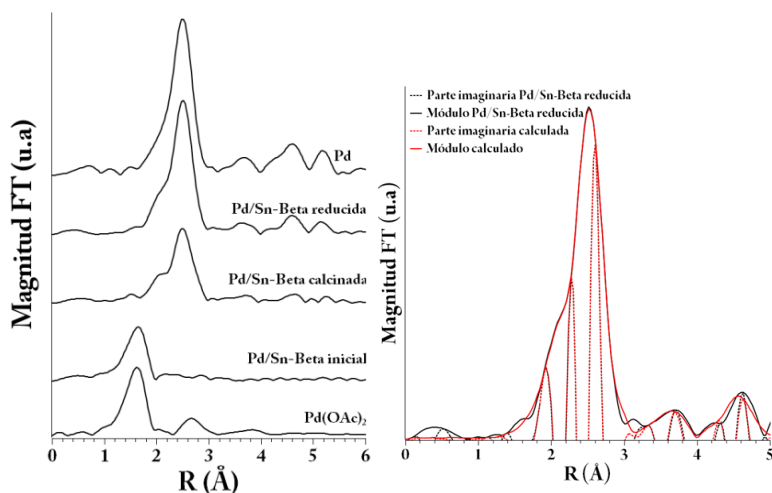


	Átomo	R (Å)	CN	DW	K(k <sub>min</sub> -k <sub>máx</sub> ) R(R <sub>min</sub> -R <sub>máx</sub> )	r (%)
<i>Inicial</i>	O	2.033	3.9	0.0035	3.6-15.5 0.98-2.07	7
	Pd	2.735	11.0	0.006		
<i>Calcinada</i>	Pd	3.843	9.8	0.013	2.46-18.01 1.70-4.87	6
	Pd	4.765	13.5	0.0073		
	Pd	2.733	11.6	0.0058		
<i>Reducida</i>	Pd	3.849	10.8	0.013	2.46-18.01 1.70-4.87	5.3
	Pd	4.766	15.2	0.0075		

Figura 6.19. Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2xFT$ ) medida en el borde de absorción K del Pd durante el proceso de activación (inicial- 25 °C , aire; calcinada -500 °C, 21 %O<sub>2</sub>; y reducida- 350 °C, 10 %H<sub>2</sub>) (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación para comprobar la veracidad de los resultados (dcha.) para los catalizadores a) Pd/Si-Beta y b) Pd/Al-Beta. La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. Donde:

r: distancia interatómica; CN: número de coordinación; DW: factor de desorden térmico y estático; K (mín.-máx.): señal EXAFS utilizada para aplicar FT; R (mín.-máx.): región de la FT utilizada para el ajuste.; r(%): error del ajuste.

Los resultados de los análisis EXAFS del borde de absorción K del Pd del catalizador Pd/Sn-Beta se muestran en la *figura 6.20*. Al igual que los catalizadores Pd/Si-Beta y Pd/Al-Beta, el catalizador calcinado presenta átomos de Pd en el entorno cercano de coordinación del Pd con una  $R_{Pd-Pd}=2.75 \text{ \AA}$ , que coincide con la descrita para Pd metal [78], aunque con un número de coordinación considerablemente inferior al metal (CN=6 para el catalizador y CN=12 para el metal). La mejora del ajuste de la señal EXAFS es muy notable cuando se introduce la contribución de átomos de Sn en la primera esfera de coordinación del Pd, obteniéndose una distancia Pd-Sn aproximada de  $2.63 \text{ \AA}$ , más corta que la observada entre átomos Pd y no muy alejada a la descrita para aleaciones Pd-Sn ( $R_{Pd-Sn}=2.67 \text{ \AA}$ ) [79, 92]. Tras la etapa de reducción, el número de átomos de Sn se mantiene constante mientras que el número de átomos de Pd obtenido para la primera y sobre todo en las sucesivas esferas de coordinación del metal aumenta, alcanzándose una relación atómica final Pd:Sn de 7:1 valor ligeramente superior a la observada en la muestra calcinada (6:1).



	Átomo	R (Å)	CN	DW	K(k <sub>min</sub> -k <sub>máx</sub> ) R(R <sub>min</sub> -R <sub>máx</sub> )	r (%)
<i>Inicial</i>	O	2.031	3.8	0.003	3.6-15.5 1.08-2.01	5
	Sn	2.625	0.7	0.003		
<i>Calcinada</i>	Pd	2.750	6	0.007	2.46-18.01 1.72-3.96	5
	Pd	3.822	3.6	0.013		
<i>Reducida</i>	Sn	2.632	1.3	0.004		
	Pd	2.754	7.0	0.005	2.46-18.01	4.6
	Pd	3.828	7.2	0.002	1.75-4.93	
	Pd	4.781	8.5	0.009		

**Figura 6.20.** Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \chi$ FT) medida en el borde de absorción K del Pd durante el proceso de activación (inicial- 25 °C, aire-, calcinada -500 °C, 21 %O<sub>2</sub>- y reducida- 350 °C, 10 %H<sub>2</sub>-) (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación para comprobar la veracidad de los resultados (dcha.) para el catalizador Pd/Sn-Beta. La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. Donde:

**r:** distancia interatómica; **CN:** número de coordinación; **DW:** factor de desorden térmico y estático; **K (min.-máx.):** señal EXAFS utilizada para aplicar FT; **R (min.-máx.):** región de la FT utilizada para el ajuste.; **r(%):** error del ajuste.

De forma complementaria, se ha estudiado la evolución de la FT de la señal EXAFS en el borde de absorción K del Sn del catalizador Pd/Sn-Beta (figura 6.21). Además de la referencia de Sn metal, se han incluido los compuestos de referencia SnO<sub>2</sub> y Sn-Beta, ambos conteniendo centros de Sn rodeados de átomos de oxígeno en entornos octaédrico [93] y tetraédrico [47, 94], respectivamente. Todos ellos presentan un primer pico intenso en la FT que ha sido ajustado a distancias de 2.05 Å y 1.91 Å. El catalizador Pd/Sn-Beta inicial presenta una distancia Sn-O (R<sub>Sn-O</sub>=2.01 Å) ligeramente más larga que la observada en Sn-Beta, así como un mayor número de coordinación de átomos de O, probablemente asociada a la presencia de agua que completa la esfera de coordinación del Sn hasta alcanzar un valor de CN=6.

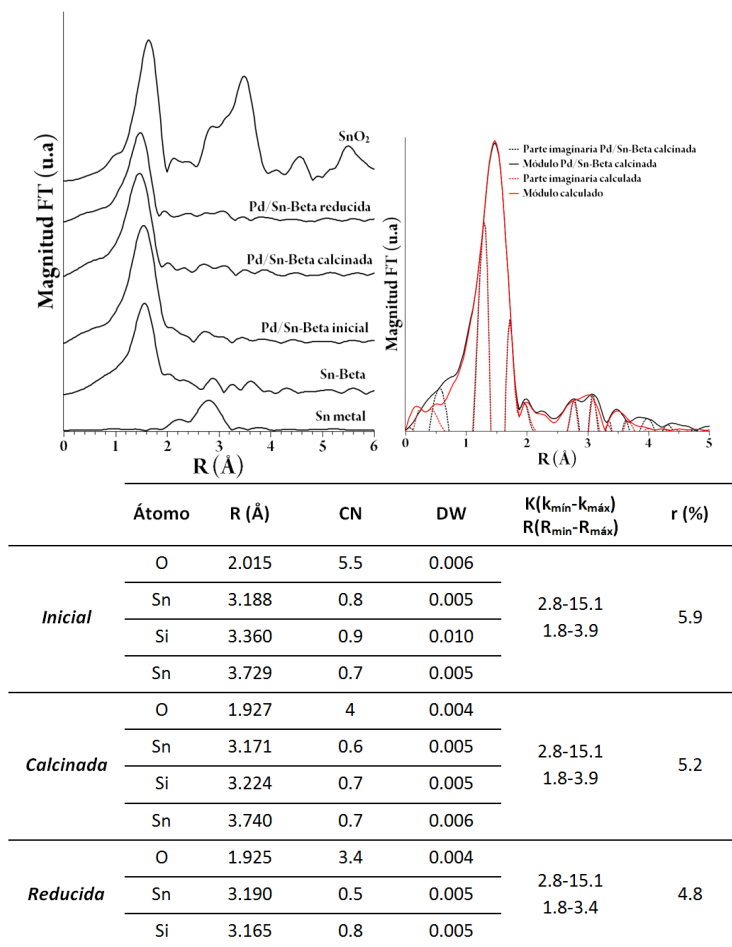


Figura 6.21. Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \chi$ FT) medida en el borde de absorción K del Sn durante el proceso de activación (inicial- 25 °C, aire-, calcinada -500 °C, 21 %O<sub>2</sub>- y reducida- 350 °C, 10 %H<sub>2</sub>) (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación para comprobar la veracidad de los resultados (dcha.) para el catalizador Pd/Sn-Beta. La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. Donde:

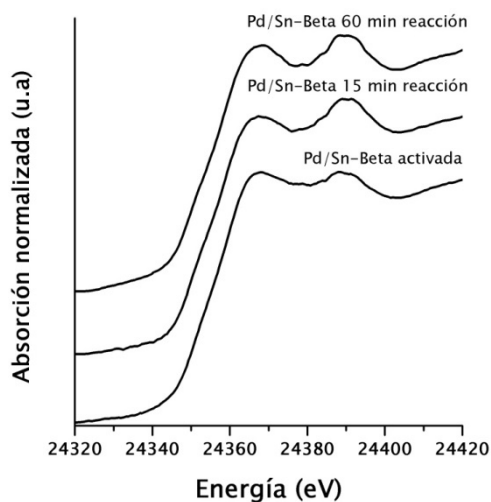
r: distancia interatómica; CN: número de coordinación; DW: factor de desorden térmico y estático; K (min.-máx.); señal EXAFS utilizada para aplicar FT; R (min.-máx.); región de la FT utilizada para el ajuste.; r(%): error del ajuste.



La forma de la FT de la señal EXAFS no varía significativamente durante el proceso de activación, sólo se producen ligeras variaciones en la posición e intensidad de los picos existentes previamente. La muestra calcinada y reducida es muy similar y presenta un característico e intenso pico que coincide en posición e intensidad con el del compuesto de referencia de Sn-Beta como se observa de los resultados obtenidos de el análisis EXAFS que se recogen en la tabla de la *figura 6.21*.

Se ha intentado ajustar la FT de la señal EXAFS de la muestra Pd/Sn-Beta reducida considerando la interacción Sn-Pd observada en el borde de absorción K del Pd, sin que los resultados del ajuste hayan mejorado significativamente. Este resultado indica que la mayor parte del Sn presente en la zeolita Sn-Beta se mantiene en posiciones de red y tras la calcinación y reducción del catalizador sólo una pequeña parte migra para formar la aleación con el metal, siendo por tanto indetectable por medio de XAS en el borde de absorción K del Sn.

Por último, el comportamiento del catalizador Pd/Sn-Beta ha sido estudiado en la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído mediante espectroscopía de absorción de rayos X *in situ* utilizando el nuevo prototipo de celda para reacciones en fase líquida descrita en el apartado *6.3 experimental* de este capítulo, donde también se indican las condiciones de reacción utilizadas. Ha sido posible tomar tres medidas al inicio y transcurridos 15 minutos y 60 minutos de reacción, recogiendo alícuotas en estos tiempos que se analizaron por cromatografía de gases en el laboratorio, comprobando la actividad del material.



**Figura 6.22.** Espectros XANES de la muestra Pd-Sn-Beta medida durante los primeros 60 minutos de la reacción de hidrogenación selectiva de cinamaldehído. Las condiciones de reacción fueron:

25 mL de mezcla reactiva con  $m_{\text{Tolueno}}=24.31$  g y  $m_{\text{cinamaldehído}}=1.725$  g;  $P_{\text{H}_2}=5$  Bar;  $Q_{\text{mezcla}}=1$  ml/min;  $T^{\circ}: 60$  oC

La *figura 6.22* muestra la región XANES de los tres espectros medidos durante la reacción. Como se puede apreciar, el paladio mayoritariamente presente como Pd(0) -a efecto de estado de oxidación- en forma de nanopartículas tal y como se ha descrito al terminar el proceso de activación parece no experimentar ningún cambio durante los 60 minutos que dura la reacción. El único cambio apreciable es el ligero aumento de la intensidad del borde de absorción y de la primera oscilación EXAFS que podría ser indicativo de un aumento del tamaño en la nanopartícula metálica. La baja relación señal/ruido ha impedido el análisis cuantitativo de los parámetros de la región EXAFS.

6.4.3.2 CATALIZADORES DE Pt-ZEOLITA BETA

Muchos autores han descrito que la principal diferencia observada en los espectros XAS medidos en el borde de absorción  $L_3$  del Pt de los diferentes estados de oxidación del platino se encuentra en la intensidad de la línea blanca [11]. La intensidad de la línea blanca en el borde  $L_3$  del Pt asociada a la transición electrónica dipolo permitida  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ , es representativa de la densidad de estados  $d$  desocupados y por tanto, muy sensible al estado de oxidación del metal [95]. Además de la intensidad de la línea blanca, otras de sus características como la anchura y forma estarán influenciadas por diversos factores, tales como el tipo y distancia a los átomos vecinos, la contribución de éstos al enlace, los efectos de estado sólido, presencia de especies bimetálicas, tamaño de partícula, etc.

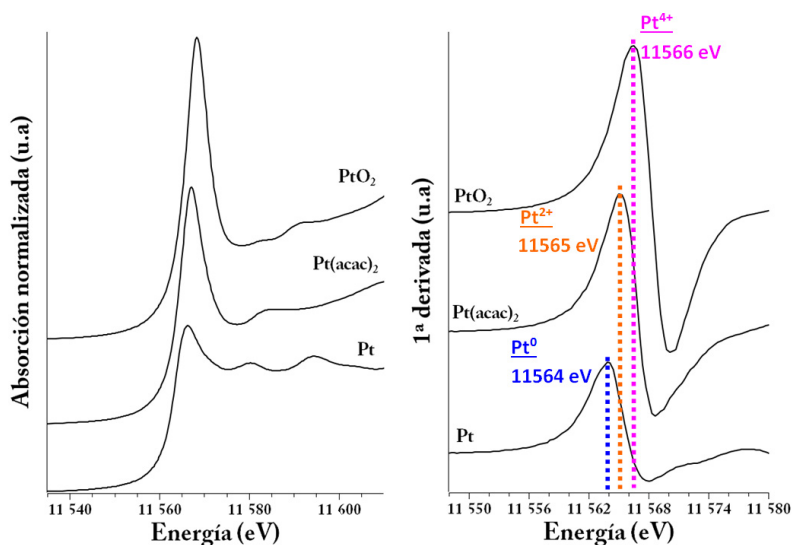
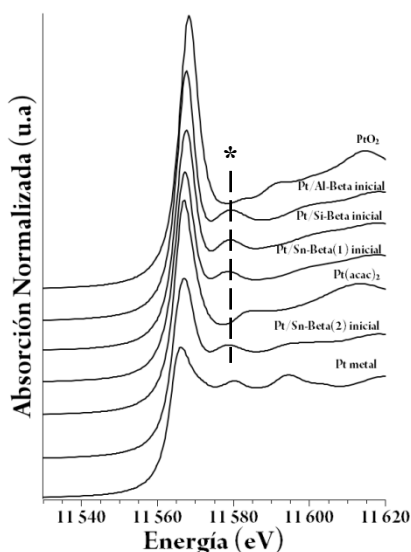


Figura 6.23. Espectros XANES (izq.) y primera derivada (dcha.) de los compuestos de referencia de Pt medidos en el borde de absorción  $L_3$  del Pt. La posición del  $E_0$  y la energía asociada cada uno de los estados de oxidación del Pt está indicada con línea de puntos discontinua y un valor numérico asociado en el gráfico de la derecha.

Los compuestos de referencia que contienen platino en su forma oxidada ( $\text{PtO}_2$  y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ) y oxígenos como ligandos presentan una anchura del pico de absorción similar (medida a la mitad de la altura máxima de la línea blanca). La *figura 6.23* muestra los espectros de referencia elegidos para el estudio en orden creciente de intensidad de la línea blanca:  $\text{Pt} < \text{Pt}(\text{acac})_2 < \text{PtO}_2$ , el cual es consistente con otros estudios XAS de estos materiales de referencia [96]. Además se observa una variación muy sutil en la posición del  $E_0$  (calculado a partir del primer máximo en la primera derivada) entre los diferentes estados de oxidación siguiendo el mismo orden creciente: 11564, 11565, 11566 eV para Pt metal,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  y  $\text{PtO}_2$ , respectivamente.



\* Oscilación a 11578 eV característica de compuestos Pt-Cl

**Figura 6.24.** Espectros XANES de los catalizadores de Pt en el instante inicial y compuestos de referencia para comparación medidos en el borde de absorción  $L_3$  del Pt.

La forma de los espectros XANES de los catalizadores Pt/Si-Beta, Pt/Al-Beta, Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2) es muy similar en todos ellos. La *figura 6.24* muestra un conjunto de características comunes representativas de estos catalizadores; una intensa línea blanca en el borde de absorción variable en función del soporte utilizado, un valor  $E_0$  similar y una primera oscilación característica a 11578 eV que no está presente en los materiales de referencia.

La intensidad de la línea blanca de los catalizadores de Pt se presenta en el siguiente orden decreciente: Pt/Al-Beta > Pt/Si-Beta  $\approx$  Pt/Sn-Beta (1) > Pt/Sn-Beta (2). Los tres primeros valores se encuentran comprendidos entre los compuestos de referencia  $PtO_2$  y  $Pt(acac)_2$ ; sin embargo, la intensidad de la muestra Pt/Sn-Beta (2) se halla en una posición intermedia entre  $Pt(acac)_2$  y el Pt metal. Sin embargo, no es posible identificar con certeza el estado de oxidación inicial del Pt del simple análisis cualitativo de la región XANES ya que, como se ha comentado, la altura de la línea blanca en el borde de absorción  $L_3$  del Pt es muy sensible a los cambios electrónicos y puede verse afectada por los átomos presentes en las estructuras zeolíticas Si-Beta, Al-Beta y Sn-Beta.

La aparición de la primera oscilación ( $E=11578$  eV) puede ser debida a la presencia de Cl en el entorno cercano del Pt [11, 12], mientras que su ausencia es un rasgo característico de compuestos oxídicos [97]. Además, las transformadas de Fourier (FT) de la señal EXAFS de las muestras Pt/Si-Beta, Pt/Al-Beta y Pt/Sn-Beta (1.9:1) en la *figura 6.25* presentan un único e intenso pico a aproximadamente 2 Å (sin corrección de fase), que sólo ha podido ser ajustado incluyendo átomos de cloro en el entorno cercano de coordinación de los átomos de Pt. Los valores de números de coordinación y distancias derivados del ajuste (*figura 6.26* y *6.27*) varían ligeramente en función de la muestra respecto del valor bibliográfico encontrado para el compuesto  $(NH_4)_2PtCl_6$  [80] con 6 átomos de Cl a  $R_{Pt-Cl} = 2.31$  Å similar al compuesto  $H_2PtCl_6$  utilizado para la incorporación del metal sobre la zeolita.

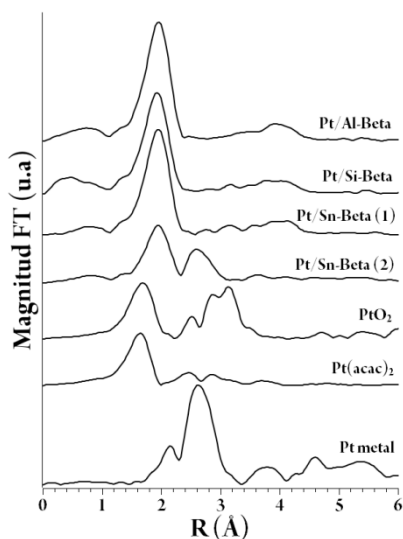


Figura 6.25. FT de la señal EXAFS ( $k^2xFT$ ) de los catalizadores de Pt en el instante inicial y varios compuestos de referencia de Pt medidos en el borde de absorción  $L_3$  del Pt.

Este pico intenso también es dominante en la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS del catalizador Pt/Sn-Beta (2), aunque en este catalizador existe un segundo pico relevante a 2.6 Å (sin corrección de fase). En un primer análisis visual de la forma de la señal EXAFS tras el borde de absorción (*figura 6.24*) se observa una oscilación característica de los compuestos de Pt conteniendo Cl así como una coincidencia de la señal EXAFS de la muestra con la referencia de Pt metal a  $E > 11590$  eV, sugiriendo un posible entorno mixto de Pt metal y Pt-Cl en el catalizador Pt/Sn-Beta (2) inicial. El ajuste de la FT de la señal EXAFS (*figura 6.28b*) confirma la presencia tanto de cloro como de Pt en las primeras esferas de coordinación en este catalizador. Los centros de Pt posiblemente se dispongan en un entorno próximo al octaédrico compuesto de 3 átomos de cloro a una distancia similar a la obtenida para las muestras Pt/Si-Beta y Pt/Al-Beta y aproximadamente 4 átomos de platino a una distancia 2.77 Å, similar a la observada en el

Pt metal ( $R_{\text{Pt-Pt}}=2.770$ ) [78], y más corta que la distancia Pt-Pt en  $\text{PtO}_2$  ( $R_{\text{Pt-Pt}}=3.138 \text{ \AA}$ ) [81].

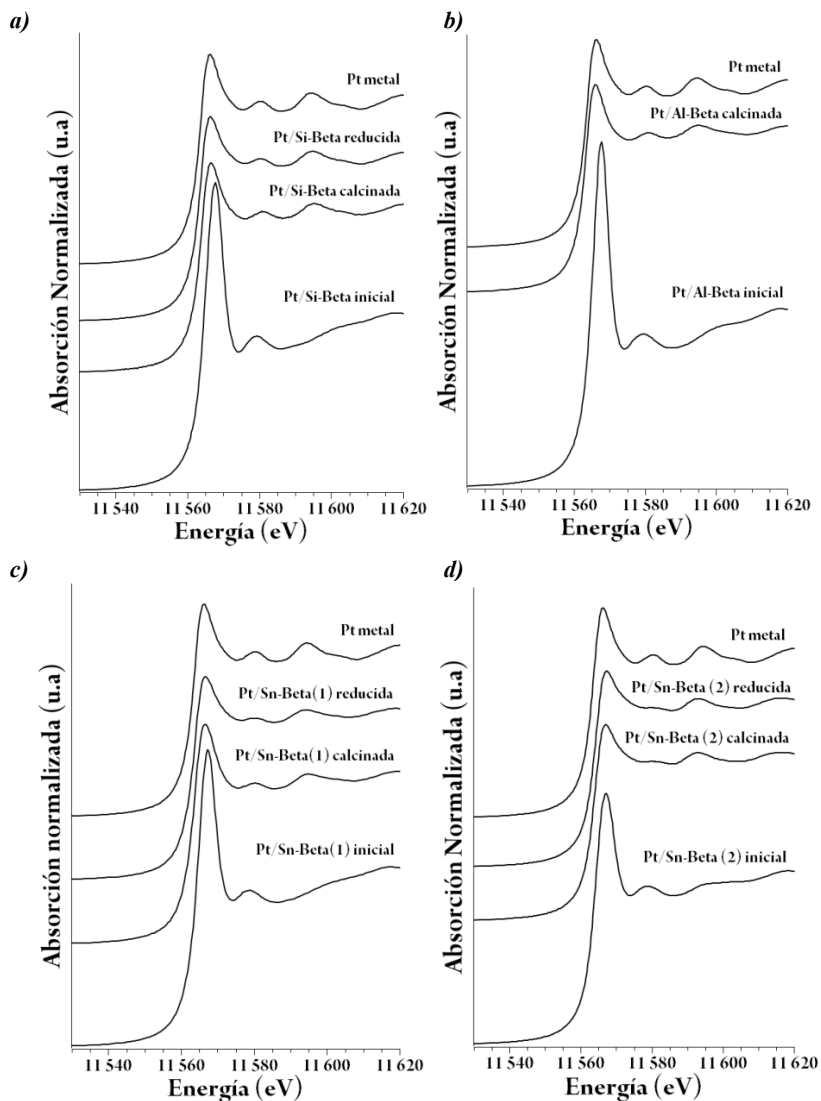
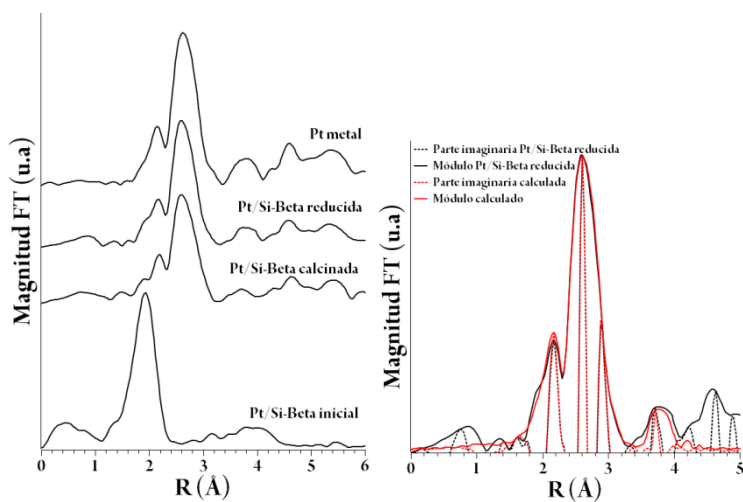


Figura 6.26. Evolución de la región XANES de los catalizadores a) Pt/Si-Beta; b) Pt/Al-Beta; c) Pt/Sn-Beta (1) y d) Pt/Sn-Beta (2) durante el proceso de activación de los materiales medidos en el borde de absorción  $L_3$  del Pt.

Los espectros XAS de los catalizadores de Pt estudiados experimentan cambios apreciables en la forma y posición de los rasgos característicos de su región XANES y de la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS durante el proceso de activación. Los rasgos característicos del espectro XANES de los catalizadores Pt/Si-Beta y Pt/Al-Beta calcinados (*figura 6.26a y 6.26b*) son similares al Pt metal aunque menos intensas, hecho que se refleja en la reducción de la magnitud FT de la señal EXAFS de las muestras (*figura 6.27*), en especial a partir de  $R > 3 \text{ \AA}$ . Por norma general la intensidad de las oscilaciones de la señal EXAFS en los metales de transición y en particular las medidas en el borde de absorción  $L_3$  del Pt está directamente relacionada con el tamaño de la partícula metálica [98]. Sin embargo, también puede ser ocasionado por otros factores como la presencia de otros elementos en el entorno cercano al metal estudiado en entornos desordenados [99]. Los ajustes de los espectros EXAFS de los catalizadores Pt/Si-Beta y Pt/Al-Beta mostrados en las *figuras 6.27a y 6.27b*, indican que en los catalizadores reducidos el entorno de Pt está formado exclusivamente por átomos de platino con una disminución en la distancia intermetálica y un número de coordinación menor que la referencia bibliográfica de Pt metal [11, 12], indicativo de un menor tamaño de partícula metálica. Durante la etapa de reducción de Pt/Si-Beta y Pt/Al-Beta, el número de coordinación de la segunda y posteriores esferas de coordinación calculadas aumenta ligeramente aunque no se alcanzan los valores del Pt metal de referencia.

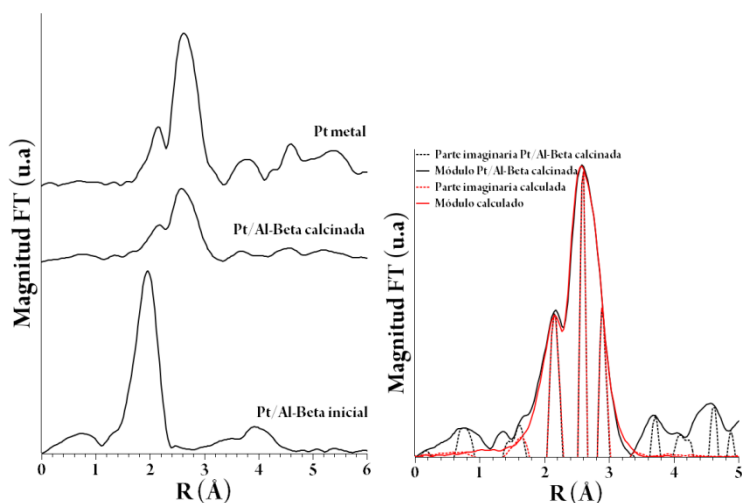


a)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	$K(k_{\min}-k_{\max})$ $R(R_{\min}-R_{\max})$	r (%)
<i>Inicial</i>	Cl	2.298	5.4	0.005	3-16 1.76-3	5.8
	Pt	2.753	9.8	0.005	3-16	5.7
<i>Calcinada</i>	Pt	3.810	1.6	0.012	1.76-3.96	
	<i>Reducida</i>	Pt	2.750	10.7	0.006	3-16
Pt		3.830	1.4	0.012	1.76-3.96	

b)



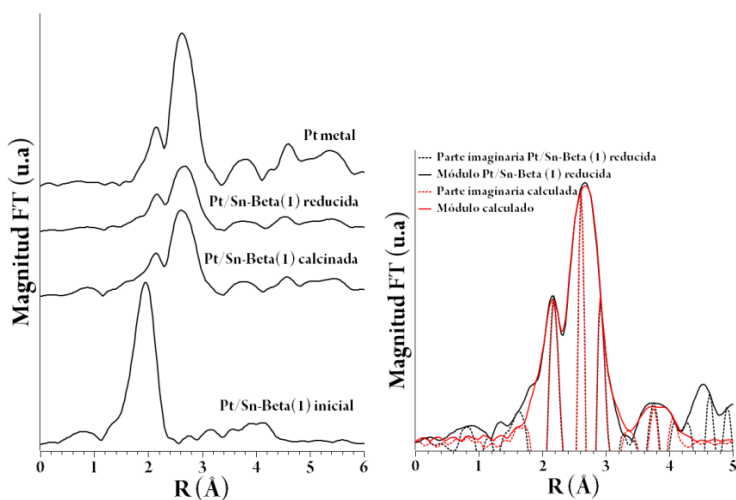
	Átomo	R (Å)	CN	DW	$K(k_{\min}-k_{\max})$ $R(R_{\min}-R_{\max})$	r (%)
<i>Inicial</i>	Cl	2.317	6.5	0.004	3-16 1.76-3	6.2
	Pt	2.736	9.1	0.003	3-16 1.76-3	6.4
<i>Calcinada</i>	Pt	-	-	-	3-16 1.76-3	6.4
	Pt	-	-	-	3-16 1.76-3	6.4

Figura 6.27. Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) medida en el borde de absorción  $L_3$  del Pt durante el proceso de activación (inicial- 25 °C , aire-, calcinada -500 °C, 21 % $O_2$ - y reducida- 350 °C, 10 % $H_2$ ). (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (dcha.) para los catalizadores a) Pt/Si-Beta y b) Pt/Al-Beta. La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. Donde:

r: distancia interatómica; CN: número de coordinación; DW: factor de desorden térmico y estático; K (mín.-máx.): señal EXAFS utilizada para aplicar FT; R (mín.-máx.): región de la FT utilizada para el ajuste.; r(%): error del ajuste.

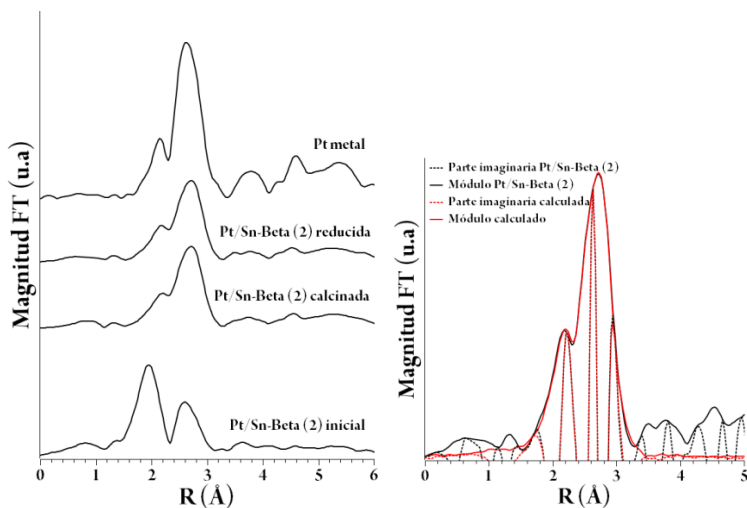
La región XANES de las muestras de Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2) durante la etapa de calcinación experimenta un comportamiento similar al observado en los catalizadores Pt/Al-Beta y Pt/Si-Beta, sugiriendo que tiene lugar la reducción del Pt al estado metálico, aunque con ligeras diferencias en la forma del espectro alcanzado (menor intensidad y mayor anchura de la línea blanca) y una diferente frecuencia de las oscilaciones de la región EXAFS que difiere del Pt metal incluso tras completar el proceso de activación de estos catalizadores a elevada temperatura.

a)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	$K(k_{\min}-k_{\max})$ $R(R_{\min}-R_{\max})$	r (%)
<i>Inicial</i>	Cl	2.310	5.5	0.004	3-16 1.76-3	3.7
	Sn	2.636	0.4	0.005		
<i>Calcinada</i>	Pt	2.750	9	0.007	3-16 1.76-3.96	7.8
	Pt	3.895	3.4	0.007		
<i>Reducida</i>	Sn	2.739	1	0.009		
	Pt	2.758	7	0.006	3-16 1.76-3.96	5.4
	Pt	3.900	2.7	0.008		

b)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	K(k <sub>mín</sub> -k <sub>máx</sub> ) R(R <sub>mín</sub> -R <sub>máx</sub> )	r (%)
<i>Inicial</i>	Cl	2.311	3.2	0.004	3-16	5
	Pt	2.768	4.0	0.005	1.76-3	
<i>Calcinada</i>	Sn	2.779	2.3	0.007	3-16	2.6
	Pt	2.811	8.0	0.009	1.76-3	
<i>Reducida</i>	Sn	2.778	2.3	0.006	3-16	2.6
	Pt	2.808	8.0	0.010	1.76-3	

Figura 6.28. Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \chi$ FT) medida en el borde de absorción  $L_3$  del Pt durante el proceso de activación (inicial- 25 °C, aire-, calcinada -500 °C, 21 %O<sub>2</sub>- y reducida- 350 °C, 10 %H<sub>2</sub>-) (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (dcha.) para los catalizadores a)Pt/Sn-Beta (1) y b)Pt/Sn-Beta (2). La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. Donde:

r: distancia interatómica; CN: número de coordinación; DW: factor de desorden térmico y estático; K (mín.-máx.): señal EXAFS utilizada para aplicar FT; R (mín.-máx.): región de la FT utilizada para el ajuste.; r (%): error del ajuste.

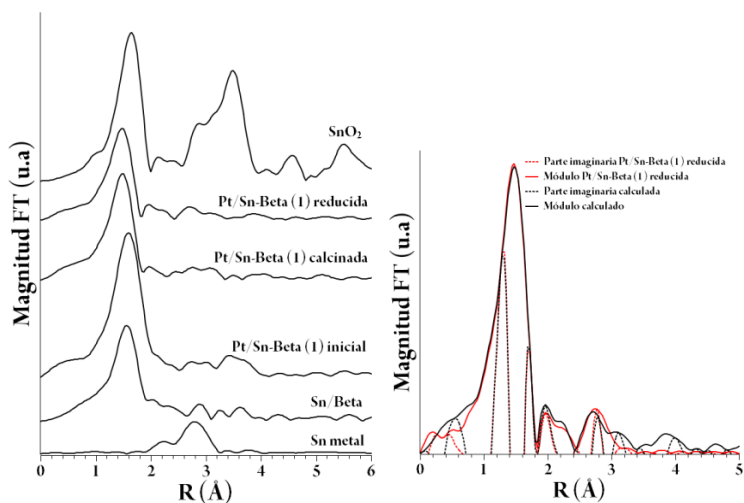
Los resultados de los análisis EXAFS de la *figura 6.28* indican que durante la etapa de calcinación se produce la reducción del platino acompañada de la reorganización de los átomos formando partículas metálicas de pequeño tamaño como indica el bajo número de coordinación de átomos de Pt obtenidos. Asumiendo un entorno compuesto exclusivamente de átomos de Pt, no se obtienen buenos ajustes de la señal EXAFS, razón por la que se ha incluido la presencia de los átomos de Sn en el cálculo. Al incluir éstos, mejora significativamente el ajuste tanto del módulo como de la parte imaginaria de la FT de la señal EXAFS, demostrado por el bajo error del modelo, que es el valor  $r$  (%) dado en la derecha de las tablas.

El análisis de los espectros EXAFS de los catalizadores reducidos de Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2), muestra que la distancia Pt-Sn es bastante próxima, especialmente el catalizador con menor contenido en Sn, a la encontrada en bibliografía para aleaciones Pt-Sn [79] con una  $R_{Pt-Sn}=2.73$  Å. El valor obtenido para el número de átomos de Sn varía con el contenido de este metal en la muestra, alcanzando las relaciones atómicas Pt:Sn de 7:1 y 8:2 para Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2), respectivamente. En el caso de la muestra Pt/Sn-Beta (2) está relación ya se alcanza durante la etapa de calcinación, no viéndose afectada durante la reducción del material. Sin embargo, la presencia de Sn en el entorno de coordinación del catalizador Pt/Sn-Beta (1) sólo puede ser confirmada en las muestras reducidas, no pudiendo asegurarse la existencia de dicha aleación tras la etapa de calcinación. Este resultado podría no describir con precisión el sistema Pt-Sn en este catalizador ya que el espectro está dominado por el bajo número de coordinación (CN), lo que se asocia con un tamaño muy pequeño de nanopartícula metálica y produce un elevado error en el ajuste.

Adicionalmente, las variaciones estructurales y electrónicas experimentadas por los centros Sn presentes en los catalizadores Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2) durante el proceso de activación de los

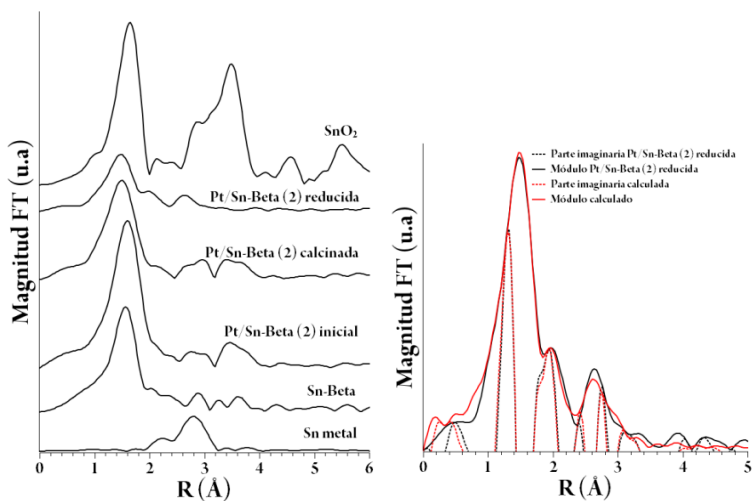
materiales han sido también estudiadas en el borde de absorción K del Sn. Todos los resultados obtenidos se resumen en la figura 6.29.

a)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	$\frac{K(k_{\min}-k_{\max})}{R(R_{\min}-R_{\max})}$	r (%)
<i>Inicial</i>	O	2.066	7.0	0.007	2.8-15 1.8-3.9	6.2
	Sn	3.248	1.1()	0.004		
	Sn	3.727	1.5	0.004		
<i>Calcinada</i>	O	1.936	4	0.005	2.8-15 1.8-3.5	5
	Sn	3.148	0.8	0.010		
	Si	3.274	1	0.005		
<i>Reducida</i>	O	1.918	3	0.003	2.8-15 1.8-3.5	5.6
	Pt	2.753	1	0.007		
	Si	3.183	0.8	0.010		

b)



	Átomo	R (Å)	CN	DW	$\frac{K(k_{\min}-k_{\max})}{R(R_{\min}-R_{\max})}$	r (%)
<i>Inicial</i>	O	2.064	6.5	0.006		
	Sn	3.230	0.8	0.005	2.8-15	7.5
	Si	3.345	0.8	0.007	1.8-3.9	
	Sn	3.737	1.5	0.004		
<i>Calcinada</i>	O	1.999	5.5	0.010		
	Sn	3.279	0.7	0.005	2.8-15	6.8
	Si	3.274	0.8	0.005	1.8-3.9	
	Sn	3.715	1.5	0.005		
<i>Reducida</i>	O	1.975	2.3	0.005		
	O	2.188	0.8	0.005	2.8-15	6.9
	Pt	2.751	0.8	0.005	1.8-3.2	

Figura 6.29. Evolución de la FT de la señal EXAFS ( $k^2 \chi$ FT) medida en el borde de absorción K del Sn durante el proceso de activación (inicial-25 °C, aire, calcinada-500 °C, 21 %O<sub>2</sub>-y reducida-350 °C, 10 %H<sub>2</sub>) (izq.) y ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (dcha.) para los catalizadores a)Pt/Sn-Beta (1) y b)Pt/Sn-Beta (2). La tabla muestra los valores de los parámetros EXAFS obtenidos de los diferentes ajustes. (r: distancia interatómica; CN: número de coordinación; DW: factor de desorden térmico y estático; K (mín.-máx.): señal EXAFS usada en FT; R(mín.-máx.): región FT usada para el ajuste; r(%): error del ajuste.

Los catalizadores Pt/Sn-Beta antes de la activación presentan átomos de oxígenos como primeros vecinos a una distancia Sn-O (2.06 Å) más larga que la observada en Sn-Beta ( $R_{\text{Sn-O}}=1.93$  Å) como ocurría en el catalizador Pd/Sn-Beta. De nuevo esta situación se asigna a que el catalizador posiblemente se encuentra hidratado, ya que al aumentar la temperatura en la etapa posterior de calcinación tanto la distancia como el número de coordinación de átomos de oxígeno alrededor del Sn disminuyen, lo que podría ser indicativo de la deshidratación del material. Sin embargo, no es posible descartar la presencia de una fase oxídica en el material de la simple ausencia de la estructura a  $R > 3$  Å característica de la referencia de SnO<sub>2</sub> (*figura 29a y b*) que de existir, sería en una pequeña proporción respecto al Sn total o con un tamaño de partícula muy pequeño.

No se observan grandes cambios relevantes en la forma de la FT de la señal EXAFS en el borde de absorción K del Sn (29120 eV) después de la etapa de calcinación. La intensidad y posición del pico dominante de la FT varía ligeramente y su ajuste da valores mucho más próximos a la referencia Sn-Beta (CN=4 y  $R_{\text{Sn-O}}=1.93$ ). Estos resultados son consistentes con la deshidratación del material de partida, dando lugar a distancias Sn-O y números de coordinación muy similares a la referencia Sn-Beta deshidratada. La estructura de la FT a  $R > 2$  Å está integrada por átomos de Si del soporte y otros átomos de Sn a una distancia relativamente corta, lo que sugiere la posibilidad de que exista una pequeña fracción de algún tipo de fase oxídica extrarred como han descrito otros autores [94]. Durante la etapa de reducción, la intensidad del pico principal de la FT de la señal EXAFS disminuye y experimenta un ensanchamiento y la estructura a  $R > 2$  Å (sin corrección de fase) se modifica, especialmente en la muestra Pt/Sn-Beta (2) con mayor contenido en Sn. El ajuste de la FT de la señal EXAFS en el borde K del Sn de la muestra reducida incluye además de los átomos de oxígeno, la presencia de platino en el entorno local del Sn a una distancia corta y próxima a la observada en aleaciones PtSn [79]. Se ha obtenido un



número de coordinación muy pequeño independientemente de la relación molar Pt:Sn utilizada durante la preparación del catalizador, lo que indica que sólo una pequeña proporción de átomos de estaño se alean con el platino durante el proceso de activación del catalizador.

### CÁLCULO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA METÁLICA

Los resultados de los análisis EXAFS además pueden aportar información cuantitativa y cualitativa del tamaño y forma de las partículas metálicas generadas [100-102]. Así, se ha calculado el tamaño medio de las partículas metálicas formadas durante el proceso de activación utilizando el valor de la primera esfera de coordinación de estas partículas metálicas junto con la ecuación de correlación  $N_{M-M} \cdot d_{particula}$  utilizado en trabajos como los de Frenkel *et al.* [100] y Jentys *et al.* [91].

**Tabla 6.6. Cálculo teórico del tamaño de partícula utilizando los valores de la primera esfera de coordinación de Pd y Pt obtenidos del análisis EXAFS siguiendo las metodología descritas en [91, 100]. El diámetro presentado en la tabla recoge el intervalo más amplio obtenido de los cálculos numéricos y gráficos suponiendo partículas hemiesféricas en forma de cuboctaedros.**

Catalizador	Diámetro de partícula EXAFS (nm)	Diámetro partícula TEM (nm)
Pd/Si-Beta	3-5 nm	2-3
Pd/Al-Beta	4-6 nm	6-8
Pd/Sn-Beta	1-1.4 nm	2-4
Pt/Si-Beta	3-6 nm	5-6
Pt/Al-Beta	2-3 nm	4-5
Pt/Sn-Beta (1)	1-1.8 nm	4-5
Pt/Sn-Beta (2)	1.6-3.4 nm	2-4

Los tamaños de partícula obtenidos de esta aproximación (*tabla 6.6*) muestran generalmente valores en todos los casos ligeramente inferiores a los obtenidos por TEM. Sin embargo, ambas técnicas coinciden en el orden de tamaño de partícula metálica en función del soporte utilizado y que es Pd/Al-Beta > Pd/Si-Beta > Pd/Sn-Beta y Pt/Si-Beta > Pt/Al-Beta > Pt/Sn-Beta. Las diferencias observadas entre los tamaños obtenidos mediante XAS y TEM es un hecho frecuentemente observado y explicado por las diferentes limitaciones de las técnicas[103] que refuerza aún más la necesaria complementariedad de las técnicas para una adecuada caracterización de los materiales catalíticos.

## 6.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La naturaleza de los centros de Pt y Pd soportados sobre zeolita Beta (Si, Al y Sn-Beta) ha sido estudiado mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) en los diferentes bordes de absorción (K Pd, K Sn y L<sub>3</sub> Pt) aportando información sobre el estado electrónico y estructural del metal en cada una de las etapas del proceso de activación.

Ambos metales han sido incorporados a las zeolitas partiendo de distintos precursores y por tanto es de esperar que presenten diferentes especies promotoras de metal noble. Los materiales de partida muestran que el paladio se encuentra en forma oxidada Pd(II) y tetraédricamente coordinado a átomos de oxígeno además de altamente disperso en el material dada la ausencia de picos analizables en la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS. Sin embargo, en el entorno local de los centros de platino de las muestras iniciales no existen oxígenos tal y como sugiere el ajuste de los datos experimentales obtenido con este tipo de contribución. Todos los espectros XAS de las muestras presentan una oscilación característica tras la línea blanca del borde de absorción L<sub>3</sub> del Pt observada en compuestos de platino que contienen cloro [11, 98, 104-106] y tras realizar el ajuste del primer pico de la FT de la señal EXAFS, se ha comprobado que el precursor H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> no se ha descompuesto tras la

etapa de secado de los materiales. Diversos estudios han descrito la elevada estabilidad de las unidades  $\text{PtCl}_6$  cuando se incorporan en soportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [107, 108]. La distancia Pt-Cl coincide con la indicada en la literatura para este compuesto, en el que el platino se encuentra como Pt(IV) hexacoordinado a átomos de cloro a una distancia de 2.31 Å [80]. Sin embargo, otros compuestos con centros Pt(II) como son  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  y  $\text{PtCl}_2$  presentan distancias Pt-Cl en el rango 2.305-2.32 Å [12, 109] muy próximas a la observada experimentalmente. La diferencia observada en la intensidad de la línea blanca aporta información acerca del estado electrónico de los centros Pt y podría indicar distintos estados de oxidación de partida en función del soporte utilizado. Así la intensidad de línea blanca de la muestra Pt/Si-Beta y Pt/Sn-Beta (1.9:1) coinciden con la referencia Pt(acac)<sub>2</sub>; sin embargo el número de coordinación obtenido y la certeza de la presencia de especies que contienen enlaces Pt-Cl sugiere que el Pt se encuentra formando, al menos parcialmente, especies  $\text{PtCl}_6^{2-}$  altamente dispersas sobre la zeolita, confirmando que el precursor metálico no se descompone durante el proceso de secado. Por tanto, estas variaciones de intensidad de la línea blanca se podrían atribuir a otros factores como un diferente tamaño de partícula [101] o a una fuerte interacción del metal con los centros de la superficie del soporte utilizado [108, 110, 111].

La descomposición del compuesto clorado de Pt y la formación de las partículas metálicas ocurren a temperaturas inferiores a 500 °C y depende del soporte utilizado. A 350 °C coexisten especies Pt oxidado/Pt reducido de forma similar a lo que ocurre sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [108]. En el caso del catalizador Pt/Sn-Beta (1.9:2) con una intensidad de línea blanca intermedia entre la referencia de Pt metal y Pt(acac)<sub>2</sub>, se ha comprobado la coexistencia del precursor  $\text{PtCl}_6^{2-}$  con una proporción de Pt metálico. No se encuentra una explicación aparente a este hecho, aunque puede atribuirse a que la presencia de un mayor contenido de Sn en el material favorece la ruptura del enlace Pt-Cl.

Durante el proceso de activación, el Pd y el Pt presentes en las muestras se reducen completamente hasta alcanzar el estado de oxidación del metal y el tipo y número de átomos vecinos del metal, así como las distancias interatómicas se modifican hasta alcanzar valores similares a los del estado metálico. Las muestras que no contienen Sn en el soporte, forman partículas metálicas de un tamaño relativamente pequeño experimentando una contracción de los enlaces metal-metal, debiendo de existir por tanto, una estrecha relación entre número de coordinación, tamaño de partícula y distancia intermetálica. Esta contracción ha sido previamente descrita para nanopartículas menores de 10 nm de diversos metales entre los que se encuentra el Pd y Pt [112, 113], observándose para este último una contracción de hasta 0.13 Å en partículas menores de 2 nm respecto del metal [101]. Sin embargo, los catalizadores de Pt y Pd soportados sobre Sn-Beta no siguen esta tendencia general y aún obteniendo números de coordinación bajos exhiben distancias intermetálicas cercanas a las observadas para los metales.

Por medio de la técnica TEM-EDX se han identificado partículas metálicas esféricas con una distribución estrecha de su tamaño en el seno de la zeolita y un mayor tamaño de las nanopartículas de Pd respecto de Pt. Algunos autores han apuntado que el método de incorporación del metal, así como la naturaleza del precursor y el soporte utilizado juegan un papel crucial en la estabilidad del metal generado durante la etapa de reducción y en sus propiedades catalíticas [108]. De esta forma, las unidades  $\text{PtCl}_6$  iniciales son más estables y menos reducibles que las unidades  $\text{PdO}_4$ , obteniéndose tamaños de partícula ligeramente inferiores para un mismo porcentaje de metal incorporado y soporte. La presencia de una pequeña cantidad de Sn en las partículas metálicas de Pd y Pt, con la mayoría de estos átomos en estado reducido, ha sido confirmado mediante la técnica EDX de microanálisis acoplada a TEM. Concepción *et al.* han identificado la presencia de centros  $\text{Pt}^0\text{-Sn}^{4+}$  en el catalizador Pt/Sn-Beta utilizando la técnica XPS, responsables de la activación del grupo carbonilo y de la mejora de la actividad catalítica en reacciones de

hidrogenación del enlace C=O [44]. Los resultados de esta tesis son coincidentes con este estudio pero considerando que la técnica XAS es una técnica promedio de todos los centros del metal existentes en la muestra.

El ajuste de los picos de la FT de la señal EXAFS de las muestras de Pd/Sn-Beta, Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2) ha demostrado de forma inequívoca la presencia de una proporción de átomos de Sn en el entorno cercano de coordinación de los centros Pt y Pd en estado completamente reducido confirmándose que ambos metales se alean con Sn en la nanopartícula. Además, en el caso de las muestras Pt/Sn-Beta (1) y Pt/Sn-Beta (2) que han sido medidas en el borde  $L_3$  que es muy sensible a cambios electrónicos, las ligeras variaciones experimentadas en la intensidad y forma de la línea blanca y los espectros respecto del Pt metal podrían ser otro indicativo de la presencia de algún tipo de aleación [114].

En función de la relación molar Metal:estaño (M:Sn) del catalizador se obtienen diferentes relaciones atómicas en la aleación. Así la relación molar M:Sn=1 presenta una relación atómica de aleación M:Sn de 7:1 en la nanopartícula metálica, independientemente de la naturaleza del metal utilizado. Al disminuir esta relación molar a 0.5, se obtiene una relación atómica de aleación 4:1.

Por otro lado, los espectros XAS en el borde de absorción K del Sn no evidencian la presencia de especies de Sn(0) en las muestras estudiadas, lo que sugiere que la mayor parte del metal se encuentra en su forma oxidada Sn(IV) en coordinación tetraédrica, ocupando muy probablemente posiciones de red en la zeolita Beta como se había indicado anteriormente en la literatura [47, 94] en consonancia con la alta relación M:Sn observada en los bordes de absorción K del Pd y  $L_3$  del Pt. Aún así y dado que una de las limitaciones de esta técnica promedio es la sensibilidad para detectar cambios cuando sólo afectan a un pequeño porcentaje de los átomos de estudio (aproximadamente 10 %) unido a la precisión ligada a los números de coordinación (10-20 %), no es posible

descartar la presencia de una pequeña proporción del metal en su forma reducida Sn(0) aleado con el Pt o Pd.

Se han seleccionado dos reacciones de hidrogenación selectiva para estudiar la actividad y quimioselectividad de los catalizadores Pd/Sn-Beta y Pt/Sn-Beta en este tipo de reacciones de reducción de compuestos orgánicos en fase líquida. Se ha estudiado la selectividad en la reducción competitiva entre los enlaces C=C y C=O en la hidrogenación selectiva de cinamaldehído y entre los enlaces C=C y del C=N en la reacción de aminación reductiva de ciclohexanona con piperidina [74, 75].

La actividad en la hidrogenación del cinamaldehído y la selectividad hacia el aldehído saturado (HCAL) son mayores en los catalizadores de Pd que en los catalizadores de Pt. Las selectividades de los catalizadores de Pd alcanzan valores superiores al 80% (con excepción del Pd/Al- Beta que obtiene un 58 %) a un 100% de conversión y no se ve prácticamente influenciada por la presencia de Sn en el soporte. Esto es principalmente debido a una baja capacidad de coordinación del grupo C=O del cinamaldehído por el metal en el catalizador y una mejor coordinación del enlace C=C [18], estando este último camino de reacción favorecido termodinámicamente, como ya se indicó en la introducción del capítulo. Este fenómeno se observa cuando la repulsión electrónica entre la superficie catalítica y la molécula de reactivo es pequeña lo que está estrechamente relacionado con la naturaleza y el tipo de superficie expuesta del metal [26].

Sin embargo, la reactividad del C=C sobre los catalizadores de Pt no supera el 75 % y se modifica por la presencia de Al y Sn en el soporte. Esta diferente actividad y selectividad puede atribuirse a la presencia de acidez tipo Lewis en estos catalizadores que favorece la coordinación del reactivo a través del enlace del grupo carbonilo C=O en vez del doble enlace C=C. Este comportamiento es más claro en la zeolita Sn-Beta debido probablemente a una mayor interacción entre el Sn y el grupo carbonilo, algo que ya ha sido estudiado y demostrado en diversas

reacciones que involucran al grupo C=O sobre catalizadores Sn-Beta como son la hidrogenación del citral [44] y la reacción de reducción Meerwein-Ponndorf-Verley de cetonas [46] entre otras. Adicionalmente, el enriquecimiento de la superficie del Pt con electrones provenientes de su interacción con el soporte o por la presencia de un promotor en las partículas del metal podría favorecer la coordinación vía el enlace C=O (interacción  $\pi^*_{CO}$ ) frente a la coordinación con el doble enlace C=C (interacción  $\pi^*_{CC}$ ) [31], conduciendo de esta forma a la activación del grupo cetónico y dando lugar a la formación selectiva hacia el alcohol insaturado.

Los resultados catalíticos obtenidos de la hidrogenación de cinamaldehído evidencian que en los catalizadores Pd/Sn-Beta y Pt/Sn-Beta la presencia de Sn y su interacción con las especies activas de metal noble generadas durante la activación de los catalizadores juegan un papel importante y diferenciador en la actividad catalítica de los materiales. Cuando existe una fuerte interacción entre el metal (Pd o Pt) y el promotor (en este caso el Sn) con la consiguiente formación de especies intermetálicas, se modifican las propiedades electrónicas de la partícula del metal que conduce a una adsorción selectiva del aldehído a través del grupo carbonilo y su consiguiente activación, resultando en una elevada selectividad hacia el alcohol preservando el doble enlace. Esto ya ha sido demostrado previamente en la hidrogenación del citral sobre partículas de Pt-Sn en zeolita Beta [44] y coincide con los resultados obtenidos en este trabajo para los catalizadores Pt/Sn-Beta (1) y (2). Sin embargo, la naturaleza de las interacciones Pd-Sn y Pt-Sn presentes en estos materiales y activas para la reacción de hidrogenación selectiva debe de ser estudiada utilizando otras técnicas que permitan justificar las diferencias observadas en las actividades catalíticas.

## 6.6. CONCLUSIONES

La zeolita Sn-Beta (1 y 2 %Sn p/p) intercambiada con Pd y Pt (1.9 %M p/p) ha sido estudiada en las reacciones de hidrogenación selectiva de cinamaldehído y la aminación reductiva de ciclohexanona obteniendo valores de actividad y selectividad elevados hacia los productos deseados, en comparación con los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre Al-Beta y Si-Beta.

Las especies activas presentes en estos materiales generadas durante el proceso de activación han sido caracterizadas mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) en condiciones *in situ*, y otras técnicas *ex situ* complementarias como microscopía electrónica y difracción de rayos X. Estos resultados han permitido comprender mejor el comportamiento estructural y electrónico de los catalizadores.

Las principales conclusiones obtenidas del estudio se resumen a continuación.

- i. La estructura de la zeolita Beta (Al, Si, Sn) se mantiene intacta durante la incorporación del metal (Pd, Pt) tal y como indican los difractogramas de rayos X y las propiedades texturales de los catalizadores.
- ii. Los centros en los catalizadores de Pd se encuentran inicialmente en estado oxidado y mayoritariamente como Pd(II), en un entorno local próximo al octaédrico compuesto exclusivamente de átomos de oxígeno. No se observa estructura alrededor de los átomos de Pd más allá de 3 Å, indicando que los átomos del metal están altamente dispersos sobre la zeolita. Se descarta además la presencia de especies del tipo óxido de paladio (II) ya que las distancias Pd-O observadas no se ajustan a los valores bibliográficos descritos para este compuesto.
- iii. Los catalizadores de Pt presentan inicialmente unidades  $\text{PtCl}_6$  altamente dispersas procedentes del precursor  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , donde el



metal se encuentra como Pt(IV) en geometría octaédrica coordinado por 6 átomos de Cl. La muestra Pt/Sn-Beta (1.9:2) presenta un entorno octaédrico mixto compuesto de átomos de cloro y platino como consecuencia de una reducción parcial del metal. La eliminación total del cloro se produce durante la etapa de calcinación a 500 °C en aire.

- iv. Durante el proceso de calcinación a 500 °C en aire, la mayoría de los centros de Pd y Pt se reducen a Pd(0) y Pt(0). El entorno de coordinación del metal en las zeolitas que no contienen Sn en el soporte, está compuesto exclusivamente de átomos de metal y presenta distancias M-M más cortas y números de coordinación más bajos que los modelos de metal, indicando la presencia de partículas metálicas de un tamaño nanométrico que ha sido verificado por TEM. Durante la etapa de reducción, las nanopartículas metálicas de Pd experimentan un ligero aumento de tamaño mientras que las de Pt no se ven modificadas.
- v. Los catalizadores Pd/Sn-Beta y Pt/Sn-Beta al finalizar el proceso de activación presentan entornos de coordinación mixtos, compuestos por átomos de M (Pt o Pd) y Sn en su primera esfera de coordinación. La relación atómica M/Sn para los catalizadores Pd/Sn-Beta y Pt/Sn-Beta(1) ha sido calculada en 7:1 mientras que el catalizador Pt/Sn Beta(2) muestra una relación atómica M/Sn de 4:1. Por tanto, la relación atómica de aleación M:Sn obtenida en las nanopartículas disminuye a medida que lo hace la relación M:Sn del sólido.
- vi. Estos tres catalizadores de Pd y Pt soportados sobre Sn-Beta han sido estudiados en el borde de absorción K del Sn. Se ha observado que la mayoría del Sn se mantiene como Sn(IV) en coordinación tetraédrica y probablemente en posiciones de red. Además, en las muestras de Pt se ha verificado la existencia de una pequeña proporción de Sn presente en la aleación Pt-Sn por la presencia de átomos de Pt en el entorno cercano.

- vii. Se han calculado los tamaños de partículas metálicas generadas durante el proceso de activación a partir de los valores obtenidos del ajuste EXAFS de la primera esfera de coordinación. Teniendo en cuenta la primera esfera de coordinación y comparándolas con los resultados de microscopía, se observa que el tamaño de las partículas metálicas en Pt/Sn-Beta(1) y (2) está comprendido entre 4-5 y 2-4 Å, respectivamente, mientras que el catalizador Pd/Sn-Beta presenta nanopartículas ligeramente menores, entre 2-4 Å, que son las más pequeñas detectadas en todo el grupo de catalizadores estudiado.

## 6.7. BIBLIOGRAFÍA

1. H. Davy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1817, 107, 77-85.
2. E. Davy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1820, 110, 108-125.
3. P. Phillips. *Manufacture of Sulphuric Acid*, 1831.
4. K. Kaiser. 1910. GB Patent, 20325.
5. W. F. Furter. *Materials Applications*. Plenum Press, New York, 1982, 29-83.
6. W. R. Grove. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Sciences*, 1842, 21 (3), 417-420.
7. W. R. Grove. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Sciences*, 1839, 14 (3), 127-130-420.
8. M. V. Twigg. *Catalysis Today*, 2006, 117, 407-418.
9. M.J. Piccart, H. Lamb, J. B. Vermorken. *Annals of Oncology*, 2001, 12 (9), 1195-1203.
10. T. C. Johnstone, G.Y. Park, S. J. Lippard. *Anticancer Research*, 2014, 34 (1), 471-476.
11. T. I. Hyde, P. W. Ash, D. A. Boyd, G. Randslofer, K. Rothenbacher, G. Sankar. *Platinum metals Review*, 2011, 55 (4), 233-245.
12. T. I. Hyde, G. Sankar. *Solid state platinum speciation from X-ray absorption spectroscopic studies of fresh and road aged three way and diesel vehicle emission control catalysts en Platinum Metals in the Environment*, Springer, 2015.

13. M. V. Twigg. *Catalysis Today*, 2011, 163, 33-41.
14. H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe. *Journal of Catalysis*, 2003, 216, 433-442.
15. P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292, 1-49.
16. A. Leyva-Pérez, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (3), 614-635.
17. P. Rubio-Marques, A. Leyva-Perez, A. Corma. *Chemical Communications*, 2013, 49 (74), 8160-8162.
18. P. Gallezot, D. Richard. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 1998, 40 (1-2), 81-126.
19. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg. *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, properties and uses*. 4<sup>a</sup> ed. 1985, Weinheim: Wiley-VCH.
20. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 141. Wiley- VCH, 1988.
21. K. Weissmehl, H. J. Arpe. *Industrial Organic Chemistry*. 3<sup>a</sup> ed. 1997: Wiley-VCH.
22. C. Mohr, P. Claus. *Science Progress*, 2001, 84, 311-334.
23. A. Fukuoka, W. Kosugi, F. Morishita, M. Hirano, L. McCaffrey, W. Henderson. *Chemical Communications*, 1999, 6, 489-490.
24. F. Joo, J. Kovacs, A. Benyei, A. Katho. *Catalysis Today*, 1998, 42 (4), 441-448.
25. P. N. Rylander. *Catalytic hydrogenation in Organic Sintesis*. 1979: Academia Press New York.
26. F. Delbecq, P. Sautet. *Journal of catalysis*, 1995, 152 (2), 217-236.
27. A. Cabiac, T. Cacciaguerra, P. Trens, R. Durand, G. Delahay, A. Medevielle, B. Coq. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 340, 229-235.
28. A. J. Plomp, D.M. P. van Asten, A. M. J. van der Eerden, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin, K. P. de Jonga, J. H. Bitter. *Journal of Catalysis*, 2009, 263 (1), 146-154.
29. J. Hidalgo-Carrillo, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385 (1-2), 190-200.
30. S. Galvagno, C. Milone, A. Donate, G. Neri, R. Pietropaolo. *Catalysis Letters*, 1993, 18 (4), 349-355.
31. S. Galvagno, G. Capanelli, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo. *Journal of Molecular Catalysis*, 1991, 64, 237-246.

32. U. K. Singh, M. A. Vannice. *Journal of Catalysis*, 2001, 199 (1), 73-84.
33. M. A. Vannice, B. Sen. *Journal of Catalysis*, 1989, 115 (1), 65-78.
34. D. G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc, P. Gallezot. *Journal of Catalysis*, 1991, 131, 401-411.
35. Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti. *Journal of Catalysis*, 1986, 102 (1), 190-198.
36. D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot. *Catalysis Letters*, 1989, 3, 53-58.
37. S. Galvagno, A. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 1986, 23, 1729-1731.
38. S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, C. Capannelli. *Journal of Molecular Catalysis*, 1993, 78 (2), 227-236.
39. V. Ponc. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 149, 27-48.
40. K. Taniya, H. Jinno, M. Kishida, Y. Ichihashi, S. Nishiyama. *Journal of Catalysis*, 2012, 288, 84-91.
41. H. Aykac, S. Yilmaz. *Turkish journal of chemistry*, 2008, 32, 653-662.
42. I. M. J. Vilella, S. R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, O. A. Scelza. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281 (1-2), 247-258.
43. P. D. Zgolicz, V. I. Rodriguez, I. M. K. Vilella, S. R. de Miguel, O. A. Scelza. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 392, 208-217.
44. P. Concepción, J. J. Calvino, Y. Pérez, A. Corma, J. C. Hernandez-Garrido, M. Fajardo. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 2013, 15, 12048-12055.
45. P. Gallezot, B. Blanc, D. Barthomeuf, M. I. Pais da Silva. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84, 1433-1439.
46. A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia. *Journal of Catalysis*, 2003, 215, 294-304.
47. A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia. *Nature*, 2001, 412, 423-425.
48. J. Hájek, P. Kačer, V. Hulínský, L. Červený, D. Yu. Murzin. *Research on Chemical Intermediates*, 2006, 32 (9), 795-816.
49. B. Coq, F. Figueras, P. Geneste, C. Moreau, P. Moreau, M. G. Warawdekar. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1993, 78 (2), 211-226.
50. D. Richard, J. Ockelford, A. Giroir-Fendler, P. Gallezot. *Catalysis Letters*, 1989, 3 (1), 53-58.

51. L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, R. Zaroni. *Journal of Catalysis*, 1999, 182 (1), 186-198.
52. B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, M.G. Warawdekar. *Journal of Molecular Catalysis*, 1993, 85 (2), 215-228.
53. R. Hubaut, J. P. Bonnelle, M. Daage. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989, 55, 170-183.
54. P. Gallezot, A. Giroir-Fendler, D. Richard. *Catalysis Letters*, 1990, 5 (2), 169-174.
55. P. Claus. *Topics in Catalysis*, 1998, 5 (1-4), 51-62.
56. L. Mercadante, G. Neri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 105 (3), 93-101.
57. T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Poncec. *Journal of Catalysis*, 1995, 151 (2), 431-438.
58. J. Qiu, Z. Hong, N. Xiu, H. Han, H. Liang, C. Li. *Catalysis Letters*, 2006, 88, 269-275.
59. G. Cordier, Y. Colleuille, P. Fouilloux. *Catalyse par les Metaux*. Editions du CNRS ed. 1984, Paris.
60. G. R. Bertolini, C. I. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Ferraris. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 366, 109-115.
61. Y. J. Zhu, F. Zaera. *Catalysis Science and Technology*, 2014, 4, 955-962.
62. T. Mitsudome, K. Kaneda. *Green Chemistry*, 2013, 15, 2636-2654.
63. Z. Guo, C. Xiao, R. V. Maligal-Ganesh, L. Zhou, T. W. Goh, X. Li, W. Huang. *American Chemical Society*, 2014, 4, 1340-1348.
64. A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61 (11), 3849-3862.
65. V. I. Tararov, R. Kadyrov, T. H. Riermeier, A. Börner. *Chemical Communications*, 2000, 19, 1867-1868.
66. W. S. Emerson, C. A. Uraneck. *Journal of American Chemical Society*, 1941, 63, 749-751.
67. H. E. Johnson, D. G. Crosby. *Journal of Organic Chemistry*, 1962, 27, 2205.
68. M. V. Klyuev, M. L. Khidekel. *Russian Chemical Reviews*, 1980, 49, 14.
69. A. Roe, J. A. J. Montgomery. *American Chemical Society*, 1953, 75, 910-912.
70. P. N. Rylander. *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*. 1967: Academia Press New York.

71. M. Niwa, N. Katada. *Catalysis Surveys from Japan*, 1997, 1, 215-226.
72. J. Becker, J. P.M. Niederer, M. Keller, W. F. Hölderich. *Applied Catalysis A: General* 2000, 197, 229-238.
73. S. R. Kirumakki, M. Papadaki, K. V. R. Chary, N. Nagaraju. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 321 (1-2), 15-21.
74. M. E. Domine, M. C. Hernández-Soto, M. T. Navarro, Y. Pérez. *Catalysis Today*, 2011, 172 (1), 13-20.
75. M. E. Domine, M. C. Hernández-Soto, Y. Pérez. *Catalysis Today*, 2011, 159, 2-11.
76. A. Corma, M. E. Domine, L. Nemeth, S. Valencia. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124, 3194-3195.
77. J. Waser, H. A. Levy, S. W. Peterson. *Acta Crystallographica*, 1953, 6, 661-663.
78. W. P. Davey. *Physical Review*, 1925, 25, 753-761.
79. R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, 1963, 1, 85- 237.
80. Y. Verde-Gomez, G. Alonso-Nunez, F. Cervantes, A. Keer. *Materials Letters*, 2003, 57 (30), 4667-4672.
81. O. Muller, R. Roy. *Journal of the Less-Common Metals*, 1968, 16, 129-146.
82. *Acta Crystallographica B*, 1968, 1982, 24, 38.
83. G. Blasse, M. A. Hamstra, D. J. W. Ijdo, J. R. Plaisier. *Materials Research Bulletin*, 1995, 30, 967-973.
84. B. Ravel. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8, 314-316.
85. J.J. Rehr, J. Mustre de Leon, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. *Journal of American Chemical Society*, 1991, 113 (14), 5135-5140.
86. M. Tromp, J. Moulin, G. Reid, J. Evans. *Cr K-edge XANES spectroscopy: ligand and oxidation state dependence - what is oxidation state?*, en *X-Ray Absorption Fine Structure XAFS-13*. 2006.
87. M. Fernández-García. *Catalysis Review. Science and Engineering*, 2002, 44 (1), 59-121.
88. S. D. Kirik, S. F. Mulagaleev, A. I. Blokhin. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, 2004, 60 (9), m449-m450.
89. J-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, A. Baiker. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 2003, 5, 1481-1488.

90. H. Morawiec, D. Stróz. *Applied Crystallography*, en *Proceedings of the XVIII Conference*. 2000. Wisla, Poland: World Scientific.
91. A. Jentys. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 1999, 1, 4059-4063.
92. J. R. Guadagno, M. J. Pool. *Journal of Physical Chemistry*, 1968, 72 (7), 2535-2538.
93. A. A. Bolzan, C.Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard. *Acta Crystallographica*, 1997, B53, 373-380.
94. S. R. Bare, F. S. Modica, S. D. Kelly, S. Valencia, W. Sinkler, A. Corma, L. T. Nemeth. *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127 (37), 12924-12932.
95. E. M. C. Alayon, J. Singh, M. Nachtegaal, M. Harfouche, J. A. van Bokhoven. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 190, 012152.
96. M. Womes, J. Lynch, D. Bazin, F. Le Peltier, S. Morin, B. Didillon. *Catalysis Letters*, 2003, 85 (1-2), 25-31.
97. E. M. C. Alayon, J. Singh, M. Nachtegaal, M. Harfouche, J. A. van Bokhoven. *Journal of Catalysis*, 2009, 263 (2), 228-238.
98. A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, S.. R. Bare. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8 (2), 578-580.
99. A. I. Frenkel. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 8163-8178.
100. A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105 (51), 12689-12703.
101. Y. Lei, J. Jelic, R. Meyer, L. C. Nitsche, J. Miller. *Topics in Catalysis*, 2011, 54, 334-348.
102. D. Glasner, A. I. Frenkel. *Geometrical characteristics of regular polyhedra: application to EXAFS studies of nanoclusters*, en *X Ray Absorption Fine Structure- XAFS13*. 2006. Stanford, California USA: American Institute of Physics.
103. G. Agostini, A. Piovano, L. Bertinetti, R. Pellegrini, G. Leofanti, E. Groppo, C. Lamberti. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 4085-4094.
104. A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, S. R. Bare. *Chemical Physics Letters*, 2000, 316 (5-6), 495-500.
105. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 1998, 58 (12), 7565-7576.
106. X. Chen, W. Chu, L. Wang, Z. Wu. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 920 (1-3), 40-44.

107. P. Lagarde, T. Murata, G. Vlaic, E. Freund, H. Dexpert, J. P. Bournonville. *Journal of Catalysis*, 1983, 84, 333-343.
108. B. Shelimov, J-F. Lambert, M. Che, B. Didillon. *Journal of Catalysis*, 1999, 185, 462-478.
109. L. A. Bengtsson, A. Oskarsson. *Acta Chemica Scandinava*, 1992, 46, 707-711.
110. J. Berdala, E. Freund, J. P. Lynch. *J. Physique*, 1986, 47 (C8-1), 269-272.
111. M. K. Oudenhuijzen. *Support Effects in Heterogeneous Catalysis*, 2002. Department of Inorganic Chemistry, -Utrecht, the Netherlands.
112. M. Vaarkamp, J. T. Miller, F. S. Modica, D. C. Koningsberger. *Journal of Catalysis*, 1996, 163 (2), 294-305.
113. S. A. Nepijko, M. Klimenkov, M. Adelt, H. Kuhlenbeck, R. Schloegl, H. J. Freund. *Langmuir*, 1999, 15 (16), 5309-5313.
114. N. Schweitzer, H. Xin, E. Nikolla, J. T. Miller, S. Linic. *Topics in Catalysis*, 2010, 53 (5), 348-356.



## **Capítulo 7**

# **Zeolitas Ag-LTA**



## 7.1. INTRODUCCIÓN

### 7.1.1. BREVE HISTORIA DE LA PLATA

La plata es un metal de transición que con el número atómico 47 se sitúa en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos, presentando una configuración electrónica estable  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ . Su símbolo es Ag, abreviatura del latín argentum cuyo significado es “blanco o brillante”, que describe fielmente el aspecto de la plata en su estado puro. Entre algunas de sus características principales encontramos que es un metal blando (ligeramente más resistente que el oro), dúctil, maleable, con alta resistencia térmica y excelente reflector de la luz y en su estado puro presenta la mayor conductividad eléctrica y térmica y la menor resistencia observada entre los metales [1, 2]. Es un elemento muy escaso en la naturaleza, y forma parte de distintos minerales; en menas de argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), pirargirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) y estefanita ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ) o como plata libre [3, 4]. La obtención de plata por extracción minera supone únicamente un 30 % del total de la producción del metal y las principales áreas mineras son México, Perú, Bolivia y Australia. Sin embargo, la mayor parte de la plata se obtiene como subproducto del tratamiento o refinado de otros metales como el cobre, zinc, plomo y oro. La demanda mundial de este metal supone unas 33 Mt/año [5].

Tradicionalmente sirvió para la elaboración de armas de guerra y luego se empleó en la manufactura de utensilios y ornamentos, extendiendo su uso al comercio al acuñarse las primeras monedas de plata, llegando a constituir la base del sistema monetario de numerosos países. Sin embargo, no es hasta finales del siglo XX cuando se empiezan a plantear otros usos de la plata además del meramente económico u ornamental, aprovechando las excelentes propiedades físicas y químicas de este metal noble.

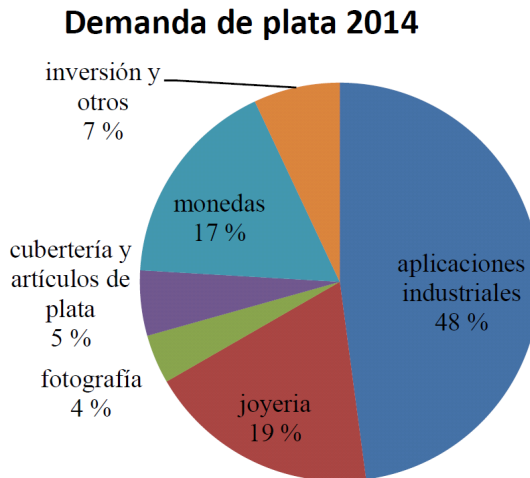
Durante los dos últimos siglos el desarrollo tecnológico ha permitido la aplicación de la plata en diversos campos [1, 6] como son:

- **Electrónica y electricidad.** Contactos de generadores eléctricos, de circuitos integrados, elementos del hardware del ordenador (ej. teclados de ordenador) con elevada conductividad eléctrica y térmica así como resistencia.
- **Aleaciones para soldadura.** Plata-zinc y plata-cadmio de alta capacidad.
- **Medicina.** Recubrimiento de material quirúrgico y médico aportando excelentes propiedades biocidas. Eliminación de verrugas e incorporación en vendajes para quemaduras.
- Fabricación de **espejos de gran reflectividad** de la luz visible.
- **Fotografía.** Revelado de fotos (AgBr y AgI) dada su elevada sensibilidad a la luz. El AgI se ha utilizado también para la producción de lluvia artificial.
- **Joyería y platería.** Artículos ornamentales y de uso doméstico cotidiano (ej. cuberterías) y artículos de bisutería.
- **Aleaciones en piezas dentales.**
- **Conservantes de maderas.**
- **Purificación de agua.**
- **Catalizador de reacciones químicas.**
- **Etc.**

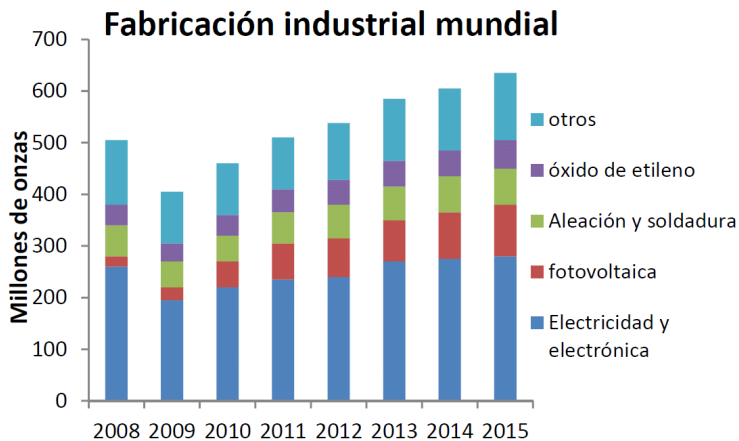
La *figura 7.1* muestra la evolución de la demanda mundial de la plata y sus aplicaciones entre los años 2005-2014. Las aplicaciones industriales suponen la mitad de esta demanda y de ésta, un 85 % aproximadamente corresponde a la electrónica, aleaciones de soldadura así como otros sectores clave como la fabricación de dispositivos médicos y la galvanoplastia. A pesar de que el uso de la plata para el sector

fotovoltaico y como catalizador de reacciones supone únicamente el 15 % restante, son sectores de gran interés y en continuo crecimiento. La plata es uno de los principales componentes de las células fotovoltaicas encargadas de transformar la luz del sol en energía; se utiliza para reflejar la luz para hacer funcionar generadores y utilizado en el aislamiento de ventanas reduce la transmisión de luz solar en un 95 % suponiendo un considerable ahorro energético en las viviendas [1].

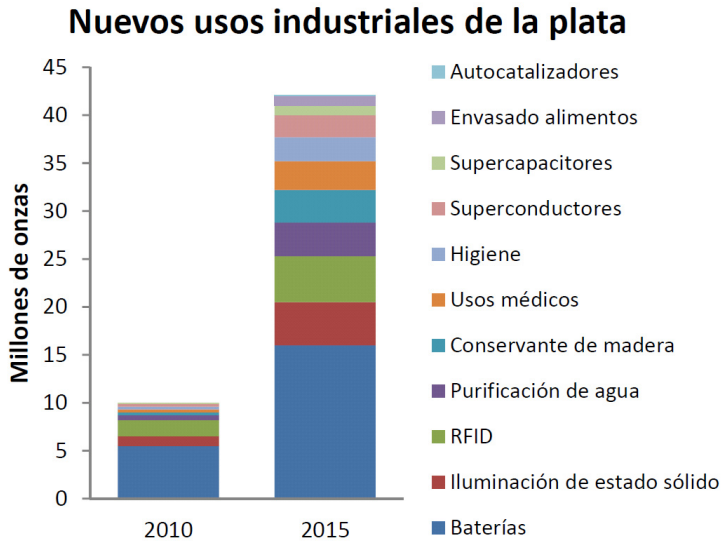
a)



b)



c)



**Figura 7.1. Demanda de plata en el año 2014 (a); principales campos de aplicación industrial de la plata en los últimos años (b y c) [5].**

La plata es un catalizador de especial importancia en la industria química, principalmente en la industria del plástico. Aproximadamente el 90 % de la plata utilizada como catalizador industrial se emplea en la producción de óxido de etileno (EO), por oxidación directa de etileno [1]. El óxido de etileno es el producto de partida de plásticos tales como el poliéster, empleado en la producción textil, resinas epoxi usadas en la fabricación de utensilios moldeados como asas aislantes de hornos, teclas de ordenadores, componentes de electrodomésticos, etc. Supone además, un ingrediente principal en la fabricación de otros materiales como detergentes, agroquímicos, fármacos y anticongelantes. Actualmente, la industria utiliza alrededor de 3.6 Mt de plata como catalizador para la producción de EO y se espera que la cifra ascienda a los 5 Mt para 2020. Si a esta cantidad le sumamos la plata utilizada en la producción de formaldehído, se alcanzan los 4.3 Mt en la actualidad y dado que se trata

de un mercado creciente, los expertos esperan un 14 % de incremento en la producción anual durante los próximos 20 años [1].

El formaldehído es otro compuesto químico importante producido por oxidación de metanol sobre catalizadores de plata. Este compuesto se emplea mayoritariamente como “bloque de construcción” de plásticos adhesivos sólidos, resinas laminadas para contrachapados y aglomerados. Otros usos incluyen los revestimientos de superficie (dureza y resistencia térmica), textiles, materiales de empaquetamiento, materiales de aislamiento eléctrico, juguetes, etc.

En ambos usos (producción de óxido de etileno y formaldehído) así como para otras reacciones catalíticas industriales con plata, el metal suele soportarse sobre materiales inertes y refractarios. Los soportes principalmente usados incluyen: alúmina, sílice, magnesia, piedra pómez, zirconia, arcilla, cerámica, grafito artificial o natural, amianto, zeolita natural o artificial o carburo de silicio [7]. Se consigue así una buena dispersión del metal y un aumento de la superficie específica de éste, traducido en una alta eficacia con menor cantidad de metal y la posibilidad de su recuperación al terminar la reacción, permitiendo la reutilización del catalizador. Además, una adecuada selección del soporte permite combinar distintas propiedades. Por ejemplo, la acción catalítica de la plata con la acción tamiz molecular de algunos materiales como las zeolitas permite modular la acidez/basicidad del catalizador atendiendo a las necesidades específicas de la reacción.

Es bien sabido que los metales de transición del grupo VIII ( Ni, Pd, Pt además de Ag, Ir y Rh) con unas excelentes propiedades catalíticas y adecuadamente soportados sobre los materiales anteriormente comentados, pueden presentarse en forma de partículas o clústeres de tamaño nanométrico o subnanométrico con propiedades ópticas y electrónicas únicas y diferentes de las que posee el metal en su forma másica. Es por ello que la síntesis y caracterización de clústeres de metales de transición en matrices poliméricas, zeolíticas y vítreas haya

suscitado un especial interés, ya que permiten la formación de pequeños agregados metálicos estables de tamaño y forma controlables [8]. En concreto, las zeolitas han encontrado numerosas aplicaciones como estructuras anfitrionas de clústeres metálicos y semiconductores de tamaño muy pequeño (menos de una unidad por celda unidad).

La plata, es el único metal noble catiónico monopositivo que forma especies mononucleares estables en agua, de manera que puede ser intercambiado fácilmente y de forma estequiométrica en las estructuras zeolíticas utilizando soluciones acuosas. La facilidad de oxidación-reducción reversible de la plata cuando está incorporado en las zeolitas, y la formación de diferentes especies de Ag en los canales y poros de éstas, ha despertado interés por su posible aplicación en diversas reacciones catalíticas industriales. Las nanopartículas de plata soportadas son materiales estudiados en la oxidación selectiva de alcanos y alquenos para la síntesis industrial de productos de gran interés incluyendo epóxidos y aldehídos [9-11]. Se han obtenido excelentes resultados de actividad y reusabilidad con nanopartículas de plata en hidrotalcitas (con un contenido en Ag <0.01 % p/p) para la reacción de deshidrogenación de alcoholes en ausencia de oxidantes, además de mejorar las selectividades alcanzadas con catalizadores de Ru y Pd análogos [12]. También los clústeres de plata ( $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ) generados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MFI han resultado especies activas para la reducción selectiva catalítica de NO (SCR-NO) con hidrocarburos como el  $\text{C}_3\text{H}_8$  [13-15]. Por citar un último ejemplo de aplicación de este tipo de materiales en la industria, AgNa-Y y AgH-Y se han utilizado como adsorbentes en la desulfuración de gas natural en condiciones ambientales incluso en presencia de agua, posibilitando su transporte a través de oleoductos [16].

Además, la demanda de este tipo de materiales en aplicaciones catalíticas ha observado un creciente interés por la plata y por los compuestos derivados de ella aprovechando sus cualidades antisépticas. Como resultado, muchos de los avances más recientes de aplicación se han vinculado a las áreas médicas y biotecnológicas. Este metal no es ni



irritante ni produce sensibilidad química y no ocasiona problemas de efecto acumulativo en los seres humanos; sin embargo, sus iones son altamente bactericidas.

### **7.1.2. PLATA CON APLICACIONES BIOCIDAS**

Las aplicaciones biocidas de la plata han sido utilizadas por muchas culturas a lo largo de la historia. Los fenicios (3500 a.C) utilizaban la plata en vasijas para almacenar agua y otros líquidos evitando la proliferación de bacterias en las aguas de consumo. Pero no fue hasta el siglo XIX cuando se comprobó científicamente la eficacia de la plata como germicida.

La primera referencia a su actividad microbiana fue publicada en 1869 por Ravelin, el cual presentó los iones de plata como eficaces para la eliminación de la bacteria *Spirogyra* en las aguas. Por su parte el botánico suizo Carl Von Nägeli utilizó cobre con el mismo fin y descubrió que pequeñas cantidades de sales metálicas en agua podían acabar con las algas y la citada bacteria [17]. A principios del siglo XX, Saxl, Thiel, Wold y otros repitieron los experimentos del anteriormente citado botánico descubriendo que pequeñas cantidades de plata eran también letales para numerosas bacterias [18]. A partir de entonces, la plata se ha utilizado para el saneamiento y esterilización del agua de consumo, siendo eficaz contra las bacterias *E. typhi*, *B. cholerae*, *S. aureus*, *E. Choli*, *B. Paratyphi*, *S. dysenteriae*, y *S. paradyenteriae* [18].

Además, las propiedades preventivas de la plata y su capacidad para evitar enfermedades han sido ampliamente empleadas a lo largo de la historia. A partir de 1900, se generalizó el uso de este compuesto en material de protección (gasas, vendas, etc.) para el tratamiento de las quemaduras y heridas, ampliamente empleado en la I Guerra Mundial. Sin embargo, con la aparición de los potentes antibióticos y su utilización masiva, el uso de la plata se vio relegado a un segundo plano. Hoy en día, el uso de la plata como bactericida ha sido nuevamente reivindicado ya que muchas bacterias han desarrollado resistencia a los antibióticos. Las

aplicaciones más recientes de los compuestos de plata en la medicina incluyen: recubrimiento de catéteres, tubos de ventilación asistida, instrumentos quirúrgico (agujas, bisturís, etc.) y mobiliario de hospitales así como para vendajes y apósitos. Otras aplicaciones de interés de la plata con fines antibacterianos se encuentran en la industria alimentaria, en productos de cuidado médico, ropa, sistemas de suministro de agua, etc.

Se puede afirmar que este metal y sus iones son antimicrobianos de amplio espectro, multi-específicos y con un mecanismo biocida multi-diana. De una forma sencilla, se sabe que además de interrumpir la síntesis de ácido fólico, la plata interrumpe el metabolismo de las bacterias por varios mecanismos como la interrupción de la síntesis de proteínas y transporte electrónico, la inhibición de la síntesis de ADN y la desestabilización de la membrana celular [17]. Este ataque multi-diana hace casi imposible que las bacterias puedan mutar, impidiendo que puedan desarrollar mecanismos de resistencia y/o protección frente a la plata.

Muchos autores indican que el principio antimicrobiano está asociado a las especies iónicas de plata liberadas al medio como  $\text{Ag}^+$ , bien directamente o a partir de nanopartículas de plata cargadas que actúan como fuente [19-24]. Por tanto, la plata en su forma iónica e incorporada en diversos materiales es muy atractiva desde el punto de vista biológico, químico y físico dada su elevada estabilidad térmica, inocuidad ambiental y baja frecuencia de desarrollo de resistencia [17]. Los materiales anfitriones incluyen matrices cerámicas, vidrios y zeolitas así como sales de plata y las propias zeolitas con plata en polímeros termoplásticos, resinas o fibras sintéticas [25, 26].

Las zeolitas, permiten un aumento de la superficie específica del metal además de una liberación lenta y controlada de los iones al medio. Supone un soporte interesante objeto de un gran número de estudios [24, 27-32], destacando el uso de la zeolita tipo A (LTA) y X (FAU) dadas sus

altas capacidades de intercambio iónico. Así por ejemplo, Kwakye-Awuah *et al.* [31] investigaron la actividad antimicrobiana y eficacia de la zeolita X intercambiada con plata en *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, Ferreira *et al.* [33] en *Escherichia coli* y *Bacillus subtilis* y Egger *et al.* [25] presenta un nanocompuesto de sílica y plata muy activo para un amplio espectro de bacterias. El grupo de Salmas [32] utilizó la zeolita tipo A intercambiada con plata (Ag-LTA) incorporada en materiales poliméricos en la prevención del biofouling (formación y crecimiento de algas y bacterias) de las membranas de tratamiento de agua. Kaali *et al.* [34] probaron diferentes tipos de zeolita intercambiada con  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  embebidas en poliéter poliuretano (PU) en catéteres, evitando efectos adversos comunes como inflamación e infección y mejorando las propiedades de liberación de iones y durabilidad de los catéteres con recubrimiento simple de plata.

## 7.2. OBJETIVOS

La plata catiónica ha demostrado ser especialmente activa como agente biocida además de que los clústeres y nanopartículas de plata generados en diferentes soportes tienen numerosas aplicaciones catalíticas en la industria como en la obtención de epóxidos o la eliminación de NO (SCR-NO).

Se ha estudiado la formación y caracterización de los clústeres de plata en zeolitas. Típicamente, se ha propuesto la formación de clústeres metálicos y catiónicos de plata compuestos entre 2-8 átomos en las zeolitas [15]. Sin embargo, la estructura detallada de su entorno así como el papel activo en los diferentes mecanismos de reacción han sido temas de gran controversia. En numerosas ocasiones, no existe un consenso claro en la literatura para la interpretación de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización. Por ejemplo, los estudios de espectroscopía de UV-Vis de Gachard *et al.* [35] asignan bandas de absorción a 265 y 310 nm a la presencia de clústeres  $\text{Ag}_3^{2+}$ , mientras que

Ozin *et al.* [36] asignan a esta misma estructura una banda de absorción a 402 nm.

Las zeolitas LTA con distintas relaciones Si/Al, chabacita y faujasita intercambiadas total o parcialmente con plata, han sido estudiadas durante su proceso de activación [37, 38] usando diversas técnicas de caracterización, que incluyen espectroscopía de absorción y difracción de rayos (XRD y EXAFS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) [39-41]. Algunos autores han identificado la formación de pequeños clústeres de plata tipo  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  en la estructura zeolítica LTA y X mediante diferentes técnicas espectroscópicas como la Absorción de Rayos X [37-42], IR [38] y UV-Vis [42]. Sin embargo hasta nuestro conocimiento, no existen estudios de caracterización in situ de la influencia de la relación Si/Al de este tipo de soportes en la formación de distintas especies de plata durante la activación de los materiales.

Por tanto, el objetivo de este capítulo es la caracterización de las distintas especies de plata generadas en la zeolita LTA en función de la relación Si/Al del soporte y de las condiciones de activación (temperatura, atmósfera y tiempo). La relación Si/Al en la estructura puede ser un parámetro a tener en cuenta para el diseño de nuevos y eficientes catalizadores. Se ha utilizado como herramienta principal la espectroscopía de absorción de rayos X para el estudio del entorno local de la plata en cada etapa del proceso de activación, aportando información sobre el estado de oxidación del metal, tipo y número de vecinos y distancias interatómicas. Esta información, se ha complementado con la obtenida por otras técnicas de caracterización disponibles en el laboratorio como la reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ ) microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de UV-Vis (UV-Vis).

## 7.3. EXPERIMENTAL

### 7.3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La incorporación de Ag en tres zeolitas tipo LTA con relación Si/Al: 1, 2 y 5 (denominadas LTA-1, LTA-2 y LTA-5, respectivamente) se realizó mediante intercambio iónico y los pasos se muestran en la *figura 7.2*.



**Figura 7.2.** Esquema de las etapas de la síntesis de las zeolitas Ag-LTA.

Se pesa la cantidad adecuada de  $\text{AgNO}_3$  para cada intercambio teniendo en cuenta que la relación de intercambio Na: Ag es de 1 y se añade una pequeña cantidad de agua Milli-Q para disolver el  $\text{AgNO}_3$ . La disolución resultante se coloca en un matraz aforado de 25-50 mL, se enrasa con agua Milli-Q y se envuelve en papel de aluminio (se debe recordar que la plata es un material fotosensible y debemos evitar en todo momento su exposición a la luz).

Se pesa la cantidad adecuada de zeolita (LTA-1, LTA-2 y LTA-5) en un matraz Erlenmeyer junto con un imán, se envuelve en papel de aluminio y se coloca en una placa de agitación magnética. Se incorpora lentamente

la disolución de  $\text{AgNO}_3$  y se deja la disolución resultante en condiciones de agitación suave y en ausencia de luz durante 16 h.

Una vez transcurrido este tiempo, se filtra el sólido y se lava hasta ausencia de iones  $\text{Ag}^+$  en las aguas de lavado. El sólido resultante se seca en una estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Por último, se divide la cantidad total de muestra en dos partes: una de ellas se calcinará en mufla alcanzando los  $600\text{ }^\circ\text{C}$  y el resto se mantiene según se obtiene tras el intercambio.

### **7.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

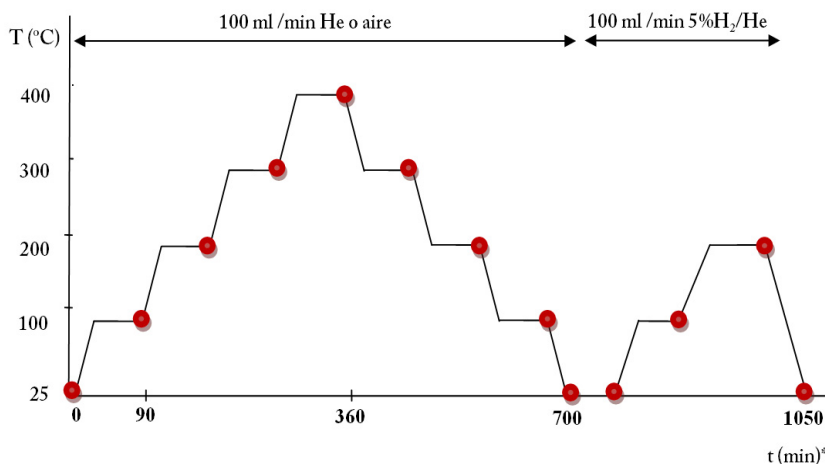
Se ha llevado a cabo una caracterización de las muestras mediante análisis químico, difracción de rayos X, reducción a temperatura programada con  $\text{H}_2$  y espectroscopía UV-Vis, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y microanálisis (FESEM-EDX) y la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).

#### *7.3.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS) IN SITU*

Las medidas de absorción de rayos X (XAS) se llevaron a cabo en la línea CLÆSS (Core Level Absorption and Emission Spectroscopy) del sincrotrón español ALBA (Cerdanyola del Vallés- Barcelona). Se ha elegido realizar las medidas en modo transmisión en el borde de absorción K de la plata ( $24350\text{ eV}$ ), seleccionando para ello el cristal Si (3 1 1) del monocromador, óptimo para la medida en el rango de energías  $14\text{-}35\text{ keV}$ . Las cámaras de ionización antes y después de la muestra se rellenan con  $21\% \text{ N}_2\text{-}79\% \text{ Ar}$  y  $40\% \text{ N}_2\text{-}60\% \text{ Kr}$  respectivamente para conseguir la absorción óptima de los gases y una señal adecuada.

Debido a la fotosensibilidad de nuestros materiales y al alto flujo de fotones generados por el wiggler, fue necesaria la colocación de varios filtros de diamante para disminuir el flujo de fotones durante las medidas. Las dimensiones del spot de luz utilizado durante el experimento fue de  $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ .

La *figura 7.3* muestra la primera parte del experimento, lo que se ha denominado proceso de activación de los materiales. Cada una de las muestras de estudio es sometida a un tratamiento térmico en pasos de 100 °C usando una rampa de calentamiento de 5.4 °C/min, en flujo constante de un gas inerte (He) y de una atmósfera oxidante (aire). Se toman tres espectros XAS a cada temperatura tras un tiempo de estabilización de 10 min a la temperatura de interés en He. Una vez terminado el proceso de activación, se enfría la muestra a temperatura ambiente y se purga el sistema durante 10 min. Con el fin de comprobar la estabilidad de las especies de plata formadas en el material, las muestras son sometidas a un nuevo calentamiento a 200 °C en atmósfera reductora (100 ml/min, 5 %H<sub>2</sub>/He). De forma complementaria, se miden las muestras calcinadas en laboratorio y una serie de materiales de referencia: óxido de plata, citrato de plata y plata metálica.



\* no a escala

**Figura 7.3.** Esquema del proceso de activación de los catalizadores Ag-LTA (Si/Al: 1, 2 y 5) y atmósferas utilizadas durante las medidas de XAS in situ en la línea CLÆSS del sincrotrón español ALBA. Los puntos rojos indican las medidas realizadas.

Los datos obtenidos fueron analizados con los software *Viper v 10.1* y *Athena* para Windows siguiendo los procedimientos descritos en el *capítulo 3*. El valor del factor de corrección por la presencia de múltiples electrones que provoca pérdidas inelásticas ( $S_0^2$ ) ha sido calculado en 0.83, usando la primera esfera de coordinación de la referencia de plata metálica.

La obtención de la información estructural del entorno de coordinación de los metales se ha llevado a cabo mediante el ajuste del módulo y parte imaginaria de la transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) utilizando para ello los parámetros de amplitud y fase obtenidos con el software ATOMS y FEFF6 [43, 44] de distintos modelos cristalográficos de plata obtenidos de las bases cristalográficas ICSD y COD. El resto de información como rangos de ajuste de la región EXAFS ( $k$  y  $R$ ) y distancias interatómicas de los modelos utilizados en los análisis se especifican en las tablas de resultados.



## 7.4. RESULTADOS

Las zeolitas LTA con relación Si/Al: 1, 2 y 5 fueron sometidas a intercambio iónico con cationes de plata en disolución de  $\text{AgNO}_3$ , obteniéndose muestras con diferente grado de intercambio iónico y cuyas características se muestran en la *tabla 7.1*. Los porcentajes en peso de plata de las muestras se determinaron mediante ICP-AES y FESEM-EDX, no existiendo desviaciones significativas entre ambas técnicas analíticas.

**Tabla 7.1. Principales características físico-químicas de las muestras de estudio. Los niveles de intercambio obtenido no fueron totales.**

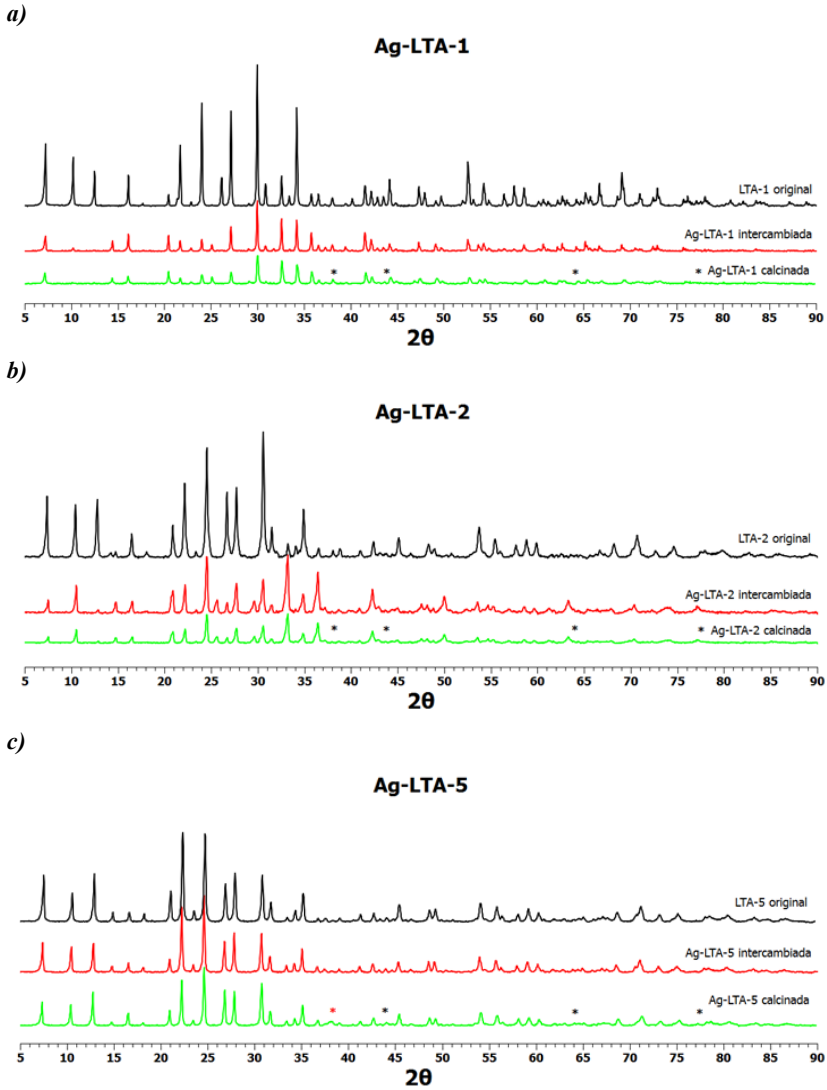
Muestra	Si/Al	Ag % p/p	% intercambio	Color	Color tras calcinar
LTA-1	1	-		Blanco	Blanco
Ag-LTA-1	1	48	96	Blanco	Naranja intenso
LTA-2	2	-		Blanco	Blanco
Ag-LTA-2	2	30	80	Blanco	Naranja suave
LTA-5	5	-		Blanco	Blanco
Ag-LTA-5	5	8	36	Blanco	Blanco

### 7.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los diagramas de difracción de rayos X (XRD) de las muestras LTA tras el intercambio con plata y calcinación en aire se compararon con los patrones de difracción de las muestras originales, para asegurar que la estructura cristalina de la zeolita se mantiene tras el intercambio. En la *figura 7.4* se muestran los diagramas de difracción de Rayos X (XRD), observándose que los materiales tras el intercambio iónico con Ag mantienen la fase original como única estructura, con todas las líneas de difracción y sin ensanchamientos de la señal respecto de la muestra original, por lo que la cristalinidad y su estructura no se modifica por el intercambio iónico en ninguna de las zeolitas estudiadas. Sin embargo, las

muestras Ag-LTA-1 y Ag-LTA-2, con 48 y 30 % de Ag en peso respectivamente, presentan variaciones importante en las intensidades de algunas reflexiones, especialmente a ángulo bajo. Esto es debido a que en las zeolitas al incorporar elementos como la plata con un elevado número de electrones suele disminuir la intensidad de los picos a bajos ángulos del difractograma dada la importante variación del factor de estructura [52]. El análisis de esta variación de intensidades podría permitir localizar los cationes de  $\text{Ag}^+$  en los canales de la estructura de la zeolita, pero de momento este estudio no se ha podido realizar.

Se ha intentado identificar la presencia de especies de plata formadas durante el proceso de activación de los materiales, comparando los patrones de XRD de las muestras calcinadas con diagramas de XRD de de distintos óxidos de plata así como de la plata metálica como referencias. En las muestras intercambiadas no se observa ninguna coincidencia de fases, sólo las contribuciones de las líneas de difracción de la propia zeolita, indicando que existe una buena distribución de los cationes  $\text{Ag}^+$  en posiciones de intercambio en la estructura zeolítica. Las líneas de difracción correspondientes a la plata metálica aparecen a  $38^\circ$  y  $82^\circ$ , siendo la línea más intensa la correspondiente a la reflexión (1 1 1) a  $38^\circ$  [53] pudiendo servir ésta de referencia de la presencia de plata metálica en los materiales estudiados. De hecho, en el difractograma de la muestra Ag-LTA-5 calcinada es posible apreciar la presencia de una señal de difracción a este ángulo de poca intensidad. Esto podría indicar que únicamente en esta muestra podría existir una cantidad de Ag en forma metálica que no se ha incorporado en la zeolita.

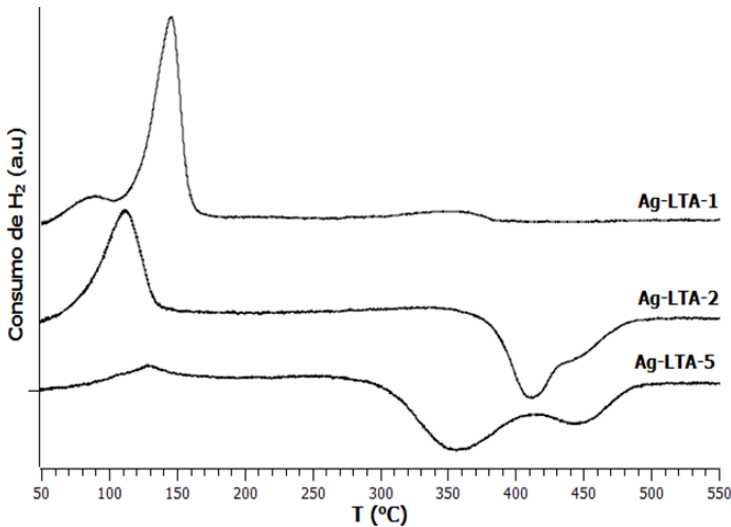


\* indica las reflexiones características de la plata metálica.

**Figura 7.4.** Difractogramas de las muestras iniciales y calcinadas en aire Ag-LTA-1 (a), Ag-LTA-2 (b) y Ag-LTA-5 (c) junto con los soportes originales antes del intercambio.

**7.4.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON H<sub>2</sub>**

Con el fin de conocer la reducibilidad de los materiales Ag-LTA de relación Si/Al: 1, 2 y 5, se llevaron a cabo las medidas de reducción a temperatura programada en atmósfera de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>) que son mostradas en la *figura 7.5*.



Muestra	Ag %p/p	T <sub>máximo</sub> (°C)	Consumo H <sub>2</sub> total (ml H <sub>2</sub> /g <sub>muestra</sub> )	(H <sub>2</sub> consumido/Ag <sup>+</sup> ) <sub>mol</sub>
Ag-LTA-1	48	146	39.3	0.4
Ag-LTA-2	30	112	29.0	0.47
Ag-LTA-5	8	132	7.35	0.44

**Figura 7.5.** Perfiles TPR-H<sub>2</sub> de las tres muestras: Ag-LTA-1, Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 y cuantificación de los principales consumos de H<sub>2</sub> de cada muestra. La relación de reducción mol H<sub>2</sub>/mol Ag= 0.5.

Como se observa en la *figura 7.5*, cada zeolita muestra un máximo de reducción a diferente temperatura. Así, en la zeolita Ag-LTA-1 se han identificado tres señales positivas de consumo de H<sub>2</sub>, dos de ellas situadas

muy próximas entre sí a 90 °C y 140 °C, siendo esta última más intensa y un pequeño pico cerca de 350 °C. Sin embargo, las zeolitas Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 presentan un perfil muy diferente, mostrando un único pico positivo de consumo de H<sub>2</sub> a 100 y 120 °C, respectivamente y picos de consumo negativos de H<sub>2</sub> (es decir, de generación de H<sub>2</sub>) en la región 380-470 °C y 330-470 °C, respectivamente.

La asignación de estos picos a distintas especies de plata no es sencilla, no existiendo demasiada literatura sobre estudios de TPR de zeolita tipo LTA con plata intercambiada. Existen diferentes asignaciones de las señales de TPR de H<sub>2</sub> en función de los diferentes materiales estudiados. Algunos autores han asignado la aparición de picos de consumo de H<sub>2</sub> en el intervalo aproximado 100-160 °C sobre zeolitas intercambiadas con plata (Ag/HY, Ag/ZSM-5 o Ag/NaX) [45-48] a la reducción de óxidos de plata (Ag<sub>2</sub>O másico) localizados en la superficie de la zeolita, mientras que el pico a mayor temperatura (280-350 °C) a la reducción de pequeños clústeres de Ag<sub>2</sub>O situados en los canales y cavidades de la zeolita. Sin embargo, otros autores [15, 49] asignan los picos que aparecen a bajas temperaturas (100-200 °C) a la reducción de Ag<sup>+</sup> localizados en posiciones de intercambio de la zeolita generando clústeres tipo Ag<sub>m</sub><sup>n+</sup>, mientras que la aparición de un pico de reducción a elevada temperatura es debida a la reducción de estos clústeres a plata metálica. Esta segunda reducción de la plata aparecía como una señal positiva en el perfil de TPR de las muestras, similar al observado en la muestra Ag-LTA-1, y nunca como una señal negativa.

Los picos negativos de consumo de H<sub>2</sub> en los perfiles TPR-H<sub>2</sub> ya han sido previamente observados en zeolitas intercambiadas con plata [48, 50, 51]. Sayah *et al.* [48, 50] utilizando reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> y espectroscopía de masas acoplada (TPR-MS), han asociado el pico negativo en el consumo de H<sub>2</sub> con el desprendimiento de agua, debido a la reducción de las especies oxídicas de plata presentes en el material, descartando de esta forma la posibilidad de que el pico a esta temperatura

esté atribuido a la reducción de plata catiónica. No obstante el uso de trampas de agua, que impiden que ésta alcance el detector, sugiere que esta explicación no es aplicable a los resultados mostrados en la figura 7.5. Berndt *et al.* [51] y atribuyen la presencia de picos negativos de consumo de H<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas 300-600 °C a la liberación de H<sub>2</sub> causada por la reoxidación de Ag<sup>0</sup> con cationes a Ag<sup>+</sup> y a la reducción de los protones que compensan la carga a H<sub>2</sub>. Tanto la muestra Ag-LTA-2 como la Ag-LTA-5 presentan una relación H<sup>+</sup>/Ag más elevada ya que no se obtienen intercambios de Ag<sup>+</sup> del 100%. Por tanto, esta explicación parece la más probable aunque son necesarios estudios más detallados a elevada temperatura para comprobar esta hipótesis.

#### **7.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO Y MICROANÁLISIS (FESEM-EDX)**

Se ha determinado la morfología, distribución del tamaño de los cristales, composición química y dispersión de la plata en las zeolitas mediante análisis FESEM-EDX. Las imágenes obtenidas para cada una de las tres muestras de zeolita LTA intercambiadas con plata y tras los procesos de activación en atmósfera oxidante e inerte a distintas magnificaciones son mostradas en las *figuras 7.6-7.8*. La distribución del tamaño de los cristales de zeolita en las tres muestras es muy estrecha además de no existir evidencia de material amorfo en las muestras. El cristal tiene una forma cúbica y un tamaño que disminuye con la relación Si/Al de la zeolita, y que en orden decreciente sería LTA-1 > LTA-2 > LTA-5. La morfología del cristal se mantiene tras los procesos de intercambio y calcinación en diferentes atmósferas confirmando los resultados obtenidos por XRD que indicaba que la estructura cristalina del sólido se mantenía.

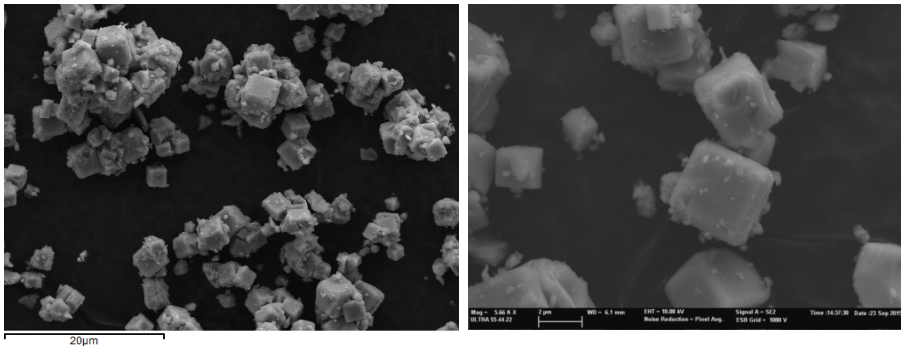
La técnica de EDX acoplada a FESEM ha permitido determinar la distribución de Ag, Al y Si en los distintos materiales con resolución nanométrica. El Al forma parte de la estructura de la zeolita y está uniformemente distribuido sobre ella tal y como se aprecia en todos los

análisis realizados. Ag y Al se encuentran en proporciones y posiciones casi idénticas lo que sugiere que la plata se distribuye de una forma completamente homogénea en los cristales de las tres estructuras zeolíticas, independientemente de la proporción Si/Al y el contenido del metal incorporado.

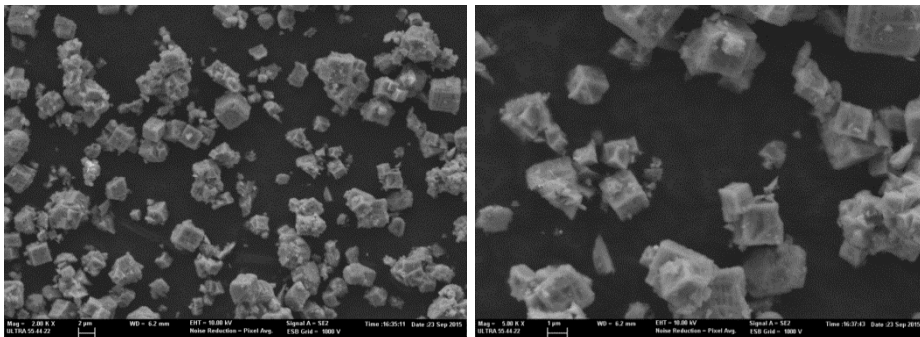
Al igual que en los resultados de XRD, no ha sido posible identificar partículas metálicas en las fotografías de FESEM de ninguno de los materiales calcinados ni tampoco un aumento de densidad electrónica de la plata en el análisis EDX de los materiales tras el proceso de activación en N<sub>2</sub> y aire.

### Ag-LTA-1 FESEM

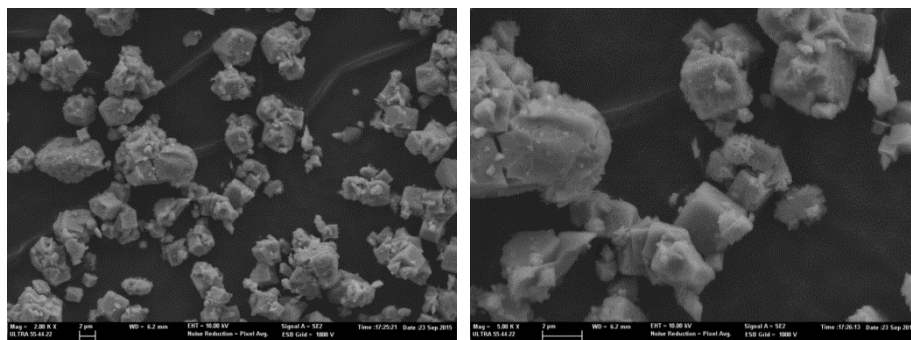
#### a) Intercambiada



#### b) Calcinada en nitrógeno

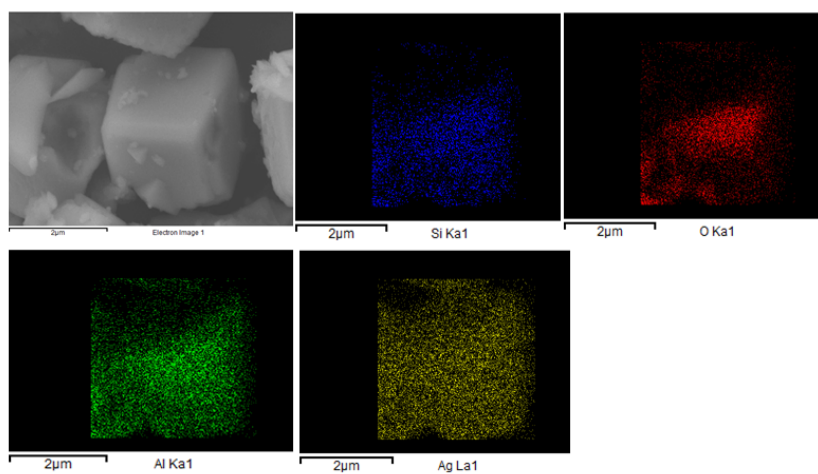


c) Calcinada en aire



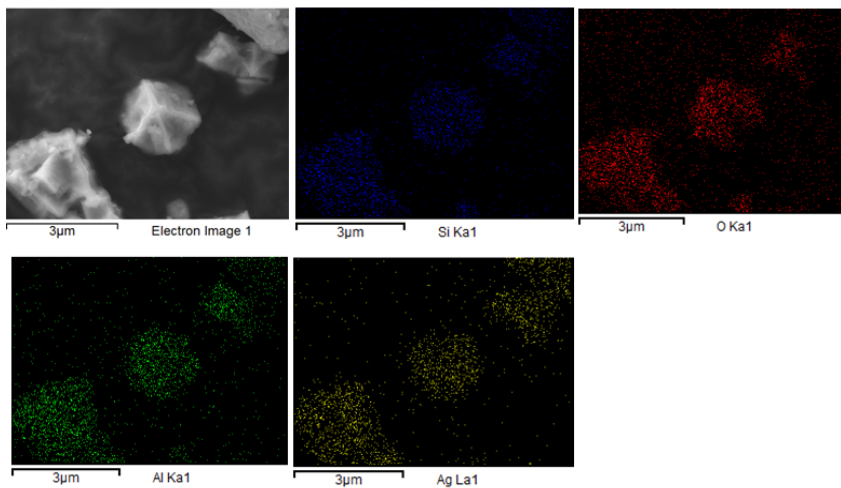
Ag-LTA-1 EDX

a) intercambiada





b) Calcinada en nitrógeno



c) Calcinada en aire

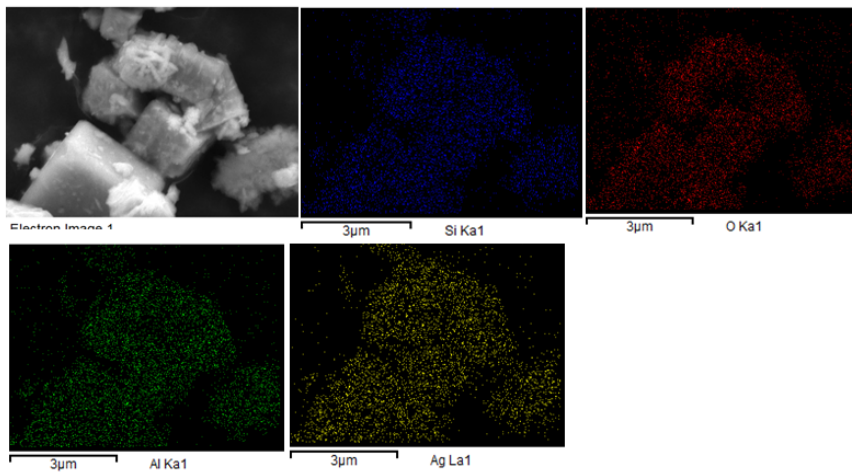
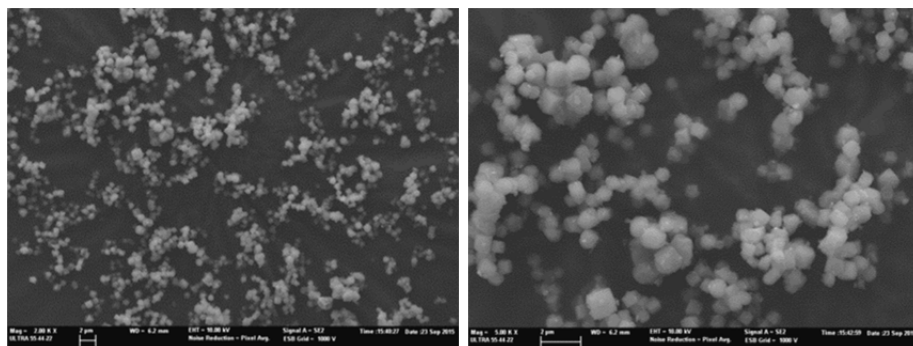


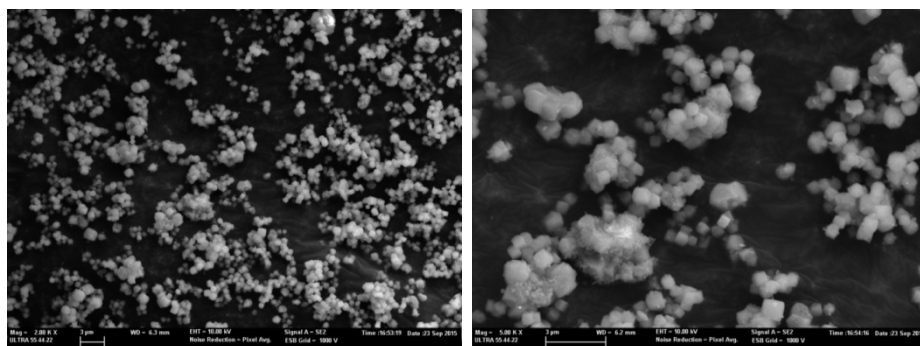
Figura 7.6. Microfotografías de FESEM a 2000, 5000 aumentos y análisis EDX (Si, Al, O y Ag) a 15000 aumentos de la muestra Ag-LTA-1 intercambiada (a); calcinada en nitrógeno (b) y calcinada en aire (c).

Ag-LTA-2 FESEM

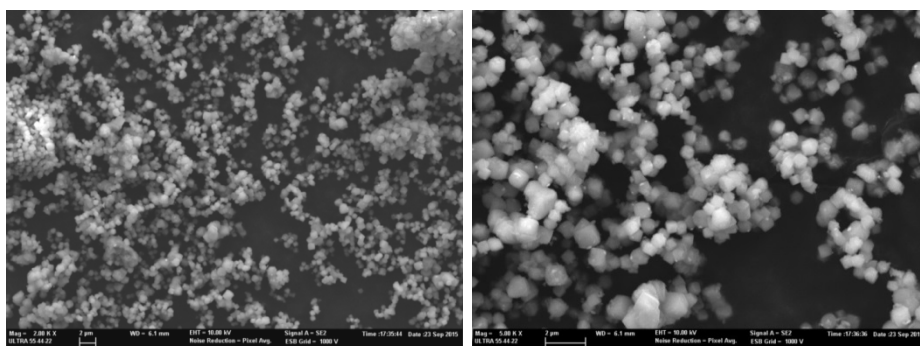
a) Intercambiada



b) Calcinada en nitrógeno

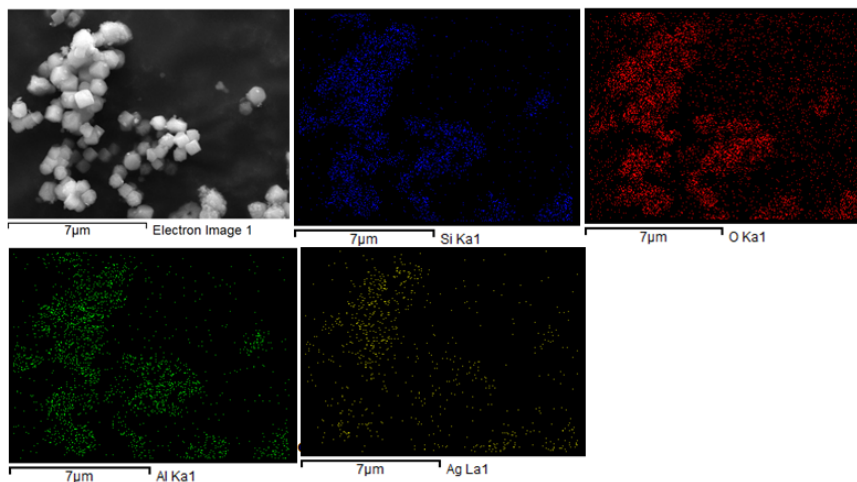


c) Calcinada en aire



Ag-LTA-2 EDX

a) Intercambiada



b) Calcinada en nitrógeno

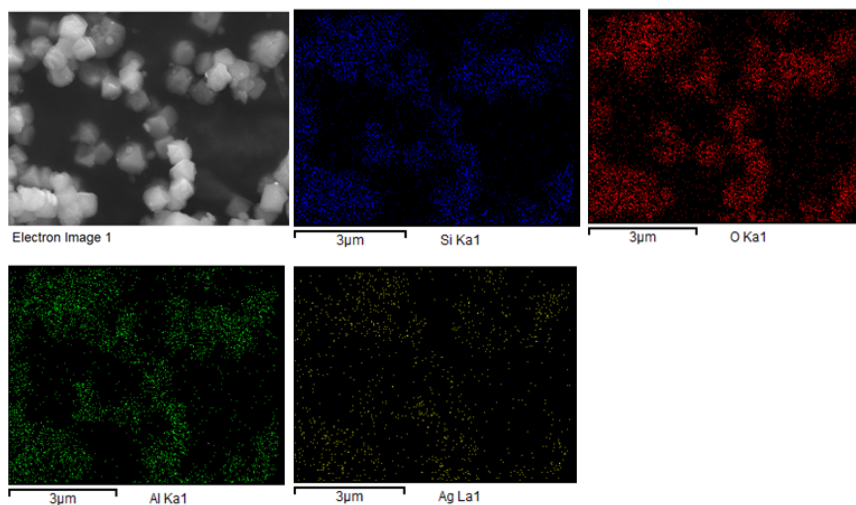
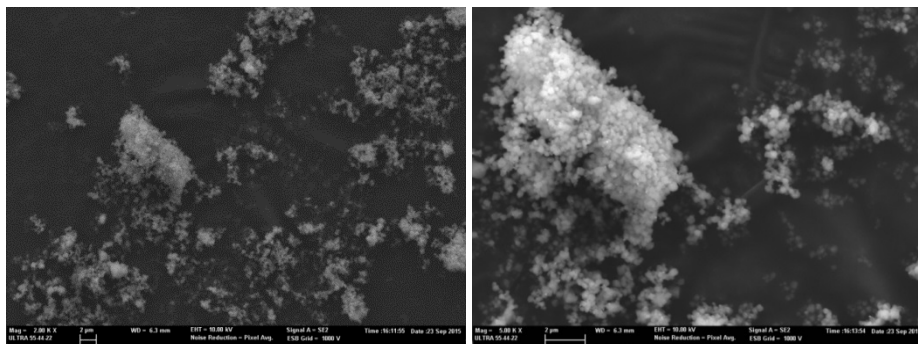


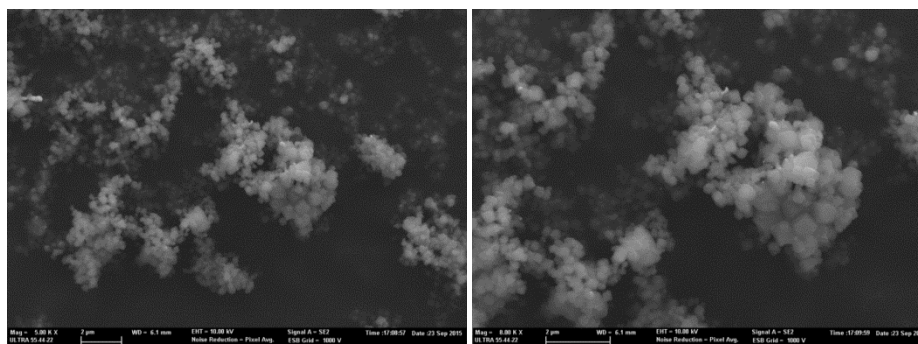
Figura 7.7. Microfotografías de FESEM a 2000, 5000 aumentos y análisis EDX (Si, Al, O y Ag) a 15000 aumentos de la muestra Ag-LTA-2 intercambiada (a); calcinada en nitrógeno (b) y calcinada en aire (c).

## Ag-LTA-5 FESEM

### a) Intercambiada

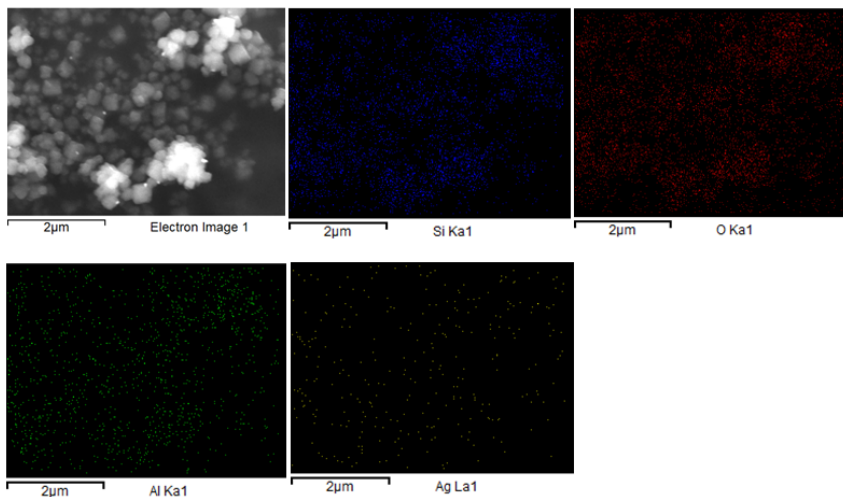


### b) Calcinada en nitrógeno



### Ag-LTA-5 EDX

#### a) Intercambiada



#### b) Calcinada en nitrógeno

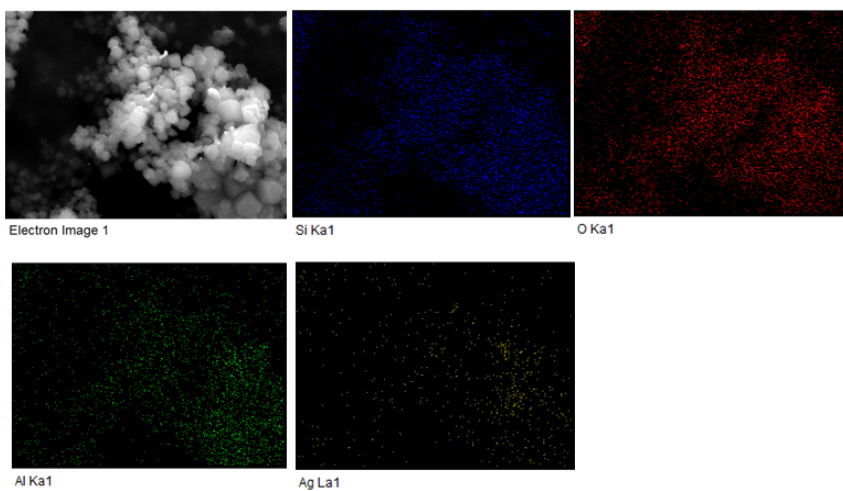
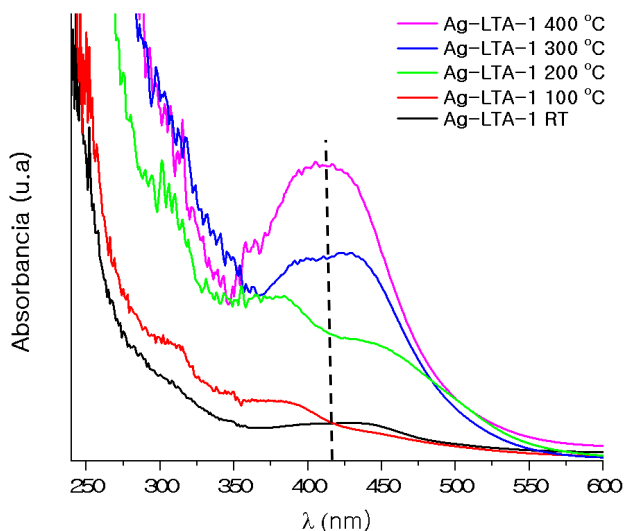


Figura 7.8. Microfotografías de FESEM a 2000, 5000 aumentos y análisis EDX (Si, Al, O y Ag) a 15000 aumentos de la muestra Ag-LTA-1 intercambiada (a); calcinada en nitrógeno (b) y calcinada en aire (c).

#### 7.4.4. ESPECTROSCOPIA UV-Vis (UV-Vis)

El estudio de espectroscopía de UV-Vis de las muestras Ag-LTA de relación Si/Al: 1, 2 y 5 se realizó en atmósfera inerte de Ar y midiendo el espectro UV-Vis en pasos de 100 °C desde temperatura ambiente hasta alcanzar 400 °C, de forma similar al experimento de espectroscopía de absorción de rayos X descrito en la *figura 7.3* de este capítulo.

En las *figuras 7.9, 7.10 y 7.11* se muestran los diferentes espectros UV-Vis obtenidos para las tres zeolitas LTA intercambiadas con plata. En todos ellos se observa la presencia de bandas de absorción en la región del espectro visible, atribuidas a la presencia de distintas especies de plata en las zeolitas, ya que es el único elemento presente en las muestras que posee las características electrónicas capaz de dar lugar a transiciones d-d que aparecen en la región UV-Vis [48, 52-54]. Las tres muestras intercambiadas originales medidas a temperatura ambiente no presentan absorción en la región del espectro visible y por tanto las zeolitas son de color blanco.



**Figura 7.9.** Espectros UV-Vis de la muestra Ag-LTA-1 medidos durante el proceso de calentamiento en atmósfera de Ar.

En la *figura 7.9* correspondiente a los espectros UV-Vis de la zeolita Ag-LTA-1 se observa la aparición de una banda ancha alrededor de 420 nm de intensidad creciente con la temperatura. Las bandas de absorción en la región 400-500 nm pueden asociarse a especies reducidas de plata. Aunque diversos autores las atribuyen a la presencia de nanoagregados de  $\text{Ag}^0$  de unos pocos átomos [55]. Según Seifert *et al.* [54] la zeolita LTA-1 intercambiada con plata posee un color amarillo atribuido a la presencia de cationes  $\text{Ag}^+$  coordinados a anillos de 4 miembros de la zeolita. Esta absorción aparece a longitudes de onda entre 400 y 454 nm, observándose un desplazamiento de la banda hacia longitudes de onda mayores, conforme aumenta el contenido en plata. Además, la misma muestra totalmente deshidratada genera una banda de absorción alrededor de 520 nm (color rojo) que se atribuye a los mismos cationes  $\text{Ag}^+$  coordinados a anillos de 4 miembros pero que poseen un segundo  $\text{Ag}^+$  en el entorno cercano. Sin embargo, P. Jacobs *et al.* [56] demuestran que en la zeolita LTA-1 existen aglomerados o clústeres parcialmente reducidos de plata tipo  $\text{Ag}^+ - \text{Ag} - \text{Ag}^+$  que se generan mediante un proceso de auto-reducción y que son los causantes de la coloración. El color rojo se debe a la total deshidratación de las muestras mientras que el color amarillo se observa en zeolitas intercambiadas con plata parcialmente deshidratadas. Siendo esta hipótesis la más aceptada y que es consecuente con los resultados que se observan para la muestra Ag-LTA-1 mostrados en la *figura 7.9*.

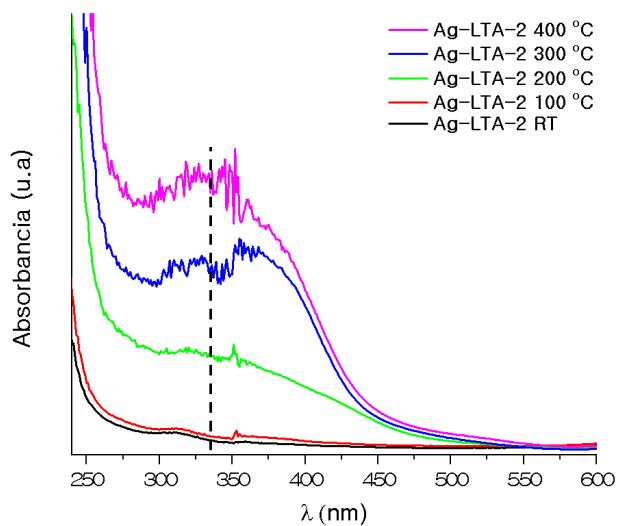


Figura 7.10. Espectros UV-Vis de la muestra Ag-LTA-2 medidos durante el proceso de calentamiento en atmósfera de Ar.

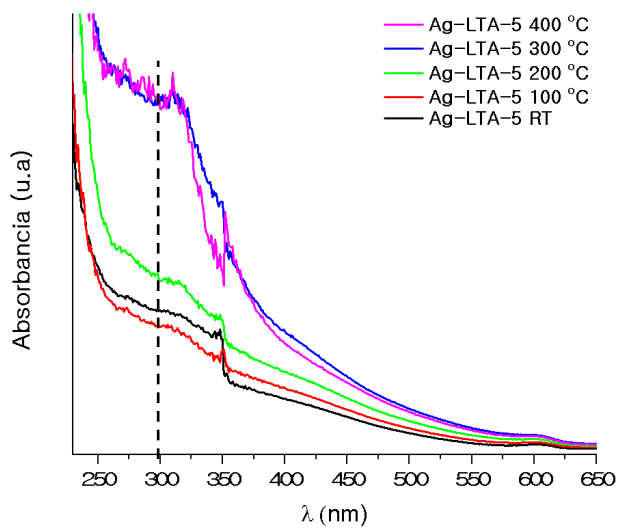


Figura 7.11. Espectros UV-Vis de la muestra Ag-LTA-5 medidos durante el proceso de calentamiento en atmósfera de Ar.



Los espectros UV-Vis de la muestra Ag-LTA-2 y la muestra Ag-LTA-5 (*figuras 7.10 y 7.11*) presentan bandas de absorción menos intensas, pero que aumentan su intensidad con la temperatura, y a longitudes de onda más bajas (mayores energías) que la muestra Ag-LTA-1, tanto más cuanto menor es el contenido en plata de la muestra. De hecho las bandas de absorción de la muestra Ag-LTA-5 de longitud de onda más corta, no aparecen en la zona del visible sino en la región UV (más energética) y por tanto la muestra no presenta coloración. Este desplazamiento de las bandas de absorción asociadas a la plata hacia longitudes de onda menores observado en Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 concuerda con las variaciones observadas por R. Seifert *et al.* [54] en zeolita LTA con distintos contenidos en plata, en la que un aumento de la concentración de plata origina un desplazamiento de las bandas de absorción a mayores longitudes de onda que se atribuye a la formación de clústeres de mayor número de átomos de plata y positivamente cargados.

Por último indicar que la aparición de picos de absorción entre 270-290 nm y 370-390 puede estar atribuidos a la presencia de clústeres  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  y una banda a 315 nm puede atribuirse a  $\text{Ag}^0$  [47].

#### **7.4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS) IN-SITU**

Los catalizadores de plata intercambiada en zeolita LTA han sido estudiados durante su proceso de activación por medio de espectroscopía XAS *in-situ*. En cada una de las etapas del pretratamiento térmico descritas en la *figura 7.3*, tanto en He como en atmósfera oxidante, se ha podido identificar el estado de oxidación y geometría de los centros de la plata, así como el tipo, número y distancia a los átomos vecinos analizando respectivamente las regiones XANES y EXAFS. Para la correcta caracterización de los estados de oxidación se han utilizado dos compuestos de referencia de plata: plata metálica y citrato de plata (I) calculándose su energía del borde de absorción ( $E_0$ ) en 25514 y 25517

eV, respectivamente atendiendo al máximo de la primera derivada de los espectros.

En la *figura 7.12a* se comparan los espectros XANES a temperatura ambiente (RT) en He de las muestras intercambiadas con los compuestos de referencia de plata. La posición de los máximos de la primera derivada y alturas de la línea blanca son similares al citrato de plata (I) e indica la presencia mayoritaria de centros de plata catiónica en estado oxidado Ag(I).

De forma análoga a la región XANES, la FT de la señal EXAFS de las muestras (*figura 7.12c*), es similar a la referencia de citrato de plata (I). Éstas se caracterizan por la presencia de 2 picos situados a aproximadamente 2 Å y 3 Å (sin corrección de fase) y por la ausencia de estructura analizable  $R > 3$  Å. Miyanaga *et al.* [39-41] han publicado una serie de estudios de XAS *in situ* sobre Ag-LTA de relación Si/Al: 1 e intercambio metálico del 100 %. Estos autores atribuyen la presencia de estos dos picos a la suma de tres contribuciones. El primer pico muy intenso corresponde a la presencia de átomos de oxígeno de la zeolita a corta distancia al centro de plata así como a la coordinación por átomos de oxígeno de las moléculas de agua presentes en el material hidratado. El segundo pico a 3 Å, más débil y prácticamente inapreciable en la estructura LTA-5, debe su origen a los átomos de oxígeno de la estructura zeolítica, a una distancia más larga que la primera, combinado con la presencia de otros átomos de plata en el entorno cercano.

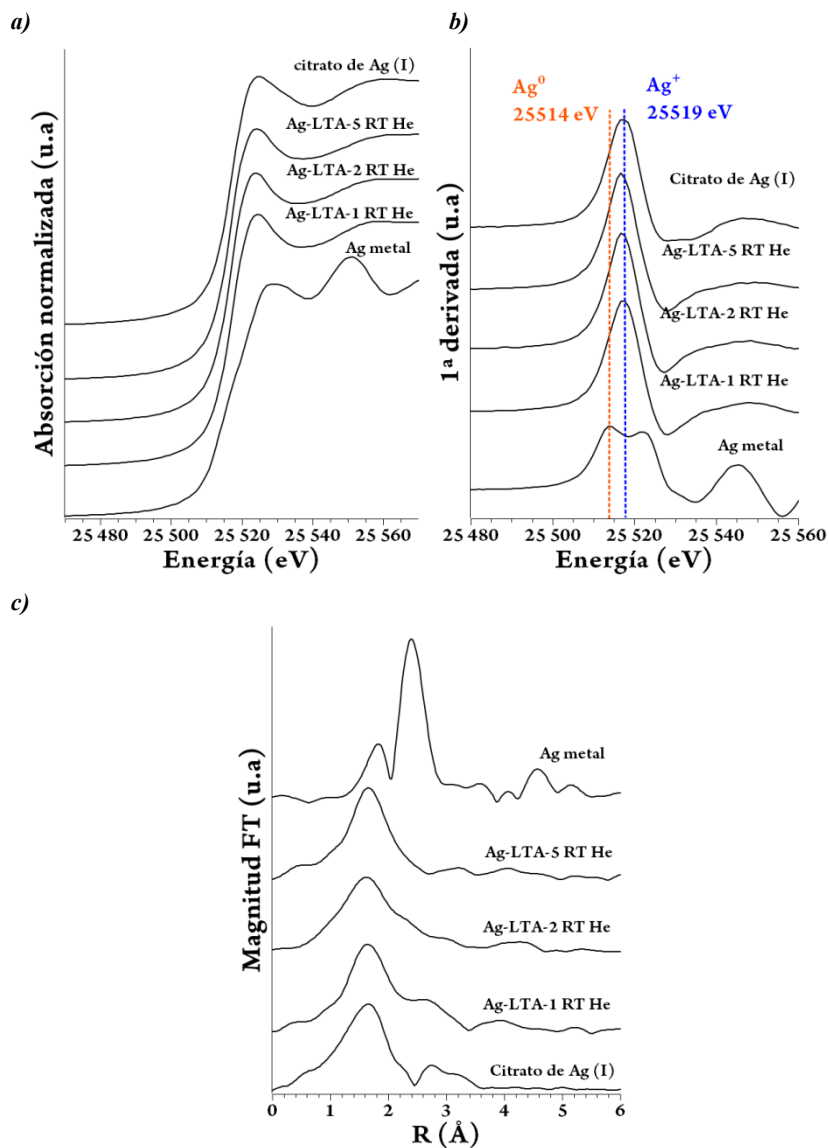


Figura 7.12. Espectros XANES (a), primera derivada de los mismos (b) y FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) (c) de las muestras iniciales Ag-LTA-1, Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 y de los compuestos de referencia citrato de plata (I) y plata metálica medidos en el borde de absorción K de la Ag.

Por tanto, para el ajuste de los picos de la FT se ha utilizado una combinación de las contribuciones Ag-O del compuesto modelo Ag-A totalmente intercambiada y deshidratada [57] y la contribución Ag-Ag de la plata metálica [58], cuyos valores de números de coordinación (CN) y distancias interatómicas (R) se facilitan en las tablas de resultados de las *figuras 7.15-7.17*.

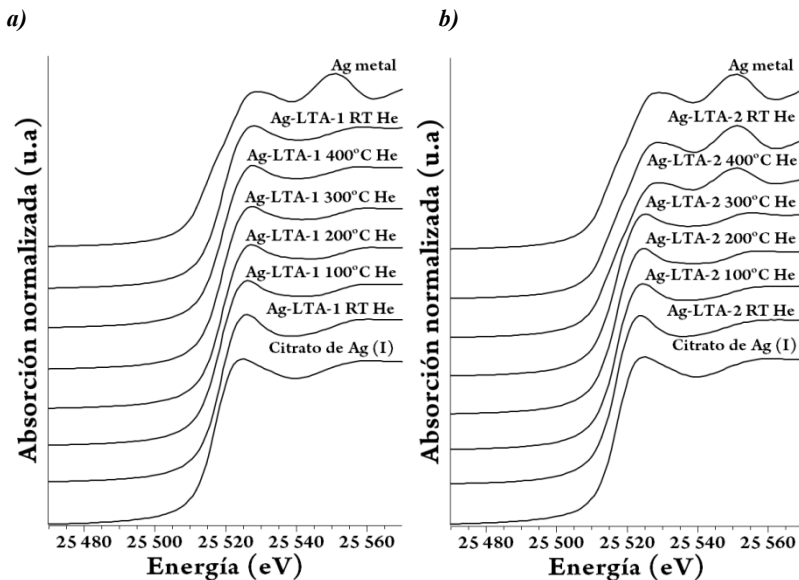
La distancia Ag-O observada en todas las muestras de Ag-LTA estudiadas en este trabajo a temperatura ambiente varía en el rango 2.29-2.32 Å, estando muy próxima a la obtenida en el modelo Ag-A utilizado en el ajuste de la primera esfera de coordinación ( $R_{\text{Ag-O}} = 2.28 \text{ \AA}$ ). En las muestras Ag-LTA-1 y Ag-LTA-2 se han identificado además átomos de plata y átomos de oxígeno del soporte a mayor distancia que los correspondientes a la primera esfera de coordinación. Las distancias  $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.87$  y  $2.93 \text{ \AA}$  observada en Ag-LTA-1 y Ag-LTA-2, respectivamente son ligeramente más largas que la distancia  $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.86 \text{ \AA}$  correspondiente a la primera esfera de coordinación de la plata metálica cuya estructura fcc está compuesta de 12 átomos de plata [58]. Como ya se ha comentado previamente, la muestra Ag-LTA-5 no presenta átomos de plata en el entorno cercano de coordinación ( $R < 3.3 \text{ \AA}$ ) y, por tanto, su entorno local se compone exclusivamente de átomos de oxígeno.

#### 7.4.5.1 TRATAMIENTO TÉRMICO EN ATMÓSFERA INERTE

Durante el tratamiento térmico en corriente de He, los espectros evolucionan de forma diferente en función de la relación Si/Al de la estructura y por tanto, del contenido de plata de la muestra. Existe una tendencia general a disminuir la intensidad de la línea blanca de los espectros con el aumento de la temperatura. En la *figura 7.13* se puede apreciar que este efecto es tanto más acusado cuanto mayor es la temperatura y menor es el contenido en plata de la muestra. La forma de los espectros XANES de las muestras Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 al terminar

el tratamiento térmico son muy similares al espectro XANES de la referencia de plata metálica así como la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) fijada en 25514 eV. Sin embargo, la evolución del espectro XANES de la muestra Ag-LTA-1 se detiene en un estado intermedio entre las referencias de citrato de plata (I) y plata metálica con un valor de la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) de 25516 eV, sugiriendo una probable coexistencia de los dos estados de oxidación al final del tratamiento térmico o la formación de una estructura tipo clúster  $Ag_m^{n+}$  con un estado de oxidación promedio intermedio ( $m > n$ ).

Si bien es cierto que la presencia de estas posibles estructuras con estados intermedios ya han sido observadas mediante técnicas complementarias en este trabajo y descritos en otros trabajos previos [37-41], no se conoce en detalle las características de las estructuras metálicas formadas, el estado de oxidación concreto de los átomos de plata ni el tamaño y la forma de los agregados formados.



c)

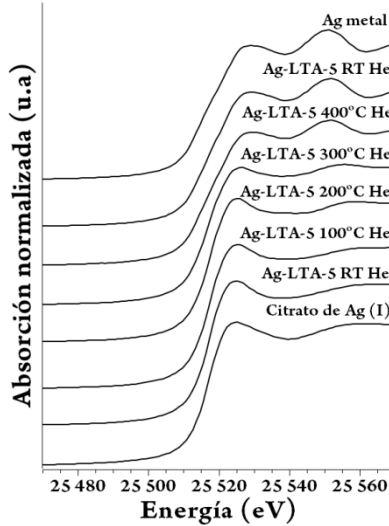


Figura 7.13. Conjunto de espectros XANES de las muestras Ag-LTA-1 (a), Ag-LTA-2 (b) y Ag-LTA-5 (c) durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte de He medidos en el borde de absorción K de Ag. Se han añadido los espectros de referencia de plata metálica y citrato de plata (I) para posibles comparaciones.

Los espectros XANES experimentales de las distintas muestras en cada etapa del tratamiento térmico fueron comparados con espectros teóricos obtenidos como combinaciones de la referencia de la plata metálica y la muestra de referencia Ag-A. De esta forma quedan representados los espectros XANES de los dos estados de oxidación de la plata en las muestras: Ag(0) y Ag(I) y los posibles estados intermedios. La cuantificación se ha llevado a cabo minimizando el error cuadrático de los espectros experimentales respecto a las combinaciones lineales. Los resultados se muestran en la *figura 7.14*.

	Ag-LTA-1	Ag-LTA-2	Ag-LTA-5
RT	+1	+1	+1
100 °C	+6/7	+4/5	+1
200 °C	+4/5	+4/5	+1
300 °C	+3/4	+3/5	+1/2
400 °C	+5/7	0	0
RT	+2/3	0	0

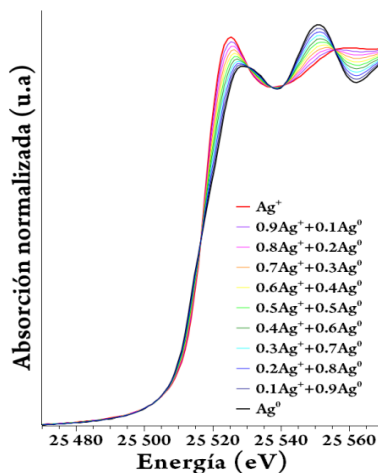
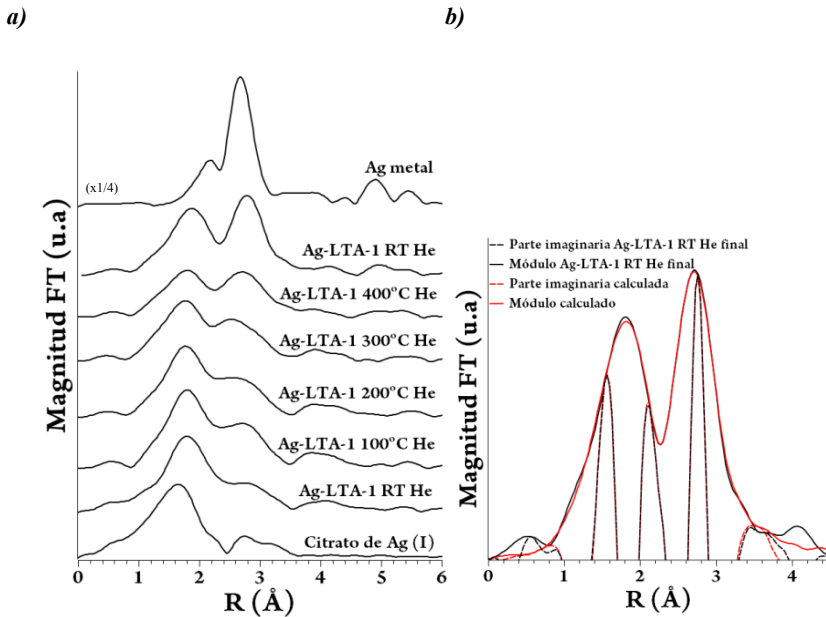


Figura 7.14. Muestra de las combinaciones lineales  $Ag^+/Ag^0$  realizadas usando como referencias Ag-LTA-1 RT He ( $Ag^+$ ) y plata metálica ( $Ag^0$ ) así como los estados de oxidación calculados minimizando el error cuadrático de los espectros experimentales de cada una de las etapas del proceso de activación de las muestras Ag-LTA-1, Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5.

En la parte superior de las figuras 7.15-7.17 se puede apreciar la evolución de la Transformada de Fourier (FT) de la señal EXAFS durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte de las muestras Ag-LTA-1, Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 junto con las referencias de citrato de plata (I) y plata metálica. La intensidad y posición de los dos primeros picos varía con el aumento de la temperatura; el primer pico dominante en las muestras iniciales disminuye su intensidad, en favor del segundo que gana intensidad. En la práctica, esta observación cualitativa se traduce en una disminución progresiva del número de átomos de oxígeno de la primera esfera de coordinación y un aumento del número de átomos de plata como segundos vecinos. En ambos casos, se produce un acortamiento de las distancias interatómicas; cabe destacar que el máximo acortamiento de la distancia Ag-O se produce durante las dos primeras etapas del calentamiento (100-200 °C) como consecuencia de la pérdida de los oxígenos de las moléculas de agua que coordinan al centro de  $Ag^+$

en el material hidratado. En los tres materiales Ag-LTA, las distancias intermetálicas observadas durante el tratamiento térmico son relativamente más cortas que las descritas para la plata metálica, con una reducción media entre 1.4-3 %, incluso en las estructuras Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 que presentan un número de coordinación de átomos de plata cercano a 12. Esto puede ser indicativo de la presencia de nanopartículas de plata o agregados metálicos en las estructuras zeolíticas.





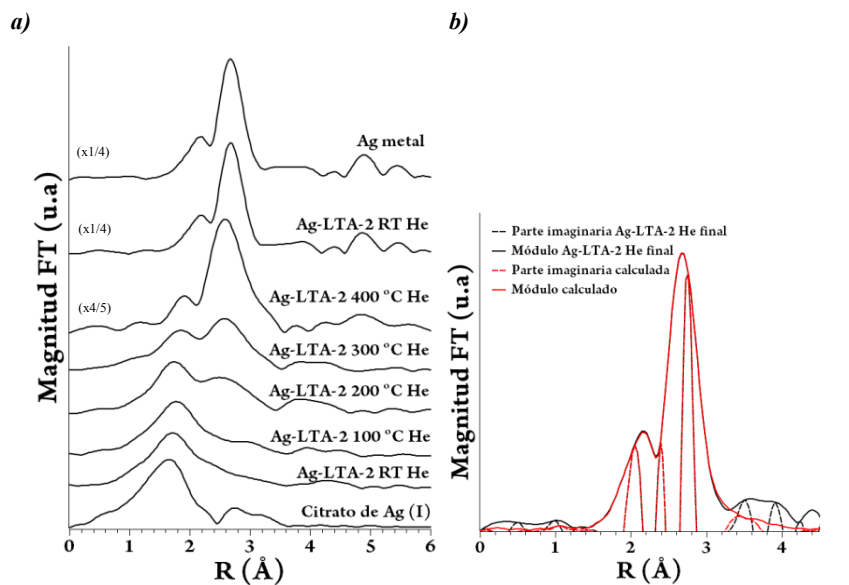
c)

		R(Å) <sup>c</sup>	CN <sup>d</sup>	DW (Å <sup>-2</sup> ) <sup>e</sup>	ΔE <sub>0</sub> <sup>f</sup>	R <sub>r</sub> <sup>g</sup> (%)	$\frac{K_{\max}-K_{\min}^a}{R_{\max}-R_{\min}^b}$
RT	Ag-O	2.333	3.2	0.016	1.92	4.9	2.6-11.8
	Ag-O	2.851	1.5	0.008	1.42		
	Ag-Ag	2.872	1.7	0.016	2.92		1.1 3.5
100	Ag-O	2.268	2.8	0.016	2.33	2.3	2.7-11.5
	Ag-O	2.810	1.6	0.008	1.83		
	Ag-Ag	2.830	2.8	0.019	3.33		1.1 3.3
200	Ag-O	2.251	2.5	0.015	2.50	2.2	2.8-11.7
	Ag-O	2.804	1.5	0.010	2.00		
	Ag-Ag	2.823	2.9	0.021	3.50		1.1 3.3
300	Ag-O	2.242	2.0	0.020	3.11	2.9	2.8-11.8
	Ag-O	2.805	1.2	0.010	3.61		
	Ag-Ag	2.814	3.0	0.022	2.58		1.1 3.3
400	Ag-O	2.252	1.6	0.021	2.07	3.5	2.6-10.8
	Ag-O	2.807	0.8	0.010	1.56		
	Ag-Ag	2.810	3.5	0.024	1.63		1.2 3.4
RTE	Ag-O	2.272	1.9	0.013	1.31	2.1	2.6-11.3
	Ag-O	2.799	1.8	0.010	0.80		
	Ag-Ag	2.840	3.6	0.015	2.30		1.1 3.2
	Ag-Ag	-	-	-	-		

Ajustes realizados utilizando el modelo Ag-A:  $R_{Ag-O1}(\text{Å})=2.284$  y  $R_{Ag-O2}(\text{Å})=2.973$  y el de plata metálica:  $R_{Ag-Ag}(\text{Å})=2.889$  y  $d_{Ag-Ag2}(\text{Å})=4.086 \text{ Å}$

Figura 7.15. Conjunto de FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) del borde K de la Ag medidos durante el tratamiento térmico en He de la muestra Ag-LTA-1 y referencias de Ag metal y citrato de Ag (I) para comparación (a), ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (b) y resultados del ajuste de los parámetros EXAFS (c) donde:

<sup>a</sup>Rango de k utilizado para la FT; <sup>b</sup>Rango de R utilizado para el ajuste; <sup>d</sup>Distancia interatómica; <sup>c</sup>Número de átomos vecinos; <sup>e</sup>Factor Debye Waller o de desorden térmico y estático; <sup>f</sup>Corrección de E<sub>0</sub>; <sup>g</sup>Bondad del ajuste.



c)

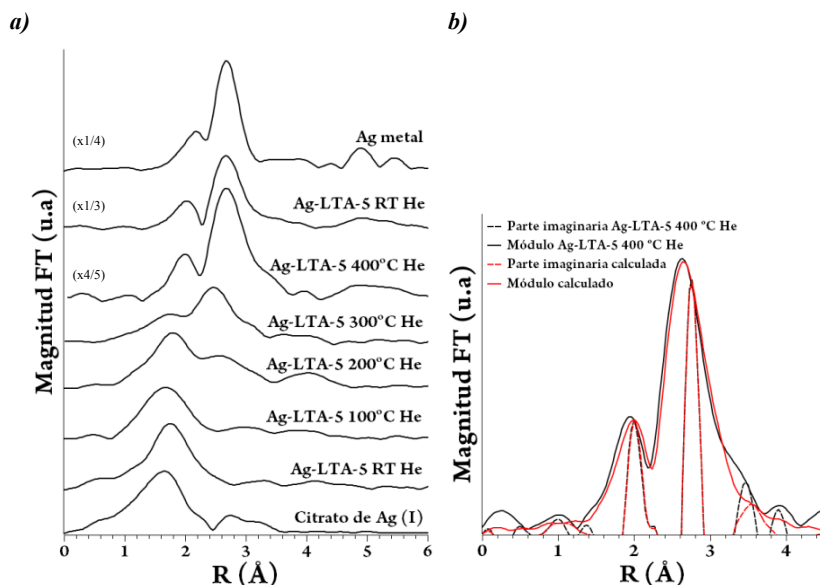
		$R(\text{\AA})^c$	$CN^d$	$DW (\text{\AA}^{-2})^e$	$\Delta E_0^f$	$R_r^g(\%)$	$\frac{K_{\max}-K_{\min}^a}{R_{\max}-R_{\min}^b}$
RT	Ag-O	2.313	2.9	0.016	0.51	7.8	2..6-10.4
	Ag-O	2.892	0.7	0.005	0.01		
	Ag-Ag	2.900	1.3	0.016	1.51		1.1-3.3
100	Ag-O	2.293	2.6	0.018	2.25	7.3	2.6-10.4
	Ag-O	2.831	0.7	0.007	2.75		
	Ag-Ag	2.877	1.5	0.018	3.25		1.1-3.3
200	Ag-O	2.265	2.4	0.017	1.46	5.9	2.9-11.0
	Ag-O	2.809	1.0	0.008	2.70		
	Ag-Ag	2.825	2.7	0.020	2.34		1.1- 3.3
300	Ag-O	2.260	1.4	0.019	0.25	6.6	2.9-10.4
	Ag-O	2.800	1.1	0.010	0.75		
	Ag-Ag	2.802	3.6	0.020	1.25		1.2 3.2

400	Ag-O	2.287	0.8	0.022	0.22	6.3	2.3-11.7
	Ag-O	-	-	-	-		
	Ag-Ag	2.808	11.0	0.022	1.22		1.4-3.2
RTE	Ag-O	-	-	-	-	4.8	2.3-14.9
	Ag-O	3.301	4.1	0.007	2.20		
	Ag-Ag	2.851	11.6	0.010	1.34		1.7-3.2
	Ag-Ag	3.995	5.0	0.012	0.84		

Ajustes realizados utilizando el modelo Ag-A:  $R_{Ag-O1}(\text{Å})=2.284$  y  $R_{Ag-O2}(\text{Å})=2.973$  y el de plata metálica:  $R_{Ag-Ag}(\text{Å})=2.889$  y  $d_{Ag-Ag}(\text{Å})=4.086 \text{ Å}$

Figura 7.16. Conjunto de FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) del borde K de Ag medidos durante el tratamiento térmico en He de la muestra Ag-LTA-2 y referencias de Ag metal y y citrato de Ag (I) para comparación (a), ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (b) y resultados del ajuste de los parámetros EXAFS (c) donde:

<sup>a</sup>Rango de  $k$  utilizado para la FT; <sup>b</sup>Rango de  $R$  utilizado para el ajuste; <sup>d</sup>Distancia interatómica; <sup>e</sup>Número de átomos vecinos; <sup>f</sup>Factor Debye Waller o de desorden térmico y estático; <sup>f</sup>Corrección de  $E_0$ ; <sup>g</sup>Bondad del ajuste.



c)

		R(Å) <sup>c</sup>	CN <sup>d</sup>	DW (Å <sup>-2</sup> ) <sup>e</sup>	ΔE <sub>0</sub> <sup>f</sup>	R <sub>f</sub> <sup>g</sup> (%)	$\frac{K_{\max}-K_{\min}^a}{R_{\max}-R_{\min}^b}$
RT	Ag-O	2.299	2.9	0.015	2.61	3.6	2.7-11.1
	Ag-O	2.902	0.7	0.005	3.07		
	Ag-Ag	-	-	-	-		1.1-2.6
100	Ag-O	2.263	2.7	0.018	2.40	8.1	2.8-10.1
	Ag-O	2.802	0.5	0.008	1.90		
	Ag-Ag	2.851	1.10	0.018	3.40		1.1 3.4
200	Ag-O	2.263	2.6	0.018	1.66	7.9	2.8-10.9
	Ag-O	2.800	1.0	0.010	2.15		
	Ag-Ag	2.805	2.50	0.019	2.64		1.1 3.2
300	Ag-O	2.260	1.3	0.020	1.01	6.6	2.8-10.4
	Ag-O	2.801	0.8	0.010	1.51		
	Ag-Ag	2.771	4.0	0.021	0.50		1.1-3.2
400	Ag-O	-	-	-	-	6.3	2.4-10.7
	Ag-O	-	-	-	-		
	Ag-Ag	2.813	10.8	0.021	0.62		1.6 3.2
RTE	Ag-O	-	-	-	-	5.0	2.3-12.3
	Ag-O	-	-	-	-		
	Ag-Ag	2.832	11.0	0.015	0.99		1.7 3.2
	Ag-Ag	3.980	2.50	0.011	0.48	8.3*	1.7-4.1

Ajustes realizados utilizando el modelo Ag-A:  $R_{Ag-O1}(\text{Å})=2.284$  y  $R_{Ag-O2}(\text{Å})=2.973$  y el de plata metálica:  $R_{Ag-Ag}(\text{Å})=2.889$  y  $d_{Ag-Ag2}(\text{Å})=4.086 \text{ Å}$

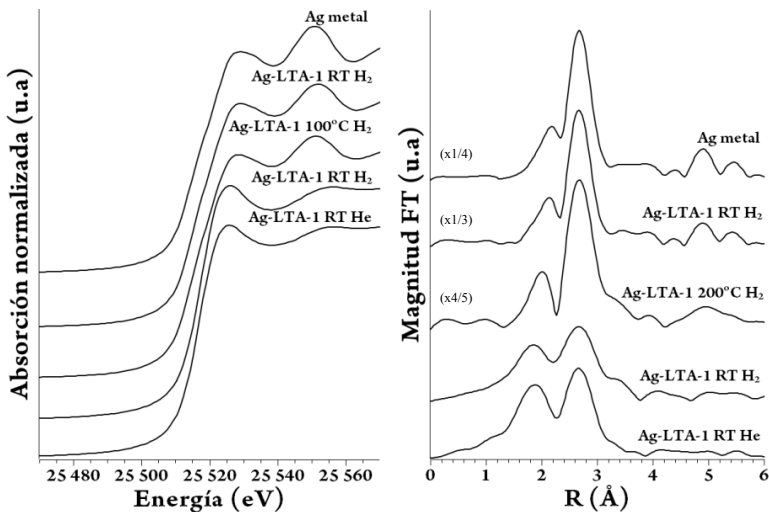
Figura 7.17. Conjunto de FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) del borde K de la Ag medidos durante el tratamiento térmico en He de la muestra Ag-LTA-5 y referencias de Ag metal y citrato de Ag (I) para comparación (a), ajuste del módulo y parte imaginaria de la FT de una de las etapas del proceso de activación (b) y resultados del ajuste de los parámetros EXAFS (c) donde:

<sup>a</sup>Rango de k utilizado para la FT; <sup>b</sup>Rango de R utilizado para el ajuste; <sup>d</sup>Distancia interatómica; <sup>c</sup>Número de átomos vecinos; <sup>e</sup>Factor Debye Waller o de desorden térmico y estático; <sup>f</sup>Corrección de E<sub>0</sub>; <sup>g</sup>Bondad del ajuste.

Por último se comprobó la estabilidad de las estructuras metálicas formadas durante el tratamiento térmico en atmósfera de He, calentando de nuevo el material hasta 200 °C en presencia de un gas reductor ( $H_2$ ). El conjunto de espectros de la región XANES así como la FT de la señal EXAFS de las tres muestras durante este experimento se presentan en la *figura 7.18*.

Los espectros de la región XANES y las FT de la señal EXAFS de las muestras con menor contenido metálico (Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5) no presentan cambios sustanciales con el tratamiento térmico en  $H_2$  dado que los átomos de metal se encuentran totalmente reducidos tras el tratamiento térmico en atmósfera de He. Sin embargo, el catalizador Ag-LTA-1 experimenta importantes variaciones tanto en la forma del espectro XANES, como en la posición del borde energético que al final del tratamiento se asemejan a los de la referencia de plata metálica, alcanzando el estado metálico al igual que los catalizadores Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 al final del tratamiento térmico en presencia de hidrógeno.

a)



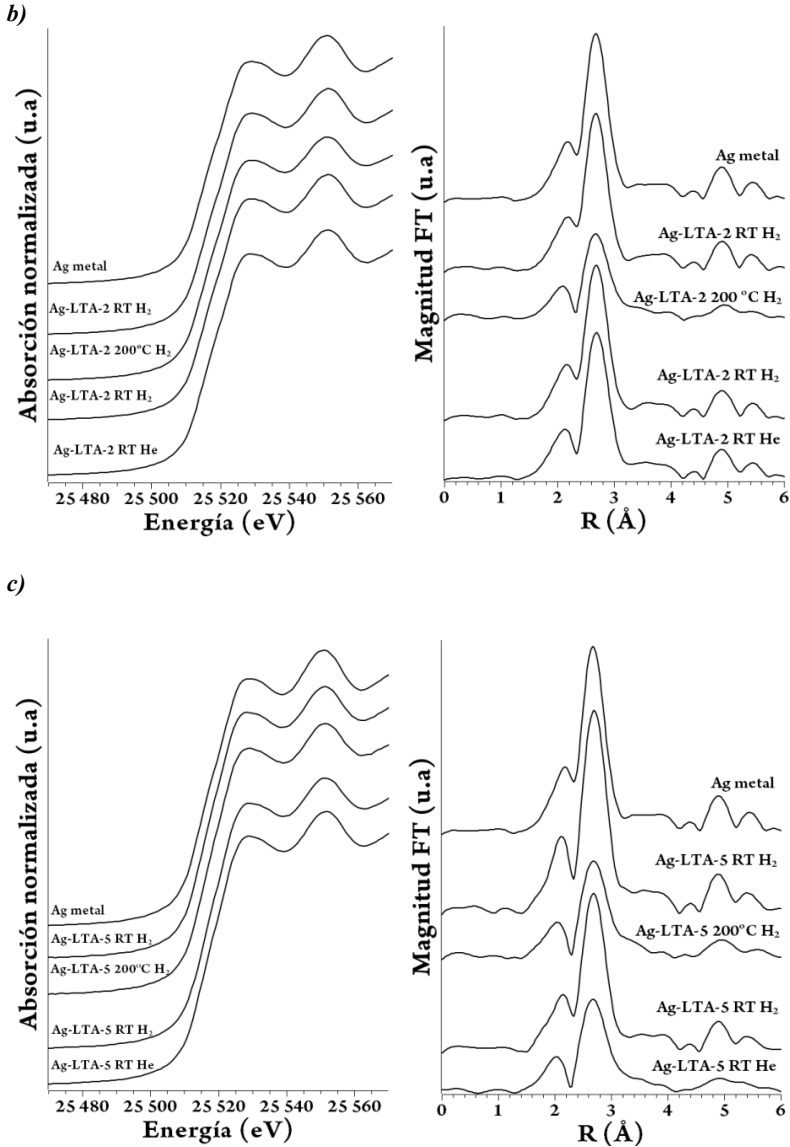
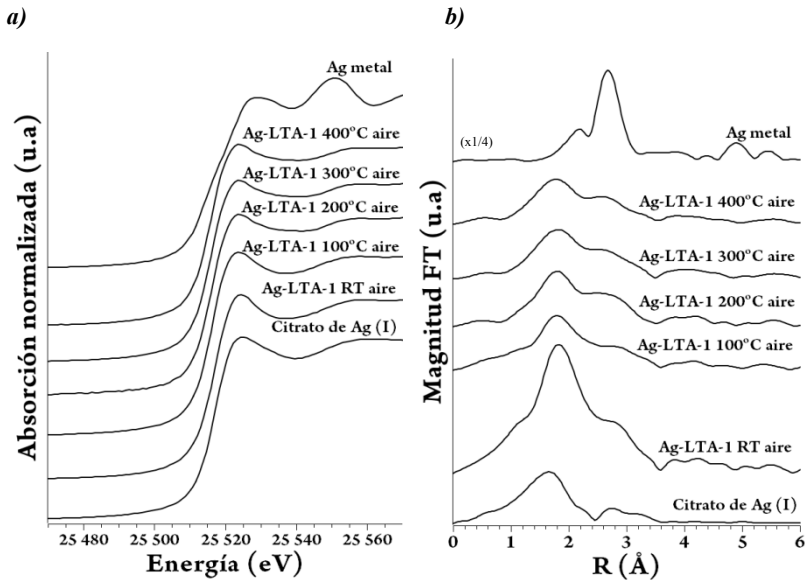


Figura 7.18. Espectros XANES (izq.) y conjunto de FT de la señal EXAFS ( $k^2 \cdot x$  FT) de las muestras Ag-LTA-1 (a), Ag-LTA-2 (b) y Ag-LTA-5 (c) durante su post-tratamiento térmico en atmósfera reductora de H<sub>2</sub> medidos en el borde K de la Ag.

7.4.5.2 INFLUENCIA DEL TIPO DE ATMÓSFERA EN LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS FORMADAS

Se ha llevado a cabo el tratamiento térmico en aire sobre el catalizador Ag-LTA-1 con el fin de comprobar la influencia de la atmósfera utilizada en el tipo de estructuras metálicas formadas en el soporte zeolítico durante el tratamiento térmico.

Se aprecia en la *figura 7.19a* que los cambios en la región XANES son poco importantes y fundamentalmente se observa un ligero desplazamiento del borde de absorción y pérdida de intensidad de la línea blanca: la posición del borde de absorción de  $\text{Ag}^+$  a 25519 eV permanece inalterado durante el proceso de calentamiento, sugiriendo que la mayoría de los centros de plata permanecen como  $\text{Ag}^+$  durante todo el tratamiento.



c)

		R(Å) <sup>c</sup>	CN <sup>d</sup>	DW (Å <sup>2</sup> ) <sup>e</sup>	ΔE <sub>0</sub> <sup>f</sup>	R <sub>f</sub> <sup>g</sup> (%)	$\frac{K_{\max}-K_{\min}^a}{R_{\max}-R_{\min}^b}$
RT	Ag-O	2.344	7.2	0.015	0.05	8.3	2.6-10.8
	Ag-O	2.853	2.7	0.005	-0.32		
	Ag-Ag	2.872	4.0	0.015	0.50		
100	Ag-O	2.316	2.8	0.015	1.95	7.9	2.6-10.5
	Ag-O	2.856	0.8	0.005	1.45		
	Ag-Ag	2.855	2.1	0.018	2.45		
200	Ag-O	2.254	2.4	0.017	2.03	4.1	2.6-10.5
	Ag-O	2.792	1.2	0.008	1.51		
	Ag-Ag	2.818	2.8	0.019	2.50		
300	Ag-O	2.248	2.6	0.021	2.90	1.6	2.8-10.5
	Ag-O	2.790	1.1	0.009	3.28		
	Ag-Ag	2.810	3.1	0.023	2.72		
400	Ag-O	2.240	2.4	0.021	2.33	1.6	2.8-10.5
	Ag-O	2.783	1.1	0.013	2.83		
	Ag-Ag	2.787	2.9	0.023	1.70		

Ajustes realizados utilizando el modelo Ag-A:  $R_{Ag-O1}(\text{Å})=2.284$  y  $R_{Ag-O2}(\text{Å})=2.973$  y el de plata metálica:  $R_{Ag-Ag}(\text{Å})=2.889$  y  $d_{Ag-Ag2}(\text{Å})=4.086 \text{ Å}$

Figura 7.19. Conjunto de espectros XANES (a) y FT de la señal EXAFS ( $k^2 \times FT$ ) (b) de la muestra Ag-LTA-1 durante el tratamiento térmico en atmósfera oxidante (aire). Los espectros de referencia de plata metálica y citrato de plata (I) son añadidos para posibles comparaciones. Resultados del ajuste de los parámetros EXAFS (c) donde:

<sup>a</sup>Rango de k utilizado para la FT; <sup>b</sup>Rango de R utilizado para el ajuste; <sup>c</sup>Número de átomos vecinos; <sup>d</sup>Distancia interatómica; <sup>e</sup>Factor Debye Waller; <sup>f</sup>Corrección de E<sub>0</sub>; <sup>g</sup>Bondad del ajuste.



La muestra inicial de Ag-LTA-1 presenta un elevado número de átomos de oxígeno y de plata como primeros vecinos, valores que tienden a disminuir a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. La pérdida de átomos de oxígeno en la primera esfera de coordinación ya había sido observada en el tratamiento en atmósfera inerte, aunque aquí es mucho más significativa. Sin embargo, la disminución del número de átomos de plata en el entorno cercano durante el tratamiento térmico en presencia de O<sub>2</sub> contrasta con el aumento del número de coordinación de la plata observado en la misma muestra en presencia de He, mostrando que la presencia de O<sub>2</sub> favorece una posible redistribución de la plata en la zeolita LTA-1. Cabe destacar que una vez alcanzados los 200 °C de temperatura, la estructura del material y en concreto de los centros activos, no parece verse afectada por el aumento de la temperatura ni por la presencia de oxígeno durante el proceso de calentamiento de la muestra, tal y como reflejan los valores ajustados de los parámetros EXAFS.

## 7.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Conocer la naturaleza de las especies activas en estos materiales, así como los detalles de la estructura espacial o electrónica de las especies activas en catálisis pueden ser determinantes en el comportamiento de un material como catalizador para una determinada reacción química.

En concreto, el proceso de activación de los catalizadores previo a su uso en las reacciones químicas es importante para obtener especies catalíticamente activas en las reacciones de interés, y su caracterización exhaustiva ayuda a comprender su papel en las reacciones químicas y a mejorar los catalizadores haciéndolos más eficientes y selectivos hacia el producto deseado. En este estudio se ha empleado la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) *in situ* que es muy adecuada para la obtención de información estructural y electrónica de

especies de Ag intercambiadas en zeolitas LTA con diferente relación en Si/Al, durante su proceso de activación térmico en diferentes atmósferas.

Las tres muestras LTA de relación Si/Al: 1, 2 y 5 intercambiadas con plata conservan la integridad estructural y la morfología como se ha podido comprobar de los resultados XRD y TEM, respectivamente. El microanálisis (EDX) acoplado a la técnica de microscopía electrónica (FESEM) muestra que existe una buena dispersión del metal en la estructura zeolítica. Esta elevada dispersión ha sido confirmada con la ausencia de picos de difracción en los diagramas de difracción de rayos X atribuidos a óxido de plata o plata metálica, además de por la información relativa al entorno local del metal obtenida a partir del análisis de los datos de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS). En las tres muestras, los cationes monovalentes de Ag parecen encontrarse estabilizados por los oxígenos de las paredes de poros y canales de la zeolita LTA, así como fundamentalmente por las moléculas de agua presentes en el material inicialmente hidratado [40, 41, 59]. El número de coordinación así como la distancia interatómica de la plata a los átomos de oxígeno coincide con el encontrado en los complejos de  $\text{Ag}^+$  que suelen tener una coordinación tetraédrica como el complejo  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  en solución acuosa [41].

Las distancias interatómicas observadas de la Ag a los primeros átomos vecinos así como los números de coordinación obtenidos concuerdan en gran medida con los publicados para la estructura cristalográfica del modelo Ag-A [57], así como con los estudios previos utilizando XAS sobre zeolita A y otras similares como zeolita X completamente intercambiadas con cationes  $\text{Ag}^+$  [37, 38, 41]. En las muestras con mayor contenido en plata, es decir en las zeolitas Ag-LTA de relación Si/Al: 1 y 2, se ha identificado también la presencia de una pequeña cantidad de plata a una distancia ligeramente más corta que la observada en la referencia de plata metálica, lo que sugiere la posibilidad de la presencia de una pequeña proporción de algún tipo de fase metálica de plata o parcialmente reducida en la zeolita. La existencia de átomos de plata en el

entorno cercano de las estructuras con mayor contenido en metal ya ha sido previamente observado [39-41]. La distancia  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  obtenida (2.87-2.93 Å) es considerablemente mayor que la suma de los radios iónicos  $\text{Ag}^+$  (2.54 Å) [46]. La presencia de especies de Ag con distancias interatómicas Ag-Ag tan largas ha sido atribuida a la presencia de centros metálicos cargados positivamente dentro de la caja de la zeolita LTA dominados por las interacciones de Coulomb, tal y como ya indicaron Brändle *et al.* [60]. Miyanaga *et al* [40] sugieren la formación de especies tipo fcc de los cationes de plata en la estructura hidratada Ag/LTA-1 que dan lugar a estructuras de plata con un número de coordinación de Ag de 3 y distancias de 2.88 Å. Finalmente, algunos autores atribuyen el origen de las correlaciones Ag-Ag observadas en EXAFS a la presencia de unidades estructurales similares a las especies  $\text{Ag}_6^{4+}$  de algunos compuestos oxídicos [61, 62]; sin embargo la distancia Ag-O es excesivamente larga ( $R_{\text{Ag-O}}= 2.32$  Å) comparado con el modelo de óxido de plata (I) donde la distancia Ag-O es 2.01 Å. Teniendo esto en cuenta y la ausencia de estructura analizable a  $R > 3$  Å (sin corrección) sugiere la ausencia de fases oxídicas. Por tanto, la explicación más probable es la existencia de pequeñas estructuras polimetálicas catiónicas estabilizadas en el soporte zeolítico o bien la existencia de clústeres de plata diméricas o de bajo número de átomos metálicos similares en las muestras con mayor contenido en metal, que explicaría la larga distancia observada a los oxígenos vecinos y la relativa corta distancia a los otros átomos de metal. En el caso particular de la muestra Ag-LTA-5, sólo se identifican oxígenos en el entorno cercano de coordinación del metal, sugiriendo que la mayoría de centros del metal se encuentran aislados en la zeolita LTA-5 en forma catiónica  $\text{Ag}^+$ .

Durante la activación térmica de los materiales en atmósfera inerte, se aprecian grandes diferencias en función de la relación Si/Al de la zeolita y por tanto, del contenido en plata de las misma. Sin embargo, hasta 200 °C el comportamiento de todas las muestras Ag-LTA es similar, ya que se produce la deshidratación del material acompañado de una reducción

parcial de los centros del metal. La eliminación de las moléculas de agua origina una reducción del número de coordinación del oxígeno alrededor del átomo central de Ag y con ello los enlaces Ag-O restantes y correspondientes a los oxígenos de la zeolita se vuelven más fuertes reflejado en una reducción de la distancia de enlace Ag-O. De forma paralela, se produce un ligero incremento en el número de coordinación de Ag y la reducción de la distancia intermetálica que, en el caso particular de Ag-LTA-5, evoluciona de un catión totalmente aislado en la estructura zeolítica a la formación de enlaces Ag-Ag entre átomos de plata en el entorno cercano. A pesar de no existir cambios sustanciales en la región XANES, esta reducción en distancia e incremento del número de átomos de plata en el entorno local derivado, durante la deshidratación del material, sugiere que los cationes monovalentes de plata ( $\text{Ag}^+$ ) se reducen parcialmente a la vez que tiene lugar la pérdida del agua contenida en el material. A 200°C, se puede asegurar que el material está completamente deshidratado, ya que el número de coordinación de átomos de oxígeno así como la distancia a estos se mantiene inalterable hasta concluir el experimento.

Por encima de 200 °C, existe una clara división en el comportamiento de las muestras que distingue entre los distintos tipos de especies de plata formadas en las distintas zeolitas. Por un lado, la muestra Ag-LTA-1 experimenta una lenta y paulatina reducción de los átomos de plata que se refleja en un pequeño aumento en el número de coordinación por átomos de plata en la primera esfera de coordinación y un ligero acortamiento de la distancia intermetálica. Los cationes de  $\text{Ag}^+$  por tanto parecen ser altamente estables en el soporte zeolítico siendo probablemente necesaria una mayor temperatura para poder reducir totalmente los centros de plata, aunque no se puede descartar que la reducción esté limitada por la difusión de los cationes metálicos a través de los poros y canales debido al alto porcentaje de plata incorporada en la estructura. Al finalizar el proceso de activación en la muestra Ag-LTA-1, el número de coordinación de plata es de 3.8 y se encuentran dos distancias de enlace

Ag-Ag del metal a 2.83 y 2.89 Å respectivamente, lo que corresponde con la formación de clústeres de pequeño tamaño embebidos en el soporte zeolítico. Se ha publicado que las partículas de tamaño nanométrico e inferiores al presentar una mayor proporción de átomos en superficie, y por tanto un número de coordinación pequeño, suelen presentar una contracción de sus parámetros de celda unidad respecto de la plata pura [61, 62] alcanzando contracciones de hasta 3.4 % en nanopartículas menores de 1.4 nm [61, 63]. Los átomos de plata en la muestra Ag-LTA-1 presentan una carga positiva de +2/3 calculada por el método de combinaciones lineales de la región XANES (*figura 15*) y cuya carga neta parece ser compensada por los oxígenos de la propia red zeolítica que permanecen en el entorno cercano de coordinación. Sin embargo, no se puede excluir la posibilidad de que se formen clústeres tipo óxido de Ag de pequeño tamaño. Algunos autores [61, 63] proponen la presencia de este tipo de estructuras para explicar la excesiva contracción de los enlaces Ag-Ag. Es el caso de la estructura tipo  $\text{Ag}_6\text{O}_2$  con una distancia  $R_{\text{Ag-Ag}} = 2.751 \text{ \AA}$  y que podría ser precursora de nanopartículas de plata cristalinas [61, 63]. Sin embargo otros autores como Kim *et al.* [57, 64, 65] o Miyanaga *et al.* [40] basados en estudios XAS y XRD describen la existencia de estructuras tipo  $(\text{Ag}_6)^+(\text{Ag}_6)^0$  o  $(\text{Ag}_8)^+(\text{Ag}_6)^0$  con átomos reducidos en el centro de las caras de un cubo formado por los cationes de plata de la estructura zeolítica y todo ello estabilizado y compensado por los oxígenos de la zeolita A y cuyos valores concuerdan con los obtenidos en este estudio. Sin embargo, debe de existir una mayor proporción de especies catiónicas que de átomos metálicos, así como un menor tamaño medio de los clústeres en la zeolita LTA-1 totalmente deshidratada que podría corresponder con una estructura  $(\text{Ag}_8)^+(\text{Ag}_4)^0$  donde 2 de los vértices del octaedro formado por los átomos reducidos están ausentes [64].

Los espectros XANES de Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 al terminar el proceso de activación coinciden con el de la referencia de plata metálica, además de presentar los mismo picos en la FT de la señal EXAFS, lo que indica

que prácticamente la totalidad de centros en el material están reducidos a su estado elemental. Aún alcanzando un número de coordinación de átomos de plata de 11 -12 muy similar a la referencia de plata metálica, las distancias e intensidad de los picos de la FT es menor, siendo más acusado en la muestra de relación Si/Al: 5 que en la Si/Al: 2. Esto sugiere la presencia de un menor tamaño de las partículas metálicas [66]. La estrecha distribución de tamaños de partículas metálicas observadas por TEM para Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 permiten confirmar los resultados del análisis EXAFS. Con estos tamaños de partícula es de esperar que se encuentren en la superficie de la zeolita ya que las cavidades de la zeolita A son demasiado pequeñas para albergar nanopartículas metálicas de estos tamaños.

Analizando las etapas del proceso de activación de las muestras Ag-LTA-2 y Ag-LTA-5 con más detalle, se puede apreciar que existe una temperatura crítica a partir de la que el número de coordinación alcanza el valor final de 11-12 átomos de plata y se completa la reducción de los centros de plata. Esta temperatura es 300 °C en ambos casos en la que existe una estructura precursora común de las partículas de plata metálica con valores de los parámetros EXAFS muy similares a los obtenidos al final del proceso de activación de la muestra Ag-LTA-1. Sin embargo, las distancias intermetálicas en estos materiales son más cortas que en LTA-1 ya que existe una menor carga positiva en el clúster de plata formado (aumentando la relación Si/Al de 1 a 2, la carga promedio de los átomos de Ag disminuye de +2/3 a +1/2), lo que indica que la coexistencia  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^0$  en los clústeres está dominada por la presencia mayoritaria de átomos metálicos y que existe una relación directa entre la carga y el contenido en plata de la muestra.

## 7.6. CONCLUSIONES

Las zeolitas LTA de diferente relación en Si/Al (1, 2 y 5) intercambiadas con cationes de  $\text{Ag}^+$  han sido preparadas con un contenido en metal de 48%, 30% y 8%, respectivamente y diferente grado de intercambio catiónico. Con el fin de entender el tipo de especies activas, se han realizado tres tipos de experimentos que incluyen la activación de los materiales en atmósfera inerte (He), la comprobación de la estabilidad de las especies de plata formadas mediante tratamiento térmico en atmósfera reductora ( $\text{H}_2$ ) y un estudio de la influencia de la atmósfera de activación en las especies generadas de plata utilizando para ello una atmósfera oxidante (aire).

Las principales conclusiones de este estudio se resumen en los siguientes puntos:

- i. Los cationes de plata se encuentran altamente dispersos en los poros de la estructura zeolítica LTA y como entidades prácticamente aisladas tras su incorporación al soporte mediante intercambio catiónico, al no observarse ninguna fase de plata por medio de XRD y tras el estudio del entorno de coordinación del metal mediante EXAFS. Las muestras de relación Si/Al: 1 y 2, con mayor contenido en plata, presentan distancias entre átomos de plata que difícilmente puedan implicar la formación de enlace químico entre las especies de plata. La muestra de relación Si/Al: 5 sólo presenta los átomos de oxígeno del soporte y del agua presente en el material.
- ii. La estructura y la morfología en las zeolitas LTA con diferentes contenidos Si/Al se mantiene estable durante los tratamientos térmicos en He y  $\text{H}_2$  como lo demuestran los resultados XRD y TEM.
- iii. Durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte experimentan dos procesos principales: una primera etapa de deshidratación del material que es completa a 200 °C, acompañada de la reducción de los cationes de plata. Los átomos de plata de las muestras de relación Si/Al:2 y 5 se reducen totalmente mientras que la muestra de relación

Si/Al: 1 presenta especies  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Ag}^0$  en una proporción estimada de 0.65-0.35 utilizando el método de combinaciones lineales.

- iv. El tipo de especies de plata generadas durante el proceso de activación térmica también varía en función de la relación Si/Al de la estructura. Así, las muestras de relación Si/Al: 2 y 5 presentan partículas metálicas de tamaño nanométrico, hecho confirmado por TEM. Mientras que la muestra Si/Al: 1 presenta clústeres catiónicos  $(\text{Ag}_n)^{m+}$  de tamaño subnanométrico.
- v. El proceso de formación de las partículas metálicas de tamaño nanométrico de las estructuras metálicas de las muestras de mayor relación Si/Al evoluciona a través de un clúster intermedio que coincide en tamaño aunque no en carga con el observado en la muestra de relación Si/Al: 1 tratadas a 400 °C en He. La temperatura de formación de estos clústeres es en ambos casos de 300 °C, momento a partir del cual las especies de plata sinterizan y generan la partículas metálicas nanométricas. Existe una relación directa entre la carga del clúster formado y la cantidad de plata de la zeolita.
- vi. Cuanto menor es la relación Si/Al y mayor es la cantidad de plata en el soporte, los cationes se encuentran más estabilizados en la estructura siendo necesaria una mayor temperatura o tiempo para reducirse completamente. No puede descartarse la existencia de un problema de difusión de los cationes en la estructura de la zeolita LTA-1 debido al alto contenido en metal.
- vii. Las partículas de  $\text{Ag}^0$  presentes en los soportes de relación Si/Al: 2 y 5 son estables en corriente de  $\text{H}_2$  hasta 200 °C. Sin embargo, los clústeres de plata de la muestra Ag-LTA-1 se reducen totalmente y evolucionan hasta alcanzar el estado metálico, análogo al generado en las otras dos estructuras zeolíticas durante el proceso de activación térmico en atmósfera inerte.



## 7.7. BIBLIOGRAFÍA

1. E. Davy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1820, 110, 108-125.
2. C. A. Schuler. *Electronics: principles and applications*, ed. McGraw Hill Book Company. 2008, New York, USA.
3. P. Phillips. *Manufacture of Sulphuric Acid*, 1831.
4. B. Jackson. *An element of surprise: silver en The Edinburgh Geologist*, 2002.
5. The Silver Institute. <http://www.silverinstitute.org/site/supply-demand/>.
6. W.F. Furter. *Materials Applications*. Plenum Press, New York 1982, 29-83.
7. J. M. Cognion, J. Kervennal. *Soportes para catalizadores de plata utilizados en la producción de óxido de etileno*, 1980.
8. K. Inazu, T. Koyama, A. Miyaji, T. Baba. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2008, 51 (4), 205-216.
9. H. Zhao, J. Zhou, H. Luo, C. Zeng, D. Li, Y. Liu. *Catalysis Letters*, 2006, 108 (1), 49-54.
10. F. W. Zemichael, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert. *Catalysis Letters*, 2002, 80 (3), 93-98.
11. J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero. *Green Chemistry*, 2008, 10, 853-858.
12. T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda. *Angewandte Chemie International edition*, 2008, 47 (1), 138 -141.
13. J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori. *Applied catalysis B: Environmental*, 2004, 54, 137-144.
14. J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, T. Hattori. *Journal of Catalysis*, 2004, 222 (2), 368-376.
15. J. Shibata, K-I. Shimizu, Y. Takada, A. Shichi, H. Yoshida, S. Satokawa, T. Hattori. *Journal of Catalysis*, 2004, 227, 367-374.
16. S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki. *Applied catalysis B: Environmental*, 2005, 56, 51-56.
17. A. D. Russell, W. B. Hugo. *Progress in Medicinal Chemistry*, 1994, 31, 351-370.
18. M. S. Wysor. *Silver sulfadiazine en Antibiotics VI. Modes and Mechanisms of Microbial Growth Inhibitors*, 199-232. F. E. Hahn, 2012.

19. I. Sondi, B. Salopek-Sondi. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275, 177-182.
20. M. L. W. Knetsch, H. K. Leo. *Polymers*, 2011, 3, 340-366.
21. C. Lok, C-H. Ho, R. Chen, Q-Y. He, W-Y. Yu, H. Sun, C-M. Che. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2007, 12 (4), 527-534.
22. J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, M. J. Yacaman. *Nanotechnology*, 2005, 16, 2346-2353.
23. J. S. K. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, M.-H. Cho. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2007, 3 (1), 95-101.
24. H. Zhang, M. Wu, A. Sen. *Silver nanoparticle antimicrobials and related materials en Nano-Antimicrobials: Progress and Prospects*, 3-45. M. Rai N. Cioffi, Springer, 2012.
25. S. Egger, R. P. Lehmann, M. J. Height, M. J. Loessner, M. Schuppler. *Applied and environmental microbiology*, 2009, 75 (9), 2973-2976.
26. P. Appendini, J. H. Hotchkiss. *Innovative Food Science Emerging Technology*, 2002, 3, 113-126.
27. K. Kawahara, K. Tsuruda, K. Morishita, M. Uchida. *Dental Materials*, 2000, 16, 452-455.
28. Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. Kunisaki, T. Tsuchido. *Applied and environmental microbiology*, 2003, 69 (7), 4278-4281.
29. T. Baba, Y. Iwasea, K. Inazu, D. Masih, A. Matsumoto. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 101 (1-2), 142-147.
30. Y. Inoue, M. Hoshino, H. Takahashi, T. Noguchi, T. Murata, Y. Kanzaki, M. Sasatsu. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2002, 92, 37-42.
31. B. Kwakye-Awuah, C. Williams, M. A. Kenward, I. Radecka. *Journal of Applied Microbiology*, 2008, 104, 1516-1524.
32. R. E. Salmas, B. Demir, E. Yildirim, A. Sirkecioğlu, M. Yurtsever, M. G. Ahunbay. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (4), 1663-1671.
33. L. Ferreira, A. M. Fonseca, G. Botelho, C. Almeida-Aguiar, I. C. Neves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 160, 126-132.
34. P. Kaali, M. M. Pérez-Madrigal, E. Strömberg, R. E. Aune, G. Czél, S. Karlsson. *eXPRESS Polymer Letters*, 2011, 5 (12), 1028-1040.
35. J. Belloni E. Gachard, M. A. Subramanian *Journal of Materials Chemistry*, 1996, 6, 867-870.

36. F. Hugues G. A. Ozin. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87 (1), 99-97.
37. Y. Suzuki, N. Matsumoto, T. Aina, T. Miyanaga, H. Hoshino. *Polyhedron*, 2005, 24, 685-691.
38. T. Miyanaga, Y. Suzuki, N. Matsumoto, S. Narita, T. Aina, H. Hoshino. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 168, 213-220.
39. T. Miyanaga, H. Hoshino, H. Endo, H. Sakane. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1999, 6, 442-444.
40. T. Miyanaga, H. Hoshino, H. Endo. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, 8, 557-559.
41. Y. Suzuki, T. Miyanaga, H. Hoshino, N. Matsumoto, T. Aina. *Physica Scripta*, 2005, T115, 765-768.
42. T. Yamamoto, S. Takenaka, T. Tanaka, T. Baba. *Journal of Physics: Conference Series. 14th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14)*, 2009, 190, 012171.
43. B. Ravel. *J. Synchrotron Rad*, 2001, 8, 314-316.
44. J. Mustre de Leon J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers. *Journal of American Chemical Society*, 1991, 113 (14), 5135-5140.
45. S -W. Baek, J-R. Kim, S-K. Ihm. *Catalysis Today*, 2004, 93-95 (1), 575-581.
46. T. Furusawa, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, K-I. Aika. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 37, 205-216.
47. K. A. Bethke, H. H. Kung. *Journal of Catalysis*, 1997, 172, 93-102.
48. E.Sayah, D. Brouri, P. Massiani. *Catalysis Today*, 2013, 218-219, 10-17.
49. H. K. Beyer, P. A. Jacobs. *Studies in Surface Science Catalysis*, 1982, 12, 95-102.
50. E. Sayah, D. Brouri, A. Davidson, P. Massiani. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2010, 175, 711-714.
51. H. Berndt, M. Richter, T. Gerlach, M. Baerns. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 1998, 94 (14), 2043-2046.
52. C. Prestipino, C. Lamberti, A. Zecchina, S. Cresi, S. Bordiga, L.Palin, G. L. Marra. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, 142, 1963-1970.
53. N. S. Flores-López, J. Castro-Rosas, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Córdova, E. Larios-Rodríguez, m. Flores-Acosta. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1028, 110-115.
54. R. Seifert, R. Rytz, G.Calzaferrri. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104, 7473-7483.

55. A. Satsuma, U. Shibata, K-I. Shimizu, T. Hattori. *Catalysis Surveys from Asia*, 2005, 9 (2), 75-85.
56. P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, H. K. Beyer. *Journal of chemical Society Faraday Transactions I*, 1979, 75, 56-64.
57. Y. Kim, K. Seff. *American Chemical Society*, 1978, 100 (22), 6989-6997.
58. R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*, 1963, 1, 7-83.
59. L. R. Gellens, W. J. Mortier, J. B. Uytterhoeven. *Zeolites*, 1981, 1, 1-18.
60. M. Brändle, G. Calzaferri. *Research on Chemical Intermediates*, 1994, 20 (8), 783-806.
61. M. Dubiel, R. Schneider, H. Hofmeister, K-D. Schicke, J. C. Pivin. *The European Physical Journal D*, 2007, 43 (1), 291-294.
62. M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, Hofmeister H., W. Seifert. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 190, 012123.
63. M. Jansen. *Angewandte Chemie International Edition*, 1987, 26 (11), 1098-1110.
64. Y. Kim, K. Seff. *Journal of American Chemical Society*, 1977, 99 (21), 7055-7057.
65. Y. Kim, K. Seff. *American Chemical Society*, 1978, 100 (1), 175-180.
66. A. Baldansuren. *arXiv.org: Condensed Matter*, 2015, 1-10.

# **Conclusiones**



A continuación se presentan las conclusiones más relevantes derivadas de los resultados obtenidos durante la presente tesis doctoral:

- Se ha demostrado por medio de la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) que en la reacción de SCR de NO con propano sobre catalizadores de Co y Cu intercambiados en zeolitas, las especies activas son pares redox en las que los metales se encuentran con estados de oxidación diferentes: Cu(II)/Cu(I) y Co(II)/Co<sup>2-x</sup>.
- Esta misma técnica ha permitido entender la necesidad de la presencia de O<sub>2</sub> en la corriente de alimentación en esta reacción, siendo responsable de la reoxidación de las especies reducidas de Co y Cu durante el proceso catalítico.
- Se ha demostrado por medio de la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) que durante la activación de los catalizadores de Pd y Pt soportados sobre zeolitas Sn-Beta se forman aleaciones de metal noble con el Sn que migra desde el soporte a la nanopartícula. Se asocia a la formación de esta nanoaleación (M:Sn) la elevada actividad de estos materiales en las reacciones de hidrogenación selectiva de enlaces C=O y C=N.
- Se ha demostrado por medio de la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) que la reducibilidad de especies catiónicas de Ag intercambiada en zeolitas LTA depende fuertemente de su contenido en Al: las especies Ag(I) se reducen a menor temperatura cuanto menor es el contenido en Al durante la calcinación en aire. Así, se observa la presencia de especies parcialmente reducidas (Ag<sub>n</sub>)<sup>m+</sup> en la zeolita LTA de relación Si/Al: 1 a 400 °C, mientras que en las zeolitas de mayor relación (Si/Al: 2 y 5) las especies de plata se encuentran completamente reducidas a esta misma temperatura.





**Anexo**

**Crecimiento de nanotubos  
de carbono (SWNT) sobre  
catalizadores de Co-Mo  
soportados**



## **A.1. INTRODUCCIÓN**

Los nanotubos de carbono (CNTs) han encontrado un gran número de aplicaciones en nanotecnología en las últimas décadas. Estas estructuras presentan propiedades electrónicas, químicas y mecánicas destacables y muy relevantes para el desarrollo de nuevos materiales de aplicación en campos como el hidrógeno como vector energético, la catálisis y la electrónica [1]. Sin embargo, el elevado coste de la mayoría de los procesos y la dificultad de los métodos de producción a gran escala han ralentizado su comercialización [2]. La síntesis catalítica de los nanotubos de carbono se conoce desde hace tiempo, pero en la mayoría de los casos da lugar a formaciones nanoestructuradas no selectivas como nanotubos de carbono multicapa (MWNT) y fibras de carbono. Entre las diferentes técnicas de síntesis de nanotubos de carbono monocapa (SWNT), la deposición química catalítica de vapor (CCVD) se presenta como la técnica más prometedora para solventar estos problemas de selectividad, perfilándose como el método adecuado para el escalado del proceso, permitiendo además el control de la calidad de la quiralidad con la variación del tamaño de partícula.

Las atractivas y exclusivas propiedades ópticas y electrónicas de estos nanotubos de carbono, están directamente vinculadas a su estructura. Es por ello que el control selectivo de la distribución del tamaño de partícula metálica del catalizador, así como de la quiralidad de los nanotubos de carbono es un requisito indispensable para obtener estructuras de interés. Existe un gran número de estudios relacionados con la síntesis de nanotubos de carbono; sin embargo, las etapas críticas del mecanismo de crecimiento por CCVD no han sido elucidadas por completo. El mecanismo más común propuesto se divide en 5 etapas: i) activación de las especies metálicas (periodo de inducción), ii) descomposición de la fuente de carbono, iii) difusión del carbono a través o sobre el clúster metálico, iv) formación de la corona/núcleo de carbono (nucleación) y v) crecimiento del nanotubo de carbono. El periodo de inducción parece

influir particularmente en las nanoestructuras de carbono originadas en subsiguientes etapas y por consiguiente, es crucial en la selectividad del mecanismo de formación. Durante esta etapa los iones se movilizan en el soporte, haciéndolos más susceptibles a interactuar con el monóxido de carbono presente en la fase reactiva [3]. Una consecuencia directa de esta movilización de iones es la sinterización de grandes nanopartículas metálicas no selectivas a SWNT y por tanto indeseables en el proceso. Es fundamental controlar los parámetros que favorecen su formación, siendo los más relevantes y los más ampliamente estudiados: el porcentaje de metales presentes, la introducción de dopantes en los catalizadores bimetalicos [4, 5] y el tipo de soporte [6, 7].

Por tanto, la actividad y selectividad de las nanoestructuras formadas está influenciada por la estructura y comportamiento electrónico del catalizador. Estas características pueden ser modificadas introduciendo centros de metales de transición, dopantes o variando la naturaleza del soporte. Por ejemplo, el Co es un metal frecuentemente utilizado para este tipo de procesos y en concreto, el catalizador Co-Mo soportado sobre sílica presenta una alta selectividad a SWNT si lo comparamos con los catalizadores de Co monometálicos. Resasco *et al.*, propusieron que esta mejora en el comportamiento del catalizador es debida al efecto estabilizador del Mo, que impide la rápida reducción del Co, y de esta forma se consigue la formación de pequeños clústeres de Co altamente selectivos para la síntesis de SWNT [8]. Sin embargo, no sólo la coexistencia de metales afecta a la estabilidad del catalizador sino que el soporte seleccionado puede influenciar la reducibilidad de las especies metálicas, siendo la naturaleza exacta de las especies activas un tema de gran interés [4, 7].

El grupo de investigación del Prof. Monzón ha sintetizado vía CCVD una serie de catalizadores de Co-Mo soportados sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  con el objeto de entender la influencia que ejerce el soporte en las especies activas presentes y por ende la formación selectiva de nanotubos

de carbono monocapa (SWNT). Para el estudio se ha seleccionado la técnica espectroscópica de absorción de rayos X (XAS) y en concreto, se analizará en detalle la región cercana al borde de absorción (región XANES) que nos aportará información electrónica y geométrica de los centros activos de Co en cada etapa del proceso mediante la monitorización *in situ* de la reacción en condiciones catalíticas reales. Existen estudios de la estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS) previos únicamente del periodo de inducción o reducción del material, siendo por tanto la primera vez que se estudia la reacción completa de formación y crecimiento de nanotubos de carbono monocapa (SWNT) utilizando la técnica de *in situ* XANES.

## A.2. EXPERIMENTAL

Se sintetizaron diferentes catalizadores de Co-Mo (relación molar 3:1 Co/Mo) soportados sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub> mediante la técnica de deposición química catalítica de vapor (CCVD) descrita en bibliografía [3]. Se conformaron pastillas autoconsistentes de 13 mm de diámetro con los materiales en polvo calcinados, adecuadas para ser montadas en la celda multipropósito ITQ-ALBA Cells [características consultables en capítulo 3]. Cada uno de los catalizadores fue activado *in situ* a 500 °C en atmósfera reductora (100 mL·min<sup>-1</sup> y 5 % H<sub>2</sub>/He) cambiando posteriormente a las condiciones de formación de nanotubos: 90 % CO/He con un caudal de 16.5 mL·min<sup>-1</sup>, temperatura 700 °C y presión atmosférica.

Se realizaron medidas de XANES *in situ* en el borde de absorción K del Co (7709 eV) en la línea DIFFABS del Sincrotrón francés SOLEIL (París) en cada una de las etapas del proceso de crecimiento. Para la selección de la energía de rayos X incidente se optó por el cristal Si (1 1 1) del monocromador de doble cristal existente en la línea, óptimo para un rango de energías de 3-23 keV aplicando un desalineamiento del 50 % del segundo cristal para rechazar los armónicos de alta energía. Las muestras fueron medidas en transmisión usando diodos de Si para

registrar el haz de radiación incidente ( $I_0$ ) y transmitida ( $I_1$ ). Se colocó una lámina de metal Co al final de la línea experimental para el calibrado de energía en paralelo en cada medida y así mismo se midieron los espectros XANES de una serie de referencias de Co-  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - durante el transcurso del experimento para caracterizar los posibles estados de oxidación del metal.

La normalización de los espectros se llevó a cabo siguiendo los procedimientos standard con el programa *Athena* v.0.8.056 para Windows [9].

### A.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los rasgos del espectro cercanos a la energía umbral de absorción, absorción producida por una transición electrónica de un electrón interno cercano al núcleo de un elemento específico presente en un compuesto a un estado no enlazado o al continuo, son generalmente sensibles a la configuración electrónica y a la geometría del compuesto. En particular, la energía del borde de absorción ( $E_0$ ) aporta información del estado de oxidación promedio de las especies atómicas seleccionadas [10]. Así, la posición de este borde aparece generalmente a energías mayores cuanto mayor es el estado de oxidación, tal y como se puede observar de la comparación de las muestras de referencia de la *figura A.1*. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en algunos casos la naturaleza del ligando puede modificar la posición del nivel Fermi de energía, influenciando de esta manera la posición de éste  $E_0$  [11].

Las medidas XANES en el borde de absorción K del Co (7709 eV) en condiciones de operación de las muestras calcinadas de los catalizadores de Co-Mo (3:1) soportados sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  fueron realizadas con el objetivo de comprender la influencia del soporte en la actividad y selectividad del proceso en cada una de las etapas de formación de los nanotubos de carbono: (i) en aire a RT, (ii) durante la

etapa de inducción a 500 °C y 5 % H<sub>2</sub>/He y (iii) durante la nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono a 700 °C en flujo de CO.

**(i) En aire a RT**

La *figura A.1* muestra los espectros XANES de los compuestos de referencia de Co medidos durante el experimento, caracterizando diferentes estados de oxidación y geometrías: Co metal (Co<sup>0</sup>), CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Co<sup>2+</sup>), CoMoO<sub>4</sub> (Co<sup>2+</sup>) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Co<sup>2+</sup> - Co<sup>3+</sup>). Tal y como se ha descrito, la energía umbral de absorción (E<sub>0</sub>), fijada en el máximo de la primera derivada, varía en función del estado de oxidación del centro metálico; así el Co(0) aparece en 7709 eV, el Co(II) en CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CoMoO<sub>4</sub> en 7717 y 7721 eV respectivamente y 7723 eV para una valencia mixta Co(II)/Co(III) tipo espinela. El valor tan alto de la E<sub>0</sub> del compuesto CoMoO<sub>4</sub> fue comparado en bibliografía encontrándose un trabajo de Chiu *et al.* sobre los cambios experimentados en este parámetro con la variación de la relación Co:Mo en el compuesto β-CoMoO<sub>4</sub> [12]. Este grupo observó que disminuyendo la relación Co:Mo, el borde de absorción del Co se desplaza a energías mayores; por ejemplo, variando la relación Co:Mo entre 1:1 y 1:10 el E<sub>0</sub> experimentó un desplazamiento de +3.8 eV. Esto es explicado atendiendo a una posible sinergia entre los orbitales d vacíos del Mo(IV) y los orbitales d llenos de los átomos vecinos de Co(II) resultando en una reducción de la densidad electrónica alrededor de los átomos de Co. Esto ocasiona un desplazamiento del borde de absorción a energías más altas mostrando a los átomos como si tuvieran un estado de oxidación promedio más oxidado.

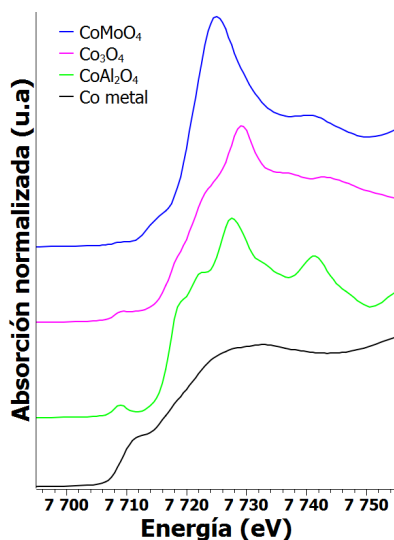


Figura A.1. Espectros XANES medidos en el borde de absorción K del Co de los compuestos de referencia Co metal, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMoO<sub>4</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Los espectros XANES de los tres catalizadores de estudio medidos en aire a RT se muestran en la *figura A.2* para así caracterizar el material en su estado inicial. Se puede apreciar que la forma del espectro del catalizador Co-Mo/SiO<sub>2</sub> es similar a la del compuesto de referencia CoMoO<sub>4</sub> y la posición del máximo de sus derivadas coincide en energía. Estas similitudes entre la estructura de referencia CoMoO<sub>4</sub> y el catalizador Co-Mo/SiO<sub>2</sub> con baja relación Co:Mo, observadas ya en numerosos trabajos [3-5, 7, 13], son atribuidas a la interacción preferente Co-Mo frente a Co-SiO<sub>2</sub>. Mientras el catalizador Co-Mo soportado sobre una base silícea presenta evidentes interacciones Co-Mo éstas no parecen encontrarse en los soportes con contenido en aluminio como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub>; la forma de sus espectros dista mucho de asemejarse a la del catalizador Co-Mo/SiO<sub>2</sub> y los rasgos de la región XANES concuerdan con la existencia de una fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la que coexiste una mezcla de centros Co(II)/Co(III). Esta fase tipo Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> prevalece sobre la estructura tipo CoMoO<sub>4</sub> debido a las fuertes interacciones que el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



ejerce sobre los átomos de Mo que disminuyen la disponibilidad de átomos de Mo para formar la fase  $\text{CoMoO}_4$  [7].

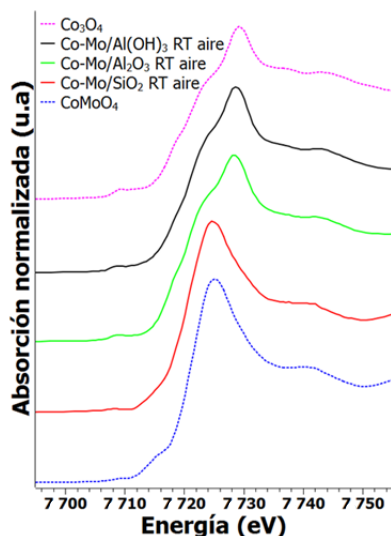


Figura A.2. Espectros XANES de los catalizadores de Co-Mo sobre diferentes soportes:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al(OH)}_3$  a RT junto con los espectros de referencia del  $\text{CoMoO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para comparación.

La geometría alrededor de los átomos de Co es también diferente en las muestras cuyo soporte contiene aluminio. La mayoría de los centros de Co presentan un entorno tetraédrico (Td) que se percibe por el prepico a 7708.6 eV característico de entornos geométricos de baja simetría. Este rasgo de la región pre-borde se origina de la transición dipolo prohibida  $1s \rightarrow 3d$  debida a la hibridación de orbitales  $3d-4p$  que sólo puede ocurrir cuando el entorno alrededor del átomo de estudio, en este caso Co, no es centrosimétrico.

Así, en el estudio XANES, podemos avanzar una posible primera conclusión de este estudio; el tipo de soporte parece ser un parámetro crítico en la disposición estructural de Co y Mo en el sistema.

**(ii) durante la etapa de inducción a 500 °C y en presencia de una corriente de gas reductor 5 % H<sub>2</sub>/He.**

Una vez caracterizados los materiales según se preparan se procede a la etapa de inducción aumentando la temperatura hasta alcanzar los 500 °C en atmósfera reductora de concentración 5% H<sub>2</sub>/He. Una vez estabilizado el sistema, y en estas nuevas condiciones, se miden los espectros XANES de cada uno de los catalizadores Co-Mo soportados, cuya comparativa se muestra en la *figura A.3*.

En el catalizador Co-Mo/SiO<sub>2</sub> se observa un intenso pre-pico a 7708 eV acompañado de un pequeño desplazamiento del borde de absorción a energías ligeramente más bajas. La mayoría de los sitios de Co parecen permanecer como Co(II) dado que el máximo de la primera derivada se encuentra en el rango de energías para este estado de oxidación; la formación de Co metálico por tanto, no es detectable durante esta etapa. Estudios previos sostienen que la presencia de un agente reductor es una condición crítica para evitar la formación de nanopartículas metálicas de gran tamaño así como promover la movilización de los iones del soporte haciéndolos más susceptibles a la interacción con el CO (g) de la etapa posterior; el balance de estos efectos determinará la selectividad hacia la formación de SWNT. En este sentido, las nanopartículas metálicas de Co tienen una doble función en la síntesis de SWNT: por un lado están encargadas de disociar los enlaces CO produciendo C y por otro mejorar la difusión superficial del CO [3].

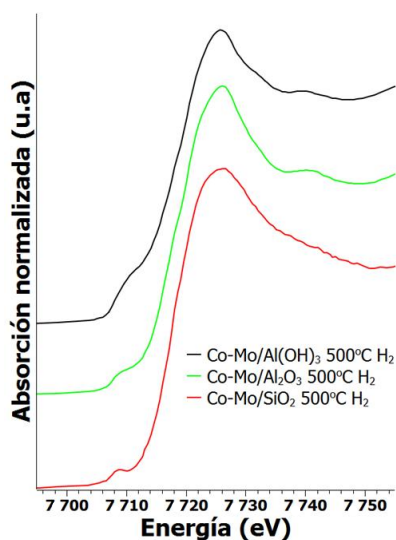


Figura A.3. Espectros XANES de los catalizadores de Co-Mo soportados sobre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a  $500^\circ\text{C}$  y con un flujo de gas  $5\% \text{H}_2/\text{He}$ .

Diversos grupos han observado que el estado de oxidación de Co (II) no cambia durante esta etapa, aún en presencia de  $\text{H}_2$ , cuando la estructura tipo molibdato de cobalto estaba presente en el catalizador inicial como es el caso de nuestro catalizador Co-Mo/ $\text{SiO}_2$ . Por ejemplo, Rodríguez *et al.* observaron la formación de diversos compuestos de Co (II) ( $\text{Co}_2\text{MoO}_8$ ,  $\text{CoMoO}_3$  and  $\text{CoO}$ ) mediante difracción de rayos X *in situ* cuando el  $\text{CoMoO}_4$  inicial fue expuesto a una corriente de  $\text{H}_2$  a temperaturas crecientes. Este mismo grupo también registró espectros XANES en el borde de absorción  $L_{\text{III}}$  del Mo durante el mismo tratamiento proponiendo una reducción parcial de los centros Mo(VI) a Mo(IV) [14, 15].

No obstante, la muestra Co-Mo/ $\text{SiO}_2$  experimenta una transformación en la geometría local de los centros de Co desde una inicial octaédrica ligeramente distorsionada hacia una estructura tetraédrica. Este cambio de geometría podría ser explicado atendiendo a las vacantes de oxígeno creadas en la fase tipo  $\text{CoMoO}_4$ . Este nueva configuración tipo  $\text{CoMoO}_x$  hace el sistema muy reactivo hacia CO [3]. La densidad electrónica

alrededor de los átomos de Co parece aumentar ligeramente con el consiguiente desplazamiento leve del borde de absorción a energías menores.

Cuando se introduce el flujo de H<sub>2</sub> en la celda de reacción conteniendo los catalizadores Co-Mo sobre soporte con contenido en aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub>, la intensidad de la línea blanca disminuye, y se observa la aparición de un pre-pico a 7708.5 eV, atribuido a una reducción incompleta de los centros Co. Así, se propone la coexistencia de varias fases de Co en el catalizador. Resasco *et al.* y Herrera *et al.* observaron diferencias entre el estado de oxidación del Co de ambas fase iniciales, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la estructura tipo CoMoO<sub>4</sub>, durante el tratamiento de reducción en H<sub>2</sub>; ambos grupos detectaron que sólo la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inactiva que está interaccionando con el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se reducía a Co metálico mientras que la fase tipo molibdato de cobalto- con una relación Co:Mo baja- mantenía su estado de oxidación como Co(II) [4-6]. Sin embargo, no fueron capaces de discernir los cambios de geometría local alrededor de los centros de Co.

Con el fin de cuantificar la proporción de las diferentes fases presentes en los catalizadores de Co-Mo sobre los soportes con contenido en aluminio se realizaron combinaciones lineales (LC) en la región XANES empleando tres componentes principales; el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inicial y los compuestos de referencia CoO y Co metal. Los resultados recogidos en la *tabla A.1* muestran que en los catalizadores existe una mayoría de centros Co(II) en comparación con los estados reducidos de Co; eso sí, en el catalizador soportado sobre Al(OH)<sub>3</sub> la contribución de Co metálico es relativamente mayor (39 %) que en el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 %).

**Tabla A.1. Cuantificación mediante LC de las diferentes fases de Co presentes en los catalizadores de Co-Mo soportados - Co- Mo/Al(OH)<sub>3</sub>, Co-Mo/SiO<sub>2</sub> y Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - durante la activación en H<sub>2</sub>/He a 500 °C.**

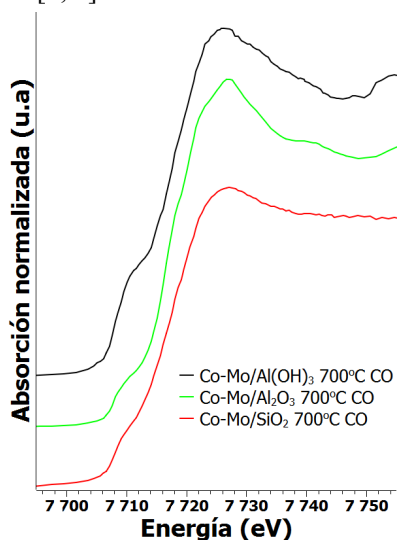
	H <sub>2</sub> 500 °C		
	Co (0)	CoO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Co-Mo/Al(OH) <sub>3</sub>	39	54	7
Co-Mo/SiO <sub>2</sub>	-	-	-
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	68	19

La presencia de Co (0) en los catalizadores de Co-Mo en soportes con contenido en aluminio pone de manifiesto una rápida sinterización del metal en la estructura, presagiando la probable presencia de partículas metálicas de un tamaño relativamente grande no selectivas para el crecimiento de SWNT.

***(iii) durante la nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono a 700 °C y flujo de CO***

Tras el tratamiento con H<sub>2</sub> se alimentó la celda de reacción con un flujo de CO y se aumentó la temperatura hasta alcanzar los 700 °C. La comparativa de los espectros XANES medidos durante esta última etapa se muestra en la *figura A.4*. El pre-pico observado en el espectro de Co-Mo/SiO<sub>2</sub> de la etapa anterior ya no está presente, en vez de ello aparece un hombro en el borde de absorción y la intensidad de la línea blanca disminuye. Estos rasgos pueden ser una demostración de la formación de pequeños clústeres metálicos de Co por la interrupción de la interacción Co-Mo. Herrera *et al.* y Monzón *et al.* han descrito la migración del Co

en este tipo de catalizadores en presencia de CO debido a la formación de carburo de molibdeno [3, 4].



**Figura A.4.** Espectros XANES de los catalizadores de Co-Mo soportados sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al(OH)<sub>3</sub> a 700 °C y con un flujo de gas 90 %CO/He.

Se elaboraron combinaciones lineales (LC) usando como componentes principales la fase CoMoO<sub>4</sub> presente en el catalizador inicial y el CoO y Co metal como posibles nuevas fases presentes, obteniendo una composición de 71 % de Co metálico y un 29 % de CoO. Consecuentemente sólo una pequeña cantidad de Co permanece en estado oxidado como Co(II). W.E. Alvarez *et al.* reportaron que todos los centros Co en el catalizador bimetalico Co-Mo/SiO<sub>2</sub> de baja relación Co:Mo se encontraban reducidos formando clústeres metálicos de Co después de que el CO fuera alimentado en el reactor [2].

**Tabla A.2. Cuantificación mediante LC de las diferentes fases de Co presentes en los catalizadores de Co-Mo soportados sobre Co- Mo/Al(OH)<sub>3</sub>, Co-Mo/SiO<sub>2</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la reacción con CO a 700 °C.**

	CO 700 °C		
	Co(0)	CoO	CoMoO <sub>x</sub> <sup>*</sup> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>**</sup>
Co-Mo/Al(OH) <sub>3</sub>	49	51	0 <sup>**</sup>
Co-Mo/SiO <sub>2</sub>	71	29	0 <sup>*</sup>
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	58	10 <sup>**</sup>

Los catalizadores Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-Mo/Al(OH)<sub>3</sub> también experimentan una reducción parcial de los centros Co(II) a Co(0) sin evidenciar otros cambios. De hecho, este proceso de reducción se había iniciado en la etapa anterior de reducción en presencia de H<sub>2</sub>. Las proporciones obtenidas del ajuste de las LC, recogidos en la *tabla A.2*, arrojan un aumento máximo de 20 % de la fase Co(0) en los catalizadores con base de aluminio cuando el CO es introducido en la celda de reacción. Finalmente, las muestras fueron enfriadas en He y medidas a RT para comprobar la estabilidad de las nuevas especies metálicas de Co formadas; no observándose cambios significativos en la región XANES respecto a la etapa anterior, por lo que no se presentan en este anexo. En la *figura A.5* se resume el proceso completo de crecimiento de SWNT para cada uno de los catalizadores de Co-Mo estudiados comparándolos con los patrones que presentan especies similares a las encontradas en los catalizadores.

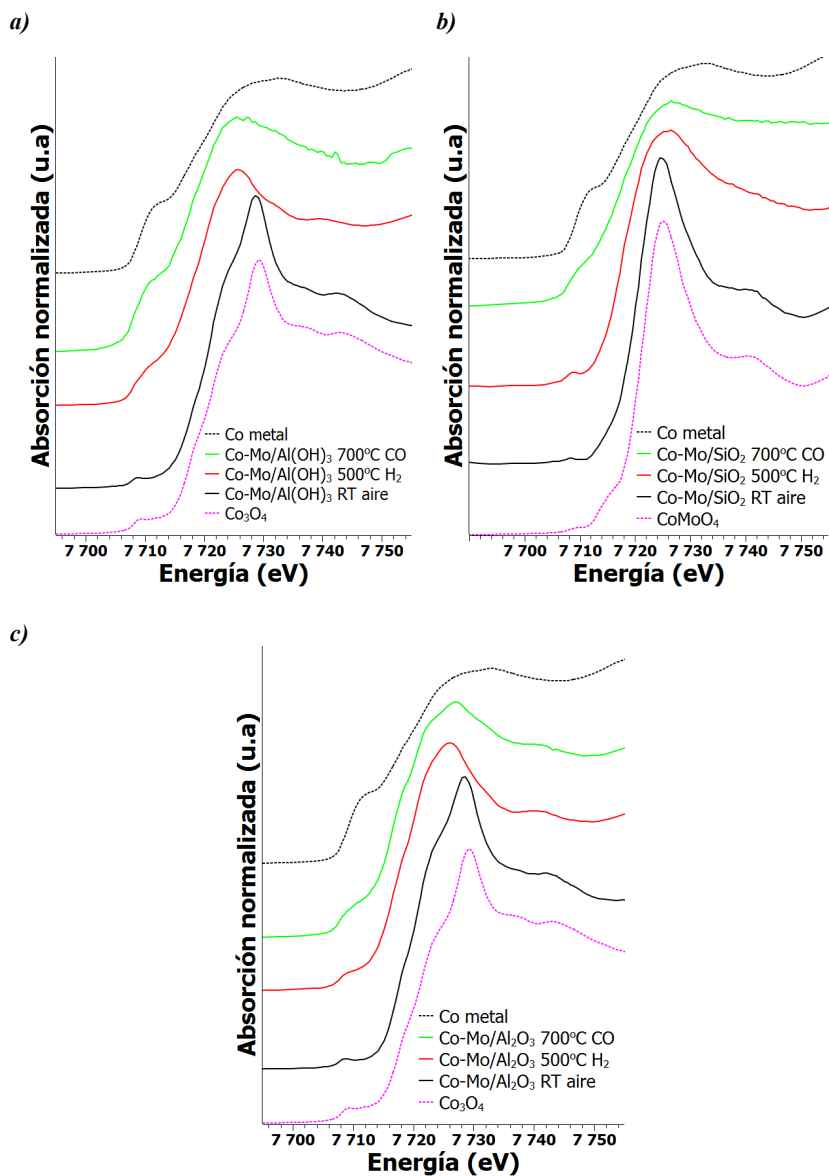


Figura A.5. Espectros XANES del proceso de crecimiento de SWNT a) Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Co-Mo/SiO<sub>2</sub> y c) Co-Mo/Al(OH)<sub>3</sub>.



#### **A.4. CONCLUSIONES**

El objetivo principal de este trabajo ha sido el estudio en detalle de la naturaleza de las especies metálicas de Co activas durante la formación selectiva de nanotubos de carbono monocapa (SWNT) usando catalizadores de Co-Mo soportados, centrándose en el estudio de la influencia que ejercen los diferentes soportes en la selectividad del proceso.

Para ello, se empleó la técnica espectroscópica de absorción de rayos X en la región XANES, la cual aporta información del estado de oxidación del metal así como la geometría local de las especies de Co presentes durante la formación de este tipo de nanotubos de carbono. Siendo este trabajo la primera vez que estudia el proceso completo del crecimiento de nanotubos de carbono tipo monocapa (SWNT) sobre catalizadores de Co-Mo soportados empleando la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS).

Las medidas se realizaron en el borde de absorción K del Co a RT, durante el proceso de activación en presencia de H<sub>2</sub> y durante la reacción de formación de SWNT a partir de CO. Tres catalizadores fueron los elegidos para el estudio; Co-Mo/SiO<sub>2</sub>, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co-Mo/Al(OH)<sub>3</sub> estudiados previamente en reacción en el laboratorio por el grupo del Prof. Monzón para el crecimiento de nanotubos de carbono tipo monocapa (SWNT).

Los resultados de este estudio quedan recogidos en las conclusiones que a continuación se detallan:

- i. Los espectros XANES de los catalizadores de Co-Mo en el momento inicial presentan algunas diferencias importantes: el catalizador Co-Mo/SiO<sub>2</sub> muestra una fase tipo CoMoO<sub>4</sub> como mayoritaria, mientras que los otros dos catalizadores con soportes aluminicos presentan una fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> predominante. La fuerte interacción entre el Mo y el aluminio del soporte impide la formación de una interacción directa

Co-Mo y se forma preferentemente la fase tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tal y como algunos estudios previos ya habían mostrado.

- ii. Durante el tratamiento con  $\text{H}_2$ , se formaron especies metálicas de Co en las muestras Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Co-Mo/ $\text{Al}(\text{OH})_3$  en un porcentaje de 32 y 49 % respecto del total de Co presente en las muestras. Esto refuerza la hipótesis de la rápida sinterización a 500 °C de los pequeños clústeres de Co iniciales y con ello, la aparición de grandes partículas de Co metálico no selectivas para el crecimiento de SWNT.
- iii. El catalizador de Co-Mo/ $\text{SiO}_2$ , que presentaba los mejores resultados para el crecimiento de SWNT, muestra un comportamiento diferente cuando se alimenta la celda de reacción con  $\text{H}_2$ . La fase inicial tipo  $\text{CoMoO}_4$  se transforma en un subóxido bimetálico  $\text{CoMoO}_x$  parcialmente reducido, generándose un significativo número de vacantes de oxígeno que incrementan la reactividad hacia CO. Por otro lado, el estado de oxidación promedio de los centros de Co permanece como Co (II). Sin embargo, la geometría local de éstos se modifica desde el entorno octaédrico ligeramente distorsionado inicial a una configuración tetraordinada durante la etapa de inducción. Esta configuración tetraédrica podría resultar fundamental para la formación controlada de pequeños clústeres metálicos muy activos para la descomposición de CO durante la etapa de inducción.
- iv. Durante el tratamiento con CO, los catalizadores de Co-Mo con soporte aluminico continúan en gran medida la reducción parcial de Co(II) a Co(0). Por su parte, el catalizador Co-Mo/ $\text{SiO}_2$  comienza la reducción parcial de sus centros Co(II) a Co(0) en esta etapa. La cuantificación de las fases presentes en este catalizador usando combinaciones lineales (LC) muestran que aproximadamente el 71 % del Co está presente como Co metálico activo, obteniendo mayores tasas de reacción para el crecimiento de SWNT.

## A.5. BIBLIOGRAFÍA

1. S. Takenaka, Y. Orita, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (21), 7748-7756.
2. W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco. *Carbon*, 2001, (39), 547-558.
3. A. Monzon, G. Lolli, S. Cosma, S. B. Mohamed, D. E. Resasco. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8 (11), 6141-6152.
4. J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Álvarez, D. E. Resasco. *Journal of Catalysis*, 2001, 204, 129-145.
5. J. E. Herrera, D. E. Resasco. *Journal of Catalysis*, 2004, 221, 354-364.
6. D. E. Resasco, J. E. Herrera, L. Balzano. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 4 (4), 398-407.
7. B. Wang, Y. Yang, L.-J. Li, Y. Chen. *Journal of Material Science*, 2009, 44 (12), 3285-3295.
8. D. Ciuparu, Y. Chen, S. Lim, G. L. Haller, L. Pfefferle. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (2), 503-507.
9. B. Ravel, M. Newville. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2005, 12, 537-541.
10. J. E. Penner-Hahn. *X-ray Absorption Spectroscopy* en *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 159-186. T. J. Meyer J. A. McCleverty, Elsevier, 2003.
11. M. Tromp, J. Moulin, G. Reid, J. Evans. *Cr K-edge XANES spectroscopy: ligand and oxidation state dependence - what is oxidation state?*, en *X-Ray Absorption Fine Structure XAFS-13*. 2006. Stanford, California.
12. N. S. Chiu, M. F. L. Johnson, S. H. Bauer. *Journal of catalysis*, 1988, 113 (2), 281-294.
13. J. E. Herrera, D. E. Resasco. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 3738-3746.
14. J. A. Rodriguez, S. Chaturvedi, J. C. Hanson, J. L. Brito. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103 (5), 770-781.
15. J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, J. L. Brito. *Catalysis Letters*, 2002, 82 (1), 103-109.

