



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en
Ingeniería Química

Estudio del Catalizador Bimetálico Cu-Pt/SiO₂ para la Producción Selectiva de Hidrógeno a Partir de Ácido Fórmico

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con
mención en Ingeniería Química

Catalina Andrea Leiva Leroy

Concepción-Chile

Junio, 2022

Profesores Guías: Camila Fernández R.

Romel Jiménez C.

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Profesor Co-Guía: Cristian Campos F.

Dpto. de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas

Universidad de Concepción

©2022, Catalina Andrea Leiva Leroy

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



Sumario

La producción selectiva de hidrógeno a partir de ácido fórmico (AF) se ha estudiado tradicionalmente sobre catalizadores de metales nobles, que son altamente activos para la deshidrogenación de AF. Sin embargo, cálculos DFT han indicado que materiales más económicos como el Cu_3Pt pueden ser igual de activos y selectivos para esta reacción, pero esto no se ha demostrado de manera experimental. En la presente investigación se aborda esta laguna de conocimiento, estudiando catalizadores bimetálicos de Cu-Pt, sintetizados en condiciones que propician la formación de las fases CuPt y Cu_3Pt , además de los catalizadores monometálicos Cu y Pt. Como soporte de los catalizadores, se utilizó sílice pura y sílice funcionalizada con grupos amino que favoreció la formación de partículas bimetálicas altamente dispersas. Si bien no se comprobó la formación de fases intermetálicas, si se demostró la formación de clusters bimetálicos mediante técnicas de XPS (espectroscopia de rayos X), TPR (reducción térmica programada), XRD (difracción de rayos X) y FTIR de adsorción de CO. Se realizaron ensayos de descomposición de AF en fase gaseosa, en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, a 70 – 170°C y presión parcial de 1.8 kPa de AF. La actividad de los platinos monometálicos resultaron ser mucho mayores que para los bimetálicos, siendo a su vez los catalizadores Cu_3Pt menos activos que los CuPt, al igual que los soportados en sílice pura en comparación a los sobre sílice modifica. Ambos catalizadores bimetálicos mostraron una importante antisinergia en la actividad para la descomposición de ácido fórmico, que parece estar determinada por un efecto inhibitorio del cobre sobre los sitios de Pt y la ausencia de sitios intermetálicos altamente activos para la reacción, la falta de estos podría ser una de las razones de las importantes diferencias con los resultados DFT. Sin embargo, las suposiciones y aproximaciones de los resultados teóricos también pueden ser las causas de las discrepancias obtenidas experimentalmente. Por otro lado, se trabajó en la síntesis por microemulsión de nanopartículas de Cu-Pt, Pt y Cu encapsuladas en esferas de SiO_2 , para un mayor control de su dispersión y estabilidad en condiciones de reacción. Sin embargo, sólo fue posible formar estas estructuras tipo *core-shell* para el Cu monometálico, y no para las fases bimetálicas. Los resultados de este trabajo aportan conocimiento de base experimental para el desarrollo de procesos de descomposición de AF sobre clusters bimetálicos, inspirando futuros avances en el uso del ácido fórmico como líquido orgánico portador de hidrógeno.

Abstract

The selective production of hydrogen from formic acid (FA) has traditionally been studied over noble metal catalysts, that are highly active for FA dehydrogenation. However, DFT calculations have indicated that cheaper catalysts such as Cu_3Pt are equally active and selective for FA dehydrogenation, although this has not been demonstrated in experimental studies. The present research addresses this knowledge gap by studying bimetallic Cu-Pt catalysts, synthesized in conditions that propitiates the formation of CuPt y Cu_3Pt phases, as well monometallic Cu and Pt catalysts. As the catalysts support, pure silica and amino functionalized that promoted the formation of highly dispersed bimetallic particles. Although the formation of intermetallic phases was not proven, the formation of bimetallic clusters was demonstrated by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), TPR (Temperature Programmed Reduction), XRD (X-ray diffraction) and FTIR CO adsorption techniques. Gas-phase FA decomposition tests were carried out in a stainless steel fixed-bed reactor at 70-170°C and 1.8 kPa of FA partial pressure. The activity of monometallic platinum was found to be much higher than for bimetallic, meanwhile Cu_3Pt catalysts were less active than CuPt, along with those supported on pure silica compared to those on modified silica. Both bimetallic catalysts showed significant anti-synergism activity for the decomposition of formic acid, which appears to be determined by an inhibitory effect of copper on the Pt sites and the absence of highly active intermetallic sites for the reaction, the absence of these could be one of the reasons for the important differences with DFT results, but the assumptions and approximations of the theoretical results might also be the cause of the discrepancies obtained experimentally. Meanwhile, the microemulsion synthesis of Cu-Pt, Pt and Cu nanoparticles encapsulated in SiO_2 spheres, for a better control of their dispersion and stability under reaction conditions. However, it was only possible to form these core-shell structures for monometallic Cu, and not for the bimetallic phases. The results of this work provide basic experimental knowledge for the development of FA decomposition processes on bimetallic clusters, inspiring future advances in the use of formic acid as an liquid organic hydrogen carrier.

Tabla de contenidos

1	Introducción.....	11
2	Marco teórico.....	13
2.1	Descomposición catalítica de ácido fórmico	13
2.1.1	Aspectos cinéticos y mecanísticos de la reacción	13
2.1.2	Catalizadores utilizados.....	15
2.2	Catalizadores bimetalicos Cu-Pt.....	21
2.2.1	<i>Clusters</i> bimetalicos	21
2.2.2	Diagrama de fase Cu-Pt.....	21
2.2.3	Estrategias de síntesis	22
2.3	Caracterización de los catalizadores bimetalicos Cu-Pt	27
3	Hipótesis.....	35
4.	Objetivos	35
4.1	Objetivo General.....	35
4.2	Objetivos Específicos	35
5.	Metodología.....	36
5.1	Preparación de catalizadores.....	36
5.1.1	Catalizadores soportados	36
5.1.2	Catalizadores core-shell.....	37
5.1.3	Mezclas mecánicas	38
5.2	Caracterización de catalizadores.....	38
5.2.1	Isotermas de adsorción/desorción de N ₂	38
5.2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	38
5.2.3	Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	39

5.2.4	Difracción de rayos X (XRD).....	40
5.2.5	Reducción térmica programada (TPR).....	40
5.2.6	FTIR – Adsorción de CO	41
5.2.7	Espectrografía de rayos X (XPS).....	42
5.3	Ensayos catalíticos.....	43
5.3.1	Reactor de lecho fijo acoplado a GC con FID-TCD	43
5.3.2	Actividad catalítica.....	44
5.3.3	Selectividad	44
6.	Resultados y discusión	45
6.1	Catalizadores soportados	45
6.1.1	Formación de <i>clusters</i> bimetálicos	45
6.1.2	Actividad catalítica de NPs Cu-Pt	59
6.2	Catalizadores sintetizados por microemulsión.....	66
6.2.1	Formación de <i>core-shell</i>	66
7.	Conclusiones	72
8.	Bibliografía	73
ANEXOS	83
Anexo A:	Figuras de caracterización.....	83
A.1	Ambos catalizadores.....	83
Anexo B:	Memoria de cálculo.....	86
B.1	Alimentación de ácido fórmico	86
B.2	Régimen cinético	86
Anexo C:	Calibraciones	91

Índice de figuras

Figura 2.1. Rutas de descomposición de ácido fórmico vía a) COOH^* y b) HCOO^* , como intermediarios de reacción (extraída) ⁷	14
Figura 2.2. Superficies de actividad teóricas para a) $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ y b) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ desde la descomposición de AF (extraída) ²⁴	18
Figura 2.3. Síntesis por microemulsión de catalizadores de Au encapsulados en nanoesferas de sílice huecas a) Au@SiO_2 , b) $\text{Au@SiO}_2\text{-EN}$, c) $\text{Au@SiO}_2\text{-AP}$ y d) $\text{Au@SiO}_2\text{-AP-C}$ (extraída) ⁴⁰	20
Figura 2.4. Diagrama de fase evaluado para el sistema cobre-platino, donde L1_1 es CuPt y L1_2 Cu_3Pt (extraída) ⁴⁵	22
Figura 2.5. Esquema de la acción del APTMS en los grupos hidroxilos superficiales de SiO_2 (extraída) ²⁵	23
Figura 2.6. Esquema microscópico de la acción del surfactante en función del agua y la temperatura (extraída) ⁵⁵	25
Figura 2.7. Reacciones para la formación de sílice a partir de TEOS (extraído) ⁵⁶	26
Figura 2.8. Esquema de la hidrolización polimérica (extraído) ⁵⁶	26
Figura 2.9. Patrones XRD de a) NPs <i>core-shell</i> de Cu-Pt y b) Cu_3Pt en forma de poliedro ⁵⁹	27
Figura 2.10. Patrones XRD de a) Pt/SiO_2 y Pt-Cu/SiO_2 con razón atómica Pt/Cu de b) 5, c) 2, d) 1 y e) 0.3 (extraída) ⁶⁰	28
Figura 2.11. a) Patrón XRD para nanocubos de $\text{Cu}_x\text{Pt}_{100-x}$ con diferentes composiciones y b) líneas estándar de difracción de Pt, PtCu y Cu con estructura f.c.c. (extraída) ⁶¹	28
Figura 2.12. Patrones XRD de catalizadores bimetálicos Cu-Pt, con diferentes composiciones (extraída) ⁶²	29
Figura 2.13. Perfiles H_2 -TPR de muestras calcinadas a) 6Cu/SBA-15 , b) $6\text{Cu}_{1-\text{Pt}_{0.05}}\text{/SBA-15}$, c) $6\text{Cu}_{1-\text{Pt}_{0.1}}\text{/SBA-15}$, d) $6\text{Cu}_{1-\text{Pt}_{0.15}}\text{/SBA-15}$, e) $6\text{Cu}_{1-\text{Pt}_{0.2}}\text{/SBA-15}$, f) 6Pt/SBA-15 y g) 1Pt/SBA-15 (extraída) ⁵⁴	30
Figura 2.14. H_2 -TPR de (a) $\text{Pt}_{0.1}\text{@S-1}$, (b) $\text{Cu}_{0.9}\text{@S-1}$, (c) $\text{Cu}_{0.1}\text{Pt}_{0.1}\text{@S-1}$, (d) $\text{Cu}_{0.2}\text{Pt}_{0.1}\text{@S-1}$, (e) $\text{Cu}_{0.5}\text{Pt}_{0.1}\text{@S-1}$, (f) $\text{Cu}_{0.6}\text{Pt}_{0.1}\text{@S-1}$, (g) $\text{Cu}_{0.7}\text{Pt}_{0.1}\text{/S-1}$ y (h) $\text{Cu}_{0.6}\text{Pt}_{0.1}\text{/S-1}$ (extraída) ⁶³	30

Figura 2.15. Espectros de XPS para el a) Cu 2p, b) Pt(111), Pt/Cu(111), Pt ₅₀ Cu ₅₀ y c) Pt/CuO, PtCu mix de óxidos, las ultimas en el espectro Pt 4f y Cu 3p (extraída y modificada) ⁶⁴	32
Figura 2.16. Espectro XPS Pt 4f para PtCu/TiO ₂ reducido (extraída) ⁶⁵	32
Figura 2.17. Espectro del FTIR con CO adsorbido sobre mono o bimetalico Au _n Pt _{100-n} CaLTA (1 kPa CO, 99 kPa He) a 263 K luego de tratar en H ₂ (573 K, 20 kPa H ₂ , 80 kPa He) (espectro gris) y luego de calentar en CO (1 kPa CO, 99 kPa He) a 353 K (espectro negro) (extraída) ⁶⁶	33
Figura 5.1. Esquema del estudio FTIR <i>in situ</i> con la adsorción de CO.....	42
Figura 5.2. Esquema del sistema de reacción.....	43
Figura 6.1. Análisis TGA de catalizadores Cu-Pt.	46
Figura 6.2. Patrones XRD de los catalizadores reducidos a) Líneas de difracción principales para Pt y Cu metálico y b) zoom en la región de las señales bimetalicas Cu-Pt.	48
Figura 6.3. Imágenes TEM y distribución de tamaños de NPs obtenidas para más de 100 partículas analizadas: a) Cu ₃ Pt/SiO ₂ , b) Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂ , c) CuPt/SiO ₂ , d) CuPt/SiO ₂ -NH ₂	50
Figura 6.4. Resultados TPR de los catalizadores Cu, Pt y Cu-Pt.	51
Figura 6.5. XPS Cu 3p (–) y Pt 4f (–) para los catalizadores bimetalicos Cu-Pt y los monometalicos de Pt.....	54
Figura 6.6. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción <i>in situ</i> (1 kPa CO, 99 kPa He) (–, ⋯) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (–, ⋯) en monometalicos de Cu y Pt soportados en sílice pura (⋯,⋯) y sílice funcionalizada (–, –).	56
Figura 6.7. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción <i>in situ</i> (1 kPa CO, 99 kPa He) (–, ⋯) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (–, ⋯) en bimetalicos Cu-Pt soportados en sílice pura (⋯,⋯) y sílice funcionalizada (–, –).	57
Figura 6.8. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción <i>in situ</i> (1 kPa CO, 99 kPa He) (–, ⋯) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (–, ⋯) en la mezcla mecánica de proporción Cu/Pt de 1:1 (⋯,⋯) y bimetalico CuPt/SiO ₂ -NH ₂ (–, –).	58
Figura 6.9. Arrhenius plot de los catalizadores bimetalicos Cu-Pt	62

Figura 6.10. Selectividad de hidrógeno de los catalizadores Cu-Pt a distintas temperaturas	63
Figura 6.11. TOF _{FA} por mol de platino en superficie en función del cobre para clusters bimetálicos (triángulos) y mezcla mecánica (círculos) a temperaturas de a) 150°C (SiO ₂) y b) 120°C (SiO ₂ -NH ₂)......	65
Figura 6.12. Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno de los catalizadores Cu@SiO ₂	67
Figura 6.13. Imágenes TEM de a) Dai 1 b) Dai 2 c) Dai 3.	68
Figura 6.14. Imágenes TEM de a) Dai Cu ⁺ Pt ⁻ b) Dai Cu ₃ ⁺ Pt ⁻ c) Dai Cu ⁺ Pt ⁺ d) Dai Cu ₃ ⁺ Pt ⁺ e) Dai Pt ⁻ f) Dai Pt ⁺	70
Figura A.1 Isotermas de Adsorción/Desorción de N ₂ de los soportes y bimetalicos Cu-Pt.	83
Figura A.2. Imágenes TEM a) Pt/SiO ₂ , b) Pt/SiO ₂ -NH ₂ , c) Cu/SiO ₂ , d) Cu/SiO ₂ -NH ₂	84
Figura A.3. XPS del espectro Cu 2p para los catalizadores de cobre monometálico.....	84
Figura A.4. Isoterma de adsorción-desorción N ₂ esperadas (extraída Dai <i>et al.</i> ⁶⁸)......	85
Figura A.5. Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno de los catalizadores <i>core-shell</i> Cu, Pt y Cu-Pt.....	85
Figura B.1 Factor de efectividad catalítico externo isothermal para una cinética de orden ‘n’, en función de la variable observable (η) \bar{D} a (extraído).....	89
Figura C.1. Calibración de CO en FID.....	91
Figura C.2. Calibración de CO ₂ en FID y TCD.....	91
Figura C.3. Calibración de ácido fórmico en TCD.....	92

Índice de tablas

Tabla 6.1. Resumen de los análisis de isothermas de adsorción/desorción de N ₂ , TEM y XRD.	45
Tabla 6.2. Datos XPS para los catalizadores Pt-, Cu- y Cu _x Pt-.....	52
Tabla 6.3. Performance catalítica en la descomposición de AF a 150°C y 1.8 kPa HCOOH.	59
Tabla 6.4. Resumen de factores en la síntesis de catalizadores por el método de microemulsión.	66

Nomenclatura

Símbolo	Definición
AF	Ácido fórmico
DFT	Teoría del funcional de la densidad
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
LOCH	Líquidos orgánicos portadores de hidrógeno
ME	Microemulsión
NPs	Nanopartículas
TEM	Microscopía de transmisión electrónica
TGA	Análisis termogravimétrico
TPR	Reducción térmica programada
WGF	<i>Water gas shift</i>
WI	Método de impregnación húmeda
XPS	Espectroscopia de rayos X
XRD	Difracción de rayos X

1 Introducción

En el último siglo la población mundial ha crecido no sólo en su cantidad, sino que también a nivel económico, generando alta urbanización y a su vez aumento en la demanda de energía eléctrica. Las formas convencionales de obtener energía se han consolidado en torno a recursos fósiles, pero estos son limitados y la principal causa del calentamiento global al liberar peligrosos niveles de CO₂ a la atmósfera¹. A partir de esta problemática, las fuentes energéticas renovables toman protagonismo para la transición a una economía sostenible², y el hidrógeno verde aparece como un actor clave para la integración de energías renovables³. Chile, con su abundancia de energías renovables, tiene un gran potencial para el desarrollo de la industria y exportación del hidrógeno como base de la economía nacional^{4,5}. Pero, uno de los desafíos importantes para el desarrollo y aplicación de estas tecnologías es el transporte y almacenamiento del hidrógeno que resulta ser peligroso y costoso.

Para remediar las limitaciones del transporte de hidrógeno, el empleo de *carriers* (portadores) ha surgido como una excelente alternativa pues permiten un manejo y transporte con un menor costo y riesgo, siendo una de las opciones consideradas el uso de líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs, por su sigla en inglés)^{1,6,7}. En particular, el ácido fórmico (AF) tiene gran potencial para el almacenamiento líquido de hidrógeno, siendo el más simple de los ácidos orgánicos, biodegradable, baja toxicidad, se presenta en estado líquido a temperatura ambiente (densidad, 1.22 g/cm³) y contiene 4.4% (m/m) de hidrógeno^{8,9}, lo que corresponde a cinco veces la energía contenida en una batería comercial de litio^{6,7,10}. El ácido fórmico puede ser producido mediante la reacción catalítica a partir de hidrógeno con dióxido de carbono¹¹. Una vez en el punto de destino, el AF debe ser transformado nuevamente en hidrógeno, a través de una reacción de descomposición. Sin embargo, existen dos rutas de descomposición del AF, que normalmente ocurren en forma paralela: la deshidrogenación ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) y la deshidratación ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$)^{12,13}. La formación de CO puede afectar el rendimiento de catalizadores que adsorben fuertemente esta molécula, bloqueando sitios activos para la formación de H₂ y reduciendo la eficiencia y selectividad hacia la producción de hidrógeno¹⁴⁻¹⁶.

Los catalizadores en base a metales preciosos como Au¹⁷⁻¹⁹, Pt^{18,20,21}, Pd^{12,22}, Ir, entre otros, son los más activos y selectivos para la producción de H₂ a partir de ácido fórmico, a bajas

temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$). Estos catalizadores monometálicos habitualmente aseguran una alta conversión de AF, pero no una selectividad hacia hidrógeno cercana al 100% (libre de CO). Un aumento de la selectividad se reporta para el uso de aleaciones de metales nobles tales como Pd-Au²³ y Pd-Ag¹³. A pesar del notable desempeño de estos catalizadores, su alto costo hace necesario encontrar materiales alternativos económicamente factibles para aplicaciones a gran escala. La teoría del funcional de la densidad (DFT) se ha utilizado para predecir la cinética de distintos metales de transición y compuestos intermetálicos. Según los cálculos DFT reportados, la fase intermetálica Cu₃Pt puede ser tan activa como los metales preciosos convencionales, pero más selectiva hacia hidrógeno (< 100 ppm CO), y muestra mayor estabilidad termodinámica en condiciones de reacción²⁴. A pesar de esto, los catalizadores bimetalicos Cu-Pt han sido poco investigados en la descomposición de AF, siendo el trabajo de Marcinkowski *et al.*⁷ uno de los pocos estudios experimentales publicados al respecto. Este estudio muestra que la incorporación de átomos aislados de Pt sobre una superficie de Cu no causa un aumento significativo de la actividad catalítica en la descomposición del AF.

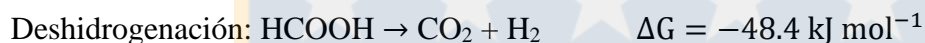
A partir de la falta de estudios experimentales es que en la presente investigación se estudiaron catalizadores soportados de cobre y platino, monometálicos (Cu y Pt) y bimetalicos (Cu-Pt), sintetizados por el método tradicional de impregnación húmeda (WI, por su sigla en inglés) y también por el método de microemulsión (ME), para su aplicación en la reacción de descomposición de AF. El estudio de los catalizadores WI busca determinar el efecto de la composición y estructura de la superficie catalítica en la velocidad de reacción y selectividad hacia la formación de H₂, mientras que el estudio de los catalizadores ME está enfocado en identificar las condiciones de síntesis que aseguren un buen desempeño y estabilidad de los catalizadores durante la reacción. El soporte utilizado es óxido de silicio (SiO₂) y la funcionalización con grupos aminos (SiO₂-NH₂) es implementada para promover la formación de *clusters* bimetalicos Cu-Pt y para aumentar la dispersión del metal²⁵. Una completa caracterización de la dispersión y composición de superficie de las NPs de metal soportadas se consigue a partir de diferentes técnicas que incluyen difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), FTIR in situ de la adsorción de CO y microscopía de transmisión electrónica (TEM), análisis termogravimétrico (TGA), reducción térmica programada (TPR) e isothermas de adsorción/desorción de N₂.

2 Marco teórico

2.1 Descomposición catalítica de ácido fórmico

2.1.1 Aspectos cinéticos y mecanísticos de la reacción

El ácido fórmico es un líquido a temperatura ambiente, no tóxico y uno de los principales productos dentro de los procesos de transformación de biomasa. En cuanto a su contenido de hidrógeno, tiene una capacidad gravimétrica de 4.4 %m/m y volumétrica de 53.4 g/L, lo que explica su alto potencial para la generación de hidrógeno y su conveniente uso como LOHC para celdas de combustibles^{22,26}. La descomposición catalítica de AF ocurre por medio de dos reacciones que compiten^{13,26,27}:



La primera reacción genera hidrógeno y la segunda genera CO, como producto no deseado, cuya presencia puede causar envenenamiento de catalizadores en celdas de combustible, impidiendo el uso directo del hidrógeno obtenido en aplicaciones de generación eléctrica²⁸. Otra reacción involucrada es la *water-gas shift* (WGS) que se produce por la interconversión entre productos deseados y no deseados, siguiendo la reacción $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ¹² ($\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$), que al encontrarse en equilibrio favorece la selectividad hacia el H₂ a bajas temperaturas²⁹.

Dependiendo de la naturaleza del catalizador, la adsorción de ácido fórmico puede ocurrir vía activación del enlace C-H, como carboxilo, o del enlace O-H, como formiato, lo cual determina diferentes rutas de reacción. La Figura 2.1 muestra como a partir del carboxilo (a) no sólo se forma H₂ y CO₂, sino que también CO, lo que afecta la selectividad de H₂. Por lo tanto, para garantizar una alta selectividad hacia hidrógeno, conviene utilizar catalizadores que adsorban AF como formiato (b), el cual únicamente participa como intermediario en la ruta de deshidrogenación, sin embargo, la mayor estabilidad de este formiato afecta la reactividad del proceso, disminuyendo la velocidad de conversión de AF^{7,18}. La cinética de la descomposición de AF también depende del catalizador a utilizar, así como de la temperatura, reactantes, intermediarios y productos. Catalizadores de metales nobles presentan altas actividades catalíticas y bajas energías de activación, a bajas temperaturas

($\sim 200^\circ\text{C}$)^{18,28,30}, mientras que los metales de transición no logran alcanzar estos resultados a las mismas temperaturas³¹. La adición de agua o hidrógeno como reactantes, junto con el HCOOH, también presenta efectos en la cinética de algunos casos³². Dependiendo del tipo de adsorción del AF, cambia el paso cinéticamente relevante (RDS) y el intermediario que lo produce. Para formiato como intermediario, el RDS es la descomposición del mismo, mientras que para el carboxilato es la desorción del agua³⁰. Por último, la reacción indeseada de deshidratación produce CO, el cual puede ser adsorbido en la superficie de los catalizadores como CO*, disminuyendo la cobertura de AF adsorbido y afectando la cinética al punto de desactivar algunos catalizadores⁹.

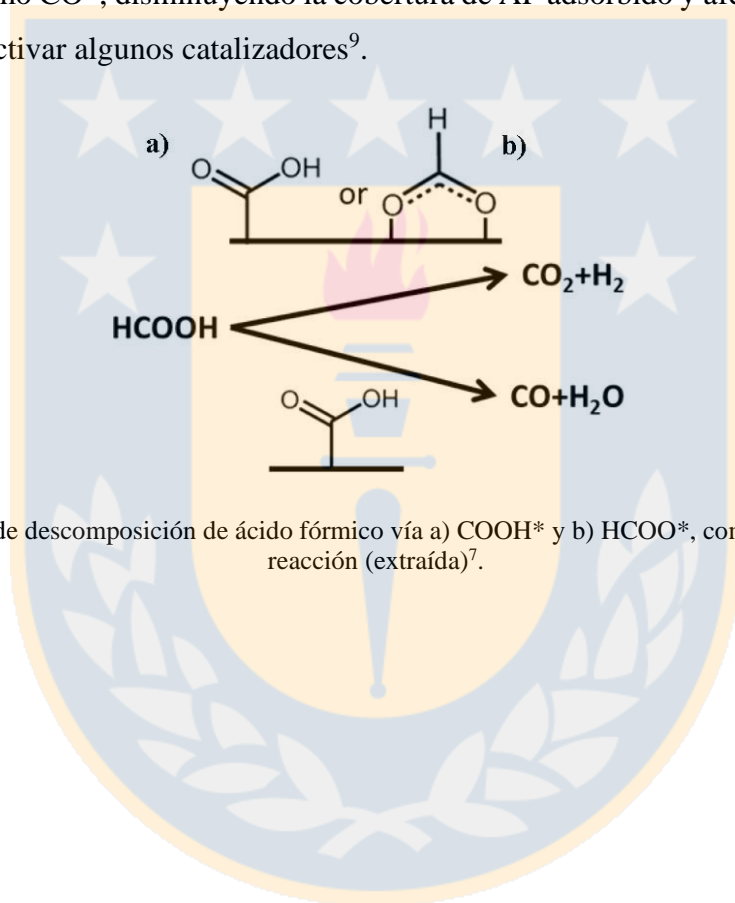


Figura 2.1. Rutas de descomposición de ácido fórmico vía a) COOH* y b) HCOO*, como intermediarios de reacción (extraída)⁷.

2.1.2 Catalizadores utilizados

2.1.2.1 Catalizadores en base a metales nobles

Metales preciosos como Pt, Pd, Ru, Au, Ag son altamente activos para la descomposición de ácido fórmico, situándose el primero de ellos en la punta de la relación tipo volcán que existe entre la actividad catalítica de los metales y la energía de adsorción de CO y OH²⁴. En particular, se han reportado altas conversiones de AF y selectividades de hidrógeno sobre NPs monometálicas de Pt, Au¹⁸ y Pd soportadas o encapsuladas en materiales porosos.

Yadav *et al.*¹² realizaron experimentaciones para la descomposición de AF utilizando nanopartículas de paladio encapsuladas en nanoesferas de sílice (20–35 nm), que fueron sintetizadas en un sistema de micelas reversas, con formación *in situ* de las esferas de SiO₂. Para el procedimiento experimental se utilizó un sistema batch a 90°C, en el que se conectó un matraz redondo de tres entradas a un condensador de reflujo y una bureta gaseosa para medir la cantidad de producto, que luego fue analizado en un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masa (GC-MS). Los resultados de esta investigación señalan que el catalizador sintetizado por microemulsión permite producir entre 120 y 340 mL de hidrógeno en 120 minutos, superior a los 20 mL que se generan sobre Pd/SiO₂ sintetizado por el método de impregnación húmeda incipiente, con la misma cantidad de catalizador, lo cual evidencia la mejora catalítica que se genera con las NPs de paladio en *core-shells*, por sobre las soportadas.

Otro estudio con catalizadores *core-shell* fue desarrollado por Mielby *et al.*¹⁷, con NPs de Au preparadas por el método de microemulsión, utilizando Brij C10 como surfactante. Se utilizó un flujo de argón para burbujear el AF e ingresarlo a un reactor de flujo continuo, con 50–100 mg de catalizador, para finalmente ser analizado en un infrarrojo no dispersivo (NDIR) y un MS. Para las NPs de Au de menor tamaño contenidas en esferas de SiO₂ (2.2 nm, 2.2 m% Au), se obtuvo una actividad por sitio activo (TOF, Turnover Frequency) de 958 h⁻¹ a 130°C, y una energía de activación aparente de 71 kJ/mol. Siendo ésta la mayor actividad catalítica obtenida, frente a otros catalizadores con NPs de Au de 2.6 y 2.8 nm, para los que se registraron TOFs de 488 y 627 h⁻¹ y energías de activación de 70 y 68 kJ/mol, respectivamente.

Catalizadores de oro y platino, sintetizados por el método de precipitación depositiva, fueron estudiados por Ojeda *et al.*¹⁸ Ensayos de descomposición de AF, en fase gaseosa, fueron efectuados en un reactor empacado con 30 a 100 mg de catalizador y los productos de la reacción fueron analizados en MS y GC-TCD. Dispersiones de 0.28 y 0.21 se obtuvieron para el Au/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃, respectivamente. Las energías de activación fueron de 53 kJ mol⁻¹ para el Au y 72 kJ mol⁻¹ para el Pt, considerando régimen de orden cero respecto al HCOOH, el cual fue demostrado por medio de ensayos de efecto cinético isotópico (KIE). No se detectaron productos de la reacción de deshidratación para estos catalizadores y, en base a la suposición de orden cero respecto al AF, se señaló que el paso cinéticamente relevante involucra los intermediarios presentes en las coberturas de saturación.

Jia *et al.*²¹ estudiaron catalizadores de Pt sobre nanofibras mesoporosas de carbón (CNF) dopadas con nitrógeno, los cuales fueron sintetizados por precipitación homogénea y caracterizados por escaneo corregido por aberración microscópica de transmisión por electrones (ac-STEM), campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y XPS. Se demostró que la funcionalización del soporte con nitrógeno permite que las partículas de Pt se enlacen de mejor manera en la superficie, evitando su agregación y otorgando una excelente estabilidad al catalizador. De todos los catalizadores estudiados (Pt, Ru, Pd), el Pt/N-CNFs fue el único que presentó átomos metálicos individuales, dando lugar a tamaños promedios de partícula de 1.0 nm y altos valores de TOF para la descomposición de AF, en consistencia con su posición en la punta del gráfico tipo volcán³³. Al dopar el soporte con nitrógeno se obtuvieron energías de activación entre 51 y 43 kJ/mol, mientras que para el catalizador comercial de Pt se reporta un valor de 93 kJ/mol.

Gao *et al.*²⁰ también reportaron la actividad del Pt (2% m/m) en distintos soportes como CeO₂, Li-SiO₂, Na-SiO₂, K-SiO₂, Rb-SiO₂, Cs-SiO₂ y SiO₂. Los ensayos fueron realizados en un reactor tubular empacado con 200 mg de catalizador y lana de cuarzo. Los productos fueron analizados en un GC con TCD-FID y metanizador para analizar gases como el CO. A todas las temperaturas, las más altas conversiones de AF se obtuvieron para los catalizadores Pt/CeO₂ y Pt/Li-SiO₂, que presentaron una actividad en promedio tres veces mayor que el catalizador de Pt/SiO₂ sintetizado por impregnación. Esto se explica por el efecto que tiene el cerio y el litio en modificar la estructura electrónica del formiato adsorbido al debilitar el enlace C-H, considerado este como el paso cinéticamente relevante por estudios KIE y DRIFT.

También se han publicado algunos estudios de descomposición de ácido fórmico sobre catalizadores de cobre, tanto a nivel experimental como teórico (DFT). Para Cu/SiO₂ y Cu/Al₂O₃ se demostró que el valor de TOF es independiente de la presión parcial de HCOOH, la concentración de los productos de descomposición y la cantidad de metal en el catalizador. Las pruebas fueron realizadas a temperaturas entre 177 y 204°C, donde se obtuvieron que altas velocidades de reacción en los catalizadores soportados en SiO₂ y Al₂O₃, mientras que la energía de activación permanece constante para todos los catalizadores (~93 kJ/mol). Los datos obtenidos fueron consistentes con cálculos DFT para Cu (110)³⁴. A su vez, estudios sobre mecanismos de reacción y la sensibilidad estructural de superficies de cobre como Cu (111), Cu (100) y Cu (211) fueron utilizados para analizar la descomposición de HCOOH a través de ambos intermediarios, formiato (HCOO) y carboxilato (COOH). Dentro de las estructuras estudiadas, el Cu (100) presentó la menor energía de activación para la descomposición de ácido fórmico. Además, se concluyó que el formiato es el intermediario más favorable energéticamente y que la descomposición del ácido fórmico está determinada por la deshidrogenación del HCOO adsorbido, el cual presentó la mayor energía de estado de transición sobre las tres superficies de cobre³¹.

2.1.2.2 Catalizadores bimetálicos

Al utilizar un segundo metal es posible mejorar la dispersión, propiedades electrónicas y la fase activa de un catalizador³¹. Según los estudios DFT realizados para predecir la cinética de la descomposición de ácido fórmico para distintos metales y compuestos intermetálicos, altas selectividades de H₂ se obtendrían para las fases Pd₃Au, Au₃Pd, Cu₃Pt y Ag₃Pd²⁴. La Figura 2.2 presenta las relaciones tipo volcán que resultaron al graficar el logaritmo de las TOFs calculadas para las reacciones de deshidrogenación (Figura 2.2-a) y deshidratación (Figura 2.2-b) de AF, versus la energía de adsorción del CO (ΔE_{CO}) y OH (ΔE_{OH}). Estas energías fueron seleccionadas como descriptores debido a que tanto el monóxido de carbono como el grupo hidroxilo son especies presentes en la descomposición del ácido fórmico.

En la Figura 2.2-a se observa que los metales preciosos como Ir, Pd, Pt, Ru y Rh tienen altas actividades catalíticas para la reacción deseada. En particular, Pt (211) y Pt (111) presentan mayores TOF que el Au (211). Además, se identifican fases intermetálicas de Au-Pd y Pd-Ag que presentan aún mayores velocidades de producción de hidrógeno. De forma experimental, se estudió la obtención de H₂ a partir de AF en catalizadores de paladio sobre

plata en forma de core-shell (Ag@Pd), cuya actividad catalítica resultó ser mayor que para la fase AgPd^{13,35}.

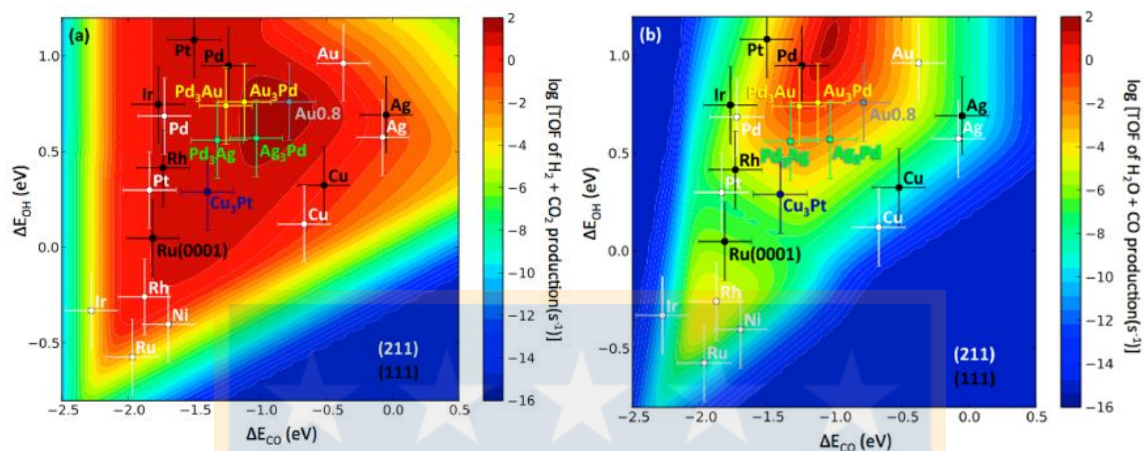


Figura 2.2. Superficies de actividad teóricas para a) $H_2 + CO_2$ y b) $H_2O + CO$ desde la descomposición de AF (extraída)²⁴.

Otros compuestos que destacan son los de Cu-Pt, no sólo por el comportamiento catalítico que se predice particularmente para la fase Cu_3Pt , sino también porque el cobre reemplaza parte del contenido de metal precioso del catalizador, lo cual es económicamente atractivo para aplicaciones a gran escala. Los cálculos DFT indican que la fase Cu_3Pt es tan activa como los metales preciosos puros, además de termodinámicamente estable²⁴. Presenta alta selectividad hacia la formación de CO_2 e H_2 , con $\ll 100$ ppm de monóxido de carbono.

Existen pocos estudios experimentales de la aleación Cu-Pt para la descomposición de ácido fórmico. Uno de ellos es el publicado por Marcinkowski *et al.*⁷, quienes sintetizaron catalizadores SAAs (*single-atom alloys*), sustituyendo átomos de una superficie de Cu por átomos de Pt. A partir de ensayos en un reactor empacado de flujo continuo, determinaron que existe una leve mejora de actividad catalítica para el catalizador Cu-Pt, respecto del catalizador de cobre puro. Además, por medio de estudios de superficie, se descubrió que la deshidrogenación no ocurre hasta los $127^\circ C$, tanto para el catalizador de cobre como el que contiene átomos de platino. Las bajas velocidades de reacción obtenidas, a pesar de la incorporación de Pt, son probablemente una consecuencia de la fuerte adsorción de intermediarios sobre los átomos de Pt aislados y de baja coordinación, que podrían llevar al catalizador a una región de baja actividad en la Figura 2.2-a que tenemos como referencia. Por esta razón resulta interesante estudiar más a fondo el rendimiento catalítico de las NPs

bimetálicas de Cu-Pt, en una amplia gama de dispersiones metálicas bien caracterizadas, para identificar configuraciones catalíticas relevantes y las propiedades que contribuyen a una alta actividad y selectividad de hidrógeno³⁵. Existen otras fases bimetálicas (AuPd)³⁶ y trimetálicas^{37,38} que también presentan altas actividades, pero su uso resulta poco factible porque contienen metales de alto costo.

2.1.2.3 Requerimientos del soporte

Al estudiar la actividad catalítica sobre catalizadores heterogéneos, se debe considerar tanto el rol de la superficie de metal para la obtención de productos, como la acción del soporte en la distribución, estabilidad y reactividad de las partículas metálicas, y su posible interacción directa con las especies reactivas.

Un buen soporte de catalizador, además de cumplir con los requisitos básicos asociados al área superficial y porosidad, también debe asegurar una cierta dispersión del metal y estabilidad de las partículas soportadas, para lo cual muchas veces resulta efectivo modificar o funcionalizar la superficie del soporte. Para catalizadores de Pd/CNT, por ejemplo, la modificación de la estructura de nanotubos de carbono con oxígeno ha mostrado aumentar la interacción metal-soporte, estabilizando las NPs y evitando su aglomeración³⁹.

Con respecto a la reacción de descomposición de ácido fórmico, en un medio líquido, se han obtenido excelentes resultados para la obtención de hidrógeno con catalizadores homogéneos. Sin embargo, estos presentan desventajas asociadas a su separación y reutilización³⁸. Por consiguiente, interesa desarrollar catalizadores heterogéneos altamente activos y con soportes capaces de prevenir el arrastre de las NPs. Yadav *et al.*⁴⁰ realizaron un estudio de distintos catalizadores de NPs de oro encapsuladas en nanoesferas de sílice, los que se muestran en la Figura 2.3. El catalizador Au@SiO₂, sintetizado con HAuCl₄, no resultó activo para la formación de hidrógeno a partir de AF, pero al cambiar a un precursor con complejo amino (Au(en)₂Cl₃), el catalizador (Au@SiO₂_EN) si resultó activo. El catalizador más activo fue el Au@SiO₂_AP, en el cual se utilizó el precursor que no presentó actividad, pero añadiendo APMTS (3-aminopropiltrimetoxisilano). Este presentó 100% de selectividad y estabilidad, lo cual fue atribuido a la funcionalización con grupos aminos y a la fuerte interacción metal-soporte que facilita la desorción del formiato y, por tanto, del H₂. Por último se sintetizó el Au@SiO₂_AP_C, donde el mismo catalizador altamente activo fue

calcinado para remover el grupo amino, resultando en inactividad para la reacción de deshidrogenación del AF, en concordancia con lo previamente planteado respecto al efecto de la funcionalización con grupo amino.

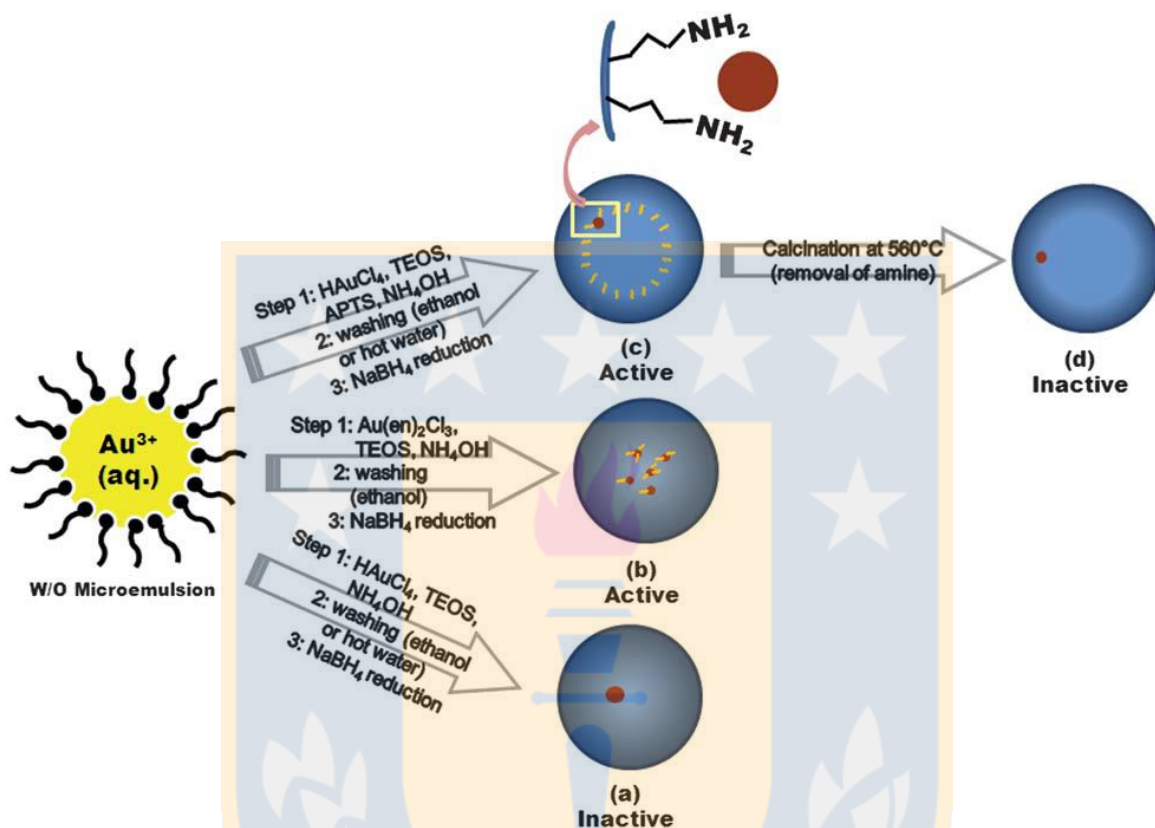


Figura 2.3. Síntesis por microemulsión de catalizadores de Au encapsulados en nanoesferas de sílice huecas a) Au@SiO₂, b) Au@SiO₂_EN, c) Au@SiO₂_AP y d) Au@SiO₂_AP_C (extraída)⁴⁰.

El efecto de la naturaleza del soporte también ha sido estudiado para la descomposición de AF. Para catalizadores de oro, se encontró que soportes como SiO₂, CeO₂ y carbón Norit favorecen la deshidrogenación, mientras que sobre Al₂O₃, ZSM-5 y TiO₂ se favorece la ruta no deseada de deshidratación. Los catalizadores Au/SiO₂ y Au/CeO₂ alcanzaron selectividades del 100% a 100°C³². Al mismo tiempo, estudios de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) permitieron concluir que el formiato no se adsorbe sobre SiO₂, a diferencia de los óxidos de CeO₂ y Al₂O₃, los cuales presentaron rutas de reacción diferentes en la descomposición de AF, respecto al Au/SiO₂, y que finalmente merman el desempeño catalítico del Au³².

2.2 Catalizadores bimetálicos Cu-Pt

2.2.1 Clusters bimetálicos

Los *clusters* bimetálicos pueden conformar estructuras del tipo (i) aleación, definida como una solución sólida sustituida al azar, de al menos dos metales, donde la distribución de sitios atómicos de los elementos constituyentes no es fija, o (ii) fase intermetálica, que se define como una fase sólida bien definida compuesta de al menos dos metales, con una estructura cristalina estable y posiciones atómicas y vacancias de sitios fijas⁴¹. Ambas estructuras pueden presentar movilidad atómica intracluster, inducida por el enlace de moléculas⁴², la interacción con soportes⁴³ o un aumento de la temperatura⁴⁴.

Una de las principales razones de la periodicidad bien definida de los intermetálicos es la fuerte interacción iónica/electrónica entre sus constituyentes. Estas interacciones promueven la formación de estructuras cristalinas únicas y complejas, distintas de cualquiera de los metales madre. Por su parte, en una aleación se espera que se mantenga la estructura cristalina del material madre más abundante (disolvente)⁴¹.

2.2.2 Diagrama de fase Cu-Pt

Los compuestos binarios pueden ser estudiados de acuerdo con su diagrama de fase, que permite identificar las distintas fases que se forman a distintas temperaturas y fracciones molares. Abe *et al.*⁴⁵ estudió los compuestos de Cu-Pt y, por medio de softwares termodinámicos, construyó el diagrama de fase que se muestra en la Figura 2.4. Este consiste en una fase líquida, una fase sólida continua y otras intermedias que no se encuentran definidas a bajas temperaturas.

Dentro de la fase sólida continua, se identifican las fases intermetálicas estables CuPt (L₁) y Cu₃Pt (L₂), las cuales se desarrollan a temperaturas no superiores a los 1000 K y para fracciones molares de Pt en los rangos 0.16–0.23 y 0.43–0.76, respectivamente. Además, está la fase A₁ que representa las fases en desorden (o aleaciones) y se desarrolla a temperaturas superiores a 1200 K. Estas fases presentan cristalización tipo f.c.c. (face center cubic), al igual que los monometálicos de Cu y Pt, y son las únicas fases binarias descritas en literatura. Mitsui *et al.*⁴⁶ reportó resultados similares a los obtenidos por Abe *et al.*, junto con estudiar la adición de elementos ternarios a las fases estables ya identificadas.

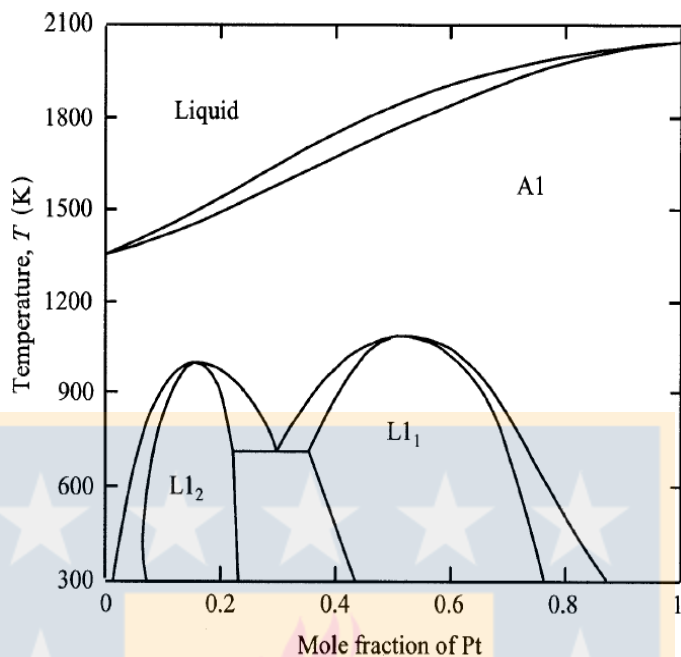


Figura 2.4. Diagrama de fase evaluado para el sistema cobre-platino, donde $L1_1$ es CuPt y $L1_2$ Cu_3Pt (extraída)⁴⁵.

2.2.3 Estrategias de síntesis

2.2.3.1 Clusters bimetalícos soportados

Los métodos de impregnación son de los más utilizados en la síntesis de catalizadores soportados⁴⁷. Consisten en sumergir un soporte sólido, por lo general Al_2O_3 o SiO_2 , en un exceso de solución del precursor de metal (solución impregnante). Hablamos de impregnación húmeda (WI, por su sigla en inglés), cuando el volumen impregnante (V_{imp}) es mayor al volumen de poro del soporte (V_p), e impregnación húmeda incipiente, cuando V_{imp} es similar a V_p ⁴⁸. En ambas técnicas, el V_p se satura con solvente y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros sólo por difusión, para la adsorción de iones de metal en la superficie del soporte⁴⁹. La impregnación húmeda es algo más controlada en cuanto a la adsorción, ya que la solución impregnante está en exceso y, por lo tanto, sólo los iones que interactúan específicamente con los grupos superficiales del soporte quedan en la superficie tras la eliminación de la solución acuosa por filtración o centrifugación. Desgraciadamente, sólo un pequeño número de iones metálicos, como el Cu^{+2} , se adsorben selectivamente, por ejemplo, sobre SiO_2 ⁴⁷.

El método de impregnación consta de tres etapas: una etapa de impregnación propiamente tal, en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto

periodo de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento, dependiendo del tipo de catalizador que se va a sintetizar⁴⁹.

En la síntesis de catalizadores bimetalicos, la distribución de especies activas sobre el soporte se determina en gran medida por competencia. Cuando dos iones de metal compiten por el mismo tipo de sitio en la superficie del soporte, las especies más fuertemente adsorbidas desplazan a las más débilmente adsorbidas⁵⁰. Esto propicia la formación de partículas monometálicas segregadas y sin control del grado de coordinación de átomos en la superficie. Se han desarrollado estrategias que promueven distribución homogénea y atracción de iones contrarios para la formación de *clusters* bimetalicos, a partir de la modificación de la superficie del soporte con grupos funcionales que permiten fijar sitios de adsorción para determinados iones⁵¹. Para la funcionalización de sílice mesoporosa con grupos aminos, se han utilizado organosilanos como agentes de acoplamiento, entre ellos el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPTMS) y 3-(2-(2-aminoetilamino) etilamino) propiltrimetoxisilano (AEPTMS). En la Figura 2.5 se observa cómo se funcionaliza la superficie de SiO₂ con APTMS para obtener SiO₂-NH₂²⁵.

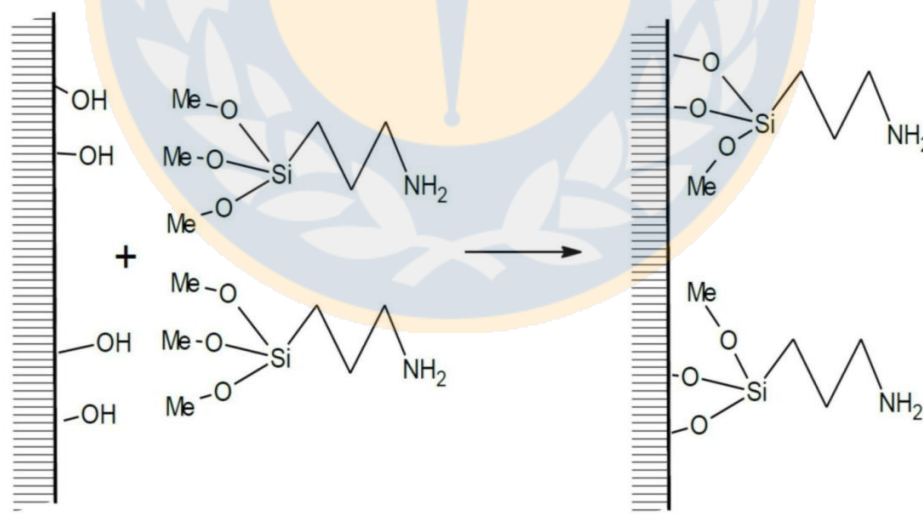


Figura 2.5. Esquema de la acción del APTMS en los grupos hidroxilos superficiales de SiO₂ (extraída)²⁵.

Gracias a sus dos grupos funcionales finales, el APTMS tiene una capacidad múltiple para unirse simultáneamente a la superficie del óxido (lado del silanol, $\text{Si}(\text{OH})_3$) y a la superficie del metal (lado de la amina, NH_2), mediante polimerización entre los grupos de silanol adyacentes, para formar una red Si-O-Si, y adsorción de iones metálicos a través del grupo amino⁵². Este método ha sido utilizado en síntesis de catalizadores bimetálicos en base a Ag, a partir de la interacción electrostática entre grupos catiónicos de plata y los grupos amino incorporados en la superficie de SiO_2 , y la impregnación adicional de una sal aniónica del segundo metal que fue el Pt⁵¹. De forma similar, Yin *et al.*⁵³ utilizaron la interacción entre iones $-\text{NH}_3^{2+}$ y PtCl_4^{2-} , y la consecutiva reducción de Co y Ni, para formar intermetálicos de PtCo y PtNi, respectivamente. Por su parte, Zheng *et al.*⁵⁴ modificaron la superficie del soporte SBA-15 con APTMS, logrando enlazar PtCl_6^{2-} con Cu^{2+} y de esta manera obtener catalizadores bimetálicos Cu_1Pt_x con cantidades de platino entre 0.05 y 0.2 molar.

2.2.3.2 Catalizadores de NPs de metal encapsuladas en nanoesferas de SiO_2

Se ha demostrado que los catalizadores en base a nanopartículas de metal presentan propiedades electrónicas excepcionales, que conducen a actividades catalíticas inusuales, donde adicionalmente la distribución de tamaños de partícula juega un papel relevante. Debido a esto se han introducido técnicas que permiten un control más eficiente, a escala nanométrica, del tamaño y dispersión de partículas de metal sobre soportes sólidos, tales como el sol-gel, suspensiones coloidales, microemulsiones, entre otras⁴⁹.

Una microemulsión es un sistema isotrópico y termodinámicamente estable, que consiste en una fase acuosa, aceite y un surfactante iónico o no iónico. Parece homogéneo, pero a nano o micro escala se observa su heterogeneidad (Figura 2.6). La estructura puede variar de una fase bicontinua de agua y aceite, a gotas nano-esféricas separadas entre sí sobre una segunda fase continua, dependiendo de la concentración de los componentes y la temperatura^{19,55,56}.

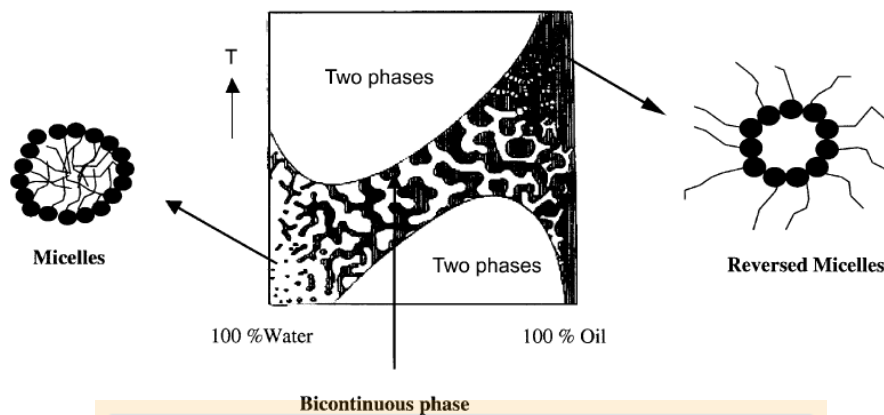


Figura 2.6. Esquema microscópico de la acción del surfactante en función del agua y la temperatura (extraída)⁵⁵.

Al aumentar la concentración de aceite, se forman pequeñas gotas de agua estabilizadas por moléculas de surfactante en la fase aceite (micelas reversas), que brindan las condiciones propicias para la síntesis de NPs de metal uniformes en tamaño y forma. Los tamaños de partícula pueden variar de 10 a 1000 nm, según la naturaleza y composición de la microemulsión. Como se puede observar en la Figura 2.6, el aumento de la temperatura permite obtener gotas de fase acuosa de menor tamaño⁵⁵.

Con el fin de evitar sinterización o arrastre (*leaching*) de NPs metálicas, en el caso de reacciones en medio líquido, es posible implementar modificaciones a este método para encapsular las NPs metálicas al interior de esferas del material de soporte, en lugar de simplemente depositarlas sobre el soporte por impregnación. De esta manera se consigue aumentar la estabilidad de las NPs y la resistencia a la desactivación del catalizador. Cuando el soporte del catalizador es SiO₂, esto se puede lograr mediante la síntesis *in situ* (vía método de Stöber) de nanoesferas de SiO₂ mesoporosa alrededor de las NPs metálicas contenidas en la microemulsión agua-en-aceite. De esta forma, las nanopartículas quedan confinadas en una estructura *core-shell* que permite el ingreso de las moléculas reactivas para su adsorción y descomposición en la superficie del metal. El método de Stöber consiste básicamente en la hidrólisis y condensación del tetraetil ortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) en presencia de una base catalítica como el hidróxido de amonio. La secuencia de la reacción se muestra en la Figura 2.7. La formación y crecimiento de las partículas coloidales de sílice no sólo ocurre por medio de la polimerización de los monómeros (reacciones de la Figura 2.7), sino también por la continua polimerización de ellas. Esto ocurre por fusión y fisión dinámica de las gotas

de microemulsión al colisionar y generar movimientos Brownianos. Como se observa en la Figura 2.8, la colisión entre dos gotas resulta en la formación de un canal de agua que permite el intercambio de masa entre estas. Si los reactivos difunden a través de este canal, sucederá la polimerización de la sílice. Luego de alcanzar un tamaño de partícula crítico, los núcleos de sílice adsorben a los de menor diámetro en su superficie y crecen individualmente para generar *clusters* de gran tamaño⁵⁶.

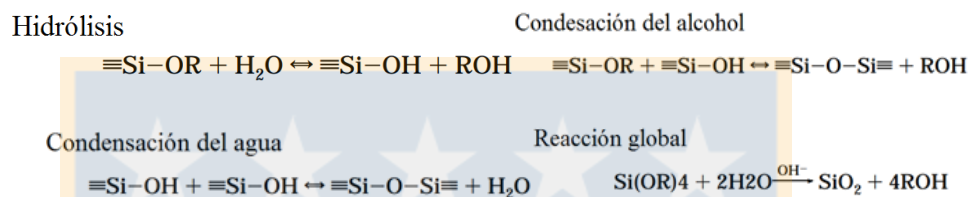


Figura 2.7. Reacciones para la formación de sílice a partir de TEOS (extraído)⁵⁶.

Junto con los factores típicos que afectan el tamaño de las partículas en una microemulsión, como la temperatura, concentración de agua y cantidad de gotas que colisionan, existen otros factores que afectan el tamaño de las esferas de SiO₂ producidas por método de Stöber, tales como el tiempo de agitación luego de agregado el precursor TEOS, la concentración de NH₃-H₂O y TEOS^{19,55}, y el tipo de solvente¹⁹, entre otros. Múltiples investigadores han utilizado esta técnica⁵⁶⁻⁵⁸ para obtener NPs *core-shell* con distintas características, cambiando las variables ya señaladas y obteniendo tamaños de esferas de SiO₂ entre los 10–400 nm. Cabe señalar que las limitaciones difusionales para la descomposición de AF en las nanoesferas pueden generarse al aumentar el grosor de la capa de material poroso (*shell*) o al disminuir la porosidad de este¹⁷.

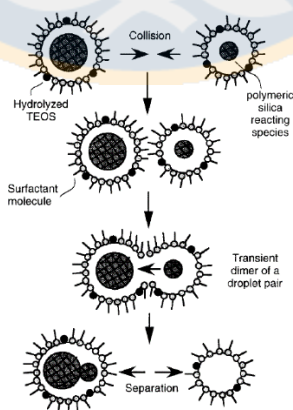


Figura 2.8. Esquema de la hidrolización polimérica (extraído)⁵⁶.

2.3 Caracterización de los catalizadores bimetálicos Cu-Pt

La caracterización de los catalizadores es de gran importancia y constituye un especial desafío en el caso de catalizadores bimetálicos. Para catalizadores Cu-Pt, se han reportado diferentes estrategias experimentales para obtener la dispersión de partículas o *clusters* de metal, la distribución de sus tamaños, verificar la formación de *clusters* bimetálicos e identificar eventuales fases intermetálicas.

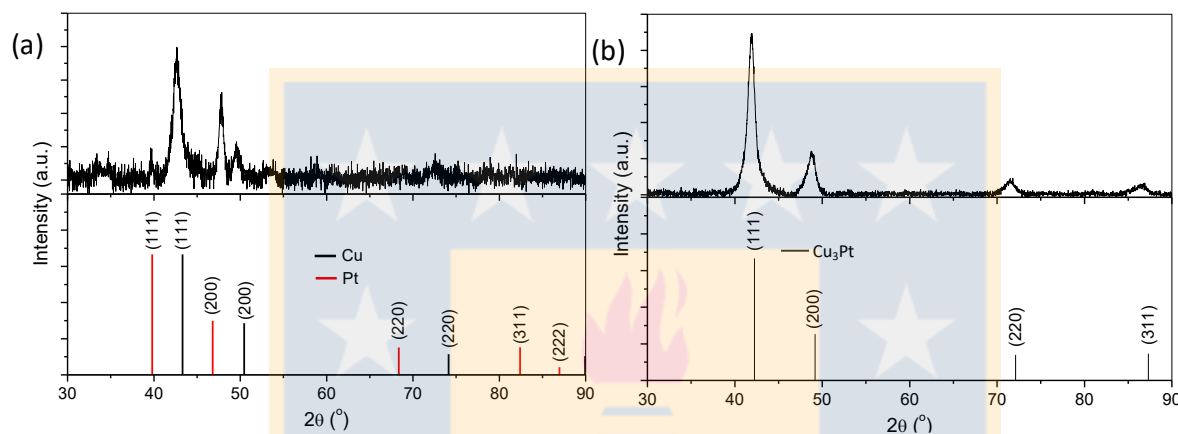


Figura 2.9. Patrones XRD de a) NPs *core-shell* de Cu-Pt y b) Cu₃Pt en forma de poliedro⁵⁹.

Destaca el trabajo de Han *et al.*⁵⁹, quienes sintetizaron NPs tipo *core-shell* de Cu-Pt, con formas de poliedro, para luego, por medio de un tratamiento en medio orgánico no polar, conseguir la formación de fases Cu₃Pt con morfología dodecaédrica rómbica, para la oxidación de metanol. La caracterización consistió en microscopía de transmisión electrónica (TEM) tradicional y de alta resolución (HR-TEM), obteniendo imágenes en escalas de 20 nm y 2 nm, respectivamente. La distribución del Cu y Pt en las nanopartículas bimetálicas fue analizada por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX), bajo el campo oscuro anular de alto ángulo escaneando el modo TEM (HAADF-STEM). Por medio de difracción de rayos X (XRD) se obtuvo la Figura 2.9 que muestra la diferencia de señales entre (a) las NPs Cu-Pt previo al tratamiento y (b) la fase Cu₃Pt obtenida luego del tratamiento. Para las nanopartículas sin tratamiento (Figura 2.9.a), los picos del patrón XRD coinciden con las principales líneas de difracción de Cu y Pt, confirmando la presencia de Cu y Pt por separado, más que en una sola fase. Luego del tratamiento (Figura 2.9.b), se observan las señales reportadas para la fase Cu₃Pt, cuya línea de difracción principal aparece a 42.3° (Cod. Ref: 98-062-8749).

Komatsu *et al.*⁶⁰ estudiaron la oxidación de CO en exceso de H₂ sobre catalizadores de Pt, Pt-Co y Pt-Cu soportados en SiO₂, con diferentes razones molares para el caso de los bimetalicos. La Figura 2.10 muestra los patrones XRD obtenidos para Pt/SiO₂ y Cu-Pt/SiO₂, donde se detectan líneas de difracción correspondientes a las fases bimetalicas CuPt₅, CuPt₂, CuPt, Cu₃Pt y el monometalico de Pt. Además, la figura muestra que a medida que aumenta la cantidad de Cu en los catalizadores bimetalicos, las señales de Pt observadas se alejan de la señal correspondiente al Pt monometalico (39.2°) y se acercan al Cu alrededor de los 43.3°. Esto se observó también en las investigaciones de Zhao *et al.*⁶¹ y Wang *et al.*⁶², que se muestran en la Figura 2.11 y Figura 2.12, respectivamente.

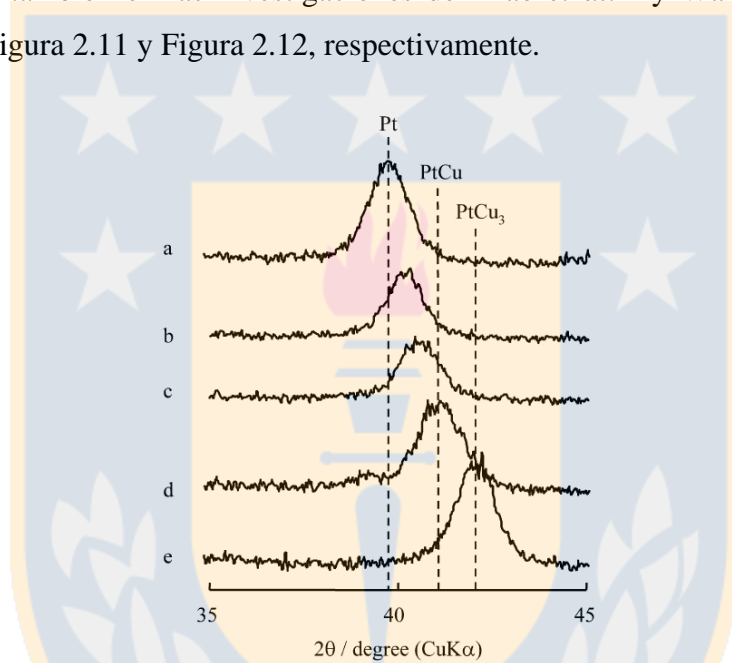


Figura 2.10. Patrones XRD de a) Pt/SiO₂ y Pt-Cu/SiO₂ con razón atómica Pt/Cu de b) 5, c) 2, d) 1 y e) 0.3 (extraída)⁶⁰.

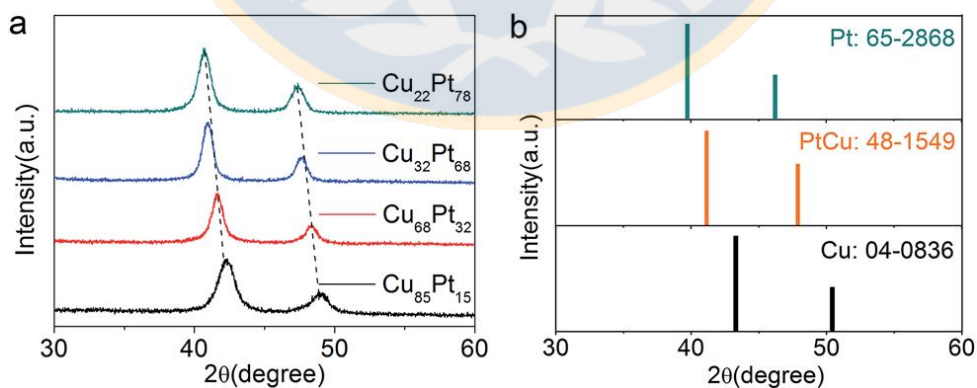


Figura 2.11. a) Patrón XRD para nanocubos de Cu_xPt_{100-x} con diferentes composiciones y b) líneas estándar de difracción de Pt, PtCu y Cu con estructura f.c.c. (extraída)⁶¹.

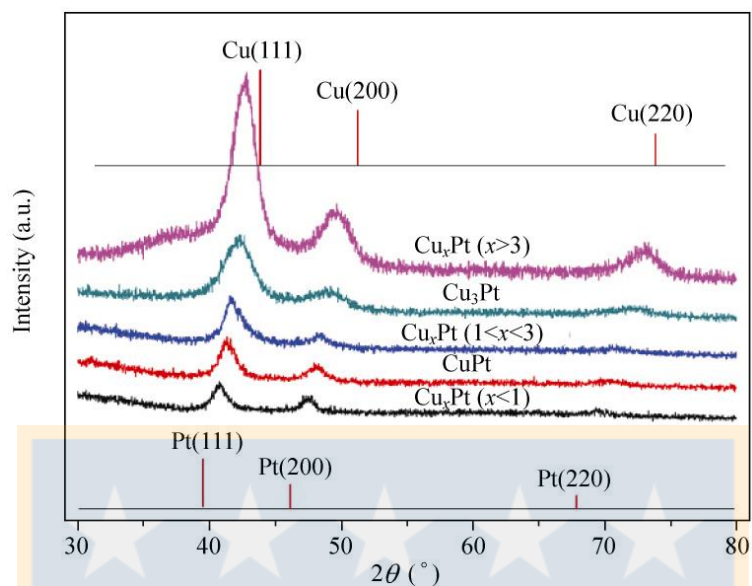


Figura 2.12. Patrones XRD de catalizadores bimetalicos Cu-Pt, con diferentes composiciones (extraída)⁶².

A modo de complemento para este análisis, en bibliografía se han encontrado estudios que relacionan picos del perfil de reducción térmica programada (TPR) con la formación de fases intermetálicas. Zheng *et al.*⁵⁴ reportaron perfiles TPR-H₂ para catalizadores Cu-Pt/SBA-15 con alto contenido de cobre, que se muestran en la Figura 2.13. Se observa un pico centrado a los 496 K, correspondiente a especies Cu⁺² altamente dispersas. Para 6Cu₁Pt_{0.1}/SBA-15, este pico aparece desplazado a 460 K, lo cual indica un efecto catalizador del Pt en la reducción del Cu⁺². A medida que aumenta la cantidad de platino, el pico se desplaza a menores temperaturas, posiblemente por la acción de átomos de platino adyacentes. Se señala que los hombros observados a 400 y 500 K para el catalizador 6Cu₁-Pt_{0.2}/SBA-15 podrían atribuirse a la formación de distintas fases Cu-Pt o a la segregación del platino en la síntesis, al aumentar su cantidad. Por último, no observaron picos de reducción para los catalizadores de platino debido a que el metal se redujo previamente, en la síntesis con NaBH₄.

En otro estudio de catalizadores soportados y con estructura *core-shell*, Zhang *et al.*⁶³ utilizaron la misma aleación, pero con menor contenido de cobre. La Figura 2.14 permite observar distintas señales asignadas a óxidos de Cu, a 220°C y 320°C, y a fases bimetalicas de Cu-Pt, entre 258 y 292°C, la cual aumenta con la cantidad de cobre en los catalizadores. Al igual que en el caso anterior, no se obtienen señales para el catalizador Pt monometálico. Es importante resaltar la diferencia observada entre el catalizador soportado Cu_{0.6}Pt_{0.1}/S-1 (Figura 2.14-h) y el *core-shell* Cu_{0.6}Pt_{0.1}@S-1 (Figura 2.14-f), ya que la encapsulación de los

metales resultó en una mayor intensidad de señales de fases bimetálicas Cu-Pt y menor intensidad de señales de óxidos de cobre aislados.

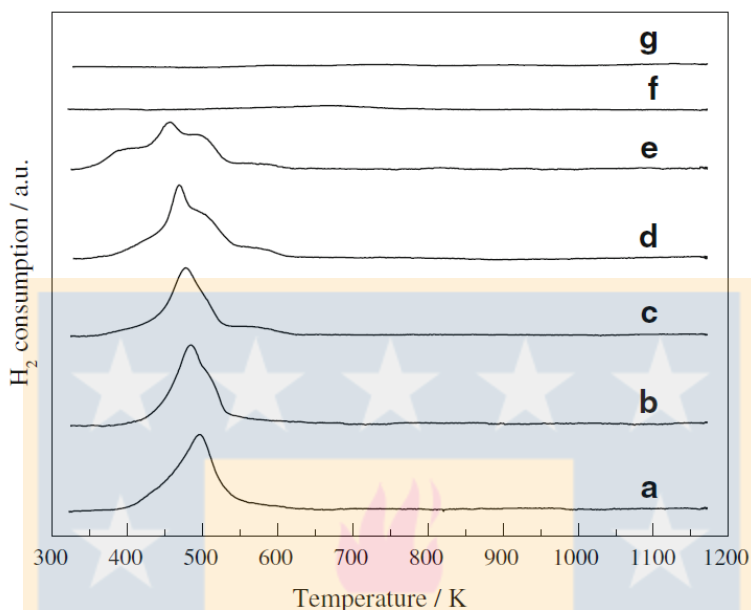


Figura 2.13. Perfiles H₂-TPR de muestras calcinadas a) 6Cu/SBA-15, b) 6Cu₁-Pt_{0.05}/SBA-15, c) 6Cu₁-Pt_{0.1}/SBA-15, d) 6Cu₁-Pt_{0.15}/SBA-15, e) 6Cu₁-Pt_{0.2}/SBA-15, f) 6Pt/SBA-15 y g) 1Pt/SBA-15 (extraída)⁵⁴.

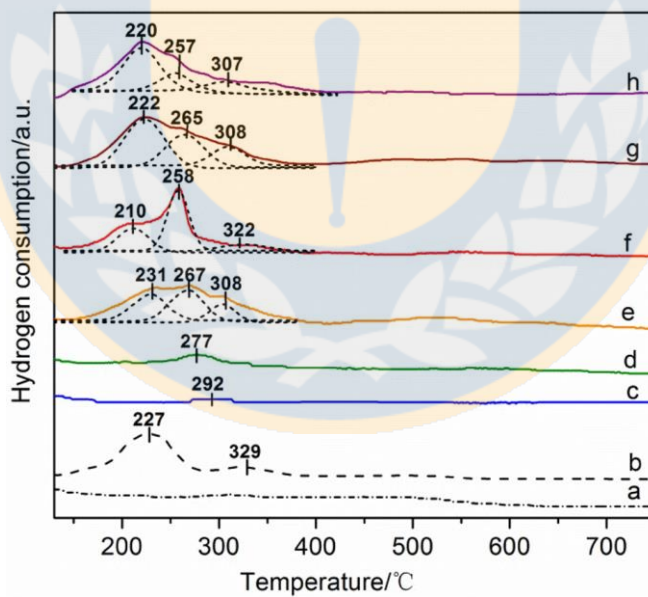
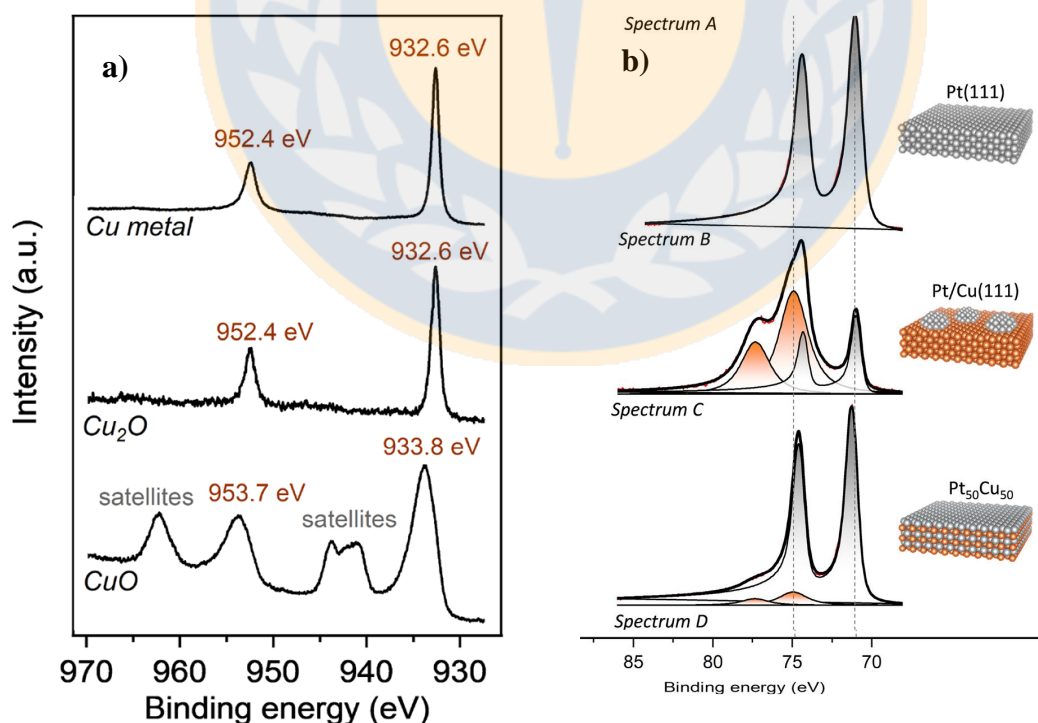


Figura 2.14. H₂-TPR de (a) Pt_{0.1}@S-1, (b) Cu_{0.9}@S-1, (c) Cu_{0.1}Pt_{0.1}@S-1, (d) Cu_{0.2}Pt_{0.1}@S-1, (e) Cu_{0.5}Pt_{0.1}@S-1, (f) Cu_{0.6}Pt_{0.1}@S-1, (g) Cu_{0.7}Pt_{0.1}@S-1 y (h) Cu_{0.6}Pt_{0.1}@S-1 (extraída)⁶³.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X entrega información sobre la composición atómica de la superficie más externa de una muestra sólida (20 capas atómicas aprox.) y los estados de oxidación de los átomos presentes. Para muestras bimetálicas de Cu-Pt, interesa estudiar el espectro Pt 4f, en donde el doblete de platino aparece superpuesto a la señal Cu 3p, por lo que la señal envolvente cambia con el tipo de interacción Cu-Pt y es crucial para detectar posibles fases bimetálicas. La Figura 2.15 demuestra cómo distintas configuraciones (partículas metálicas soportadas en matrices metálicas u óxidos de metal, fases óxidas mixtas, aleaciones, etc.) resultan en importantes cambios en la intensidad y posición de picos componentes del espectro Pt 4f. Cabe destacar el desplazamiento de picos a mayores energías de enlaces (B.E) que se produce a medida que aumenta el estado de oxidación del metal en la muestra analizada, y la baja intensidad del pico Cu 3p respecto del Pt 4f, que se debe a los factores de sensibilidad pero no representan la razón atómica entre estos metales. El análisis puede ser complementado con la descomposición del espectro Cu 2p, el cual permite diferenciar las especies Cu^0 y Cu^{1+} de las especies Cu^{2+} ⁶⁴. Huang *et al.* ⁶⁵ analizaron el catalizador PtCu/TiO₂ reducido por XPS. Se observaron picos a energías de enlace 70.4–70.5 eV, los cuales fueron atribuidos a bimetálicos de Pt-Cu (Figura 2.16).



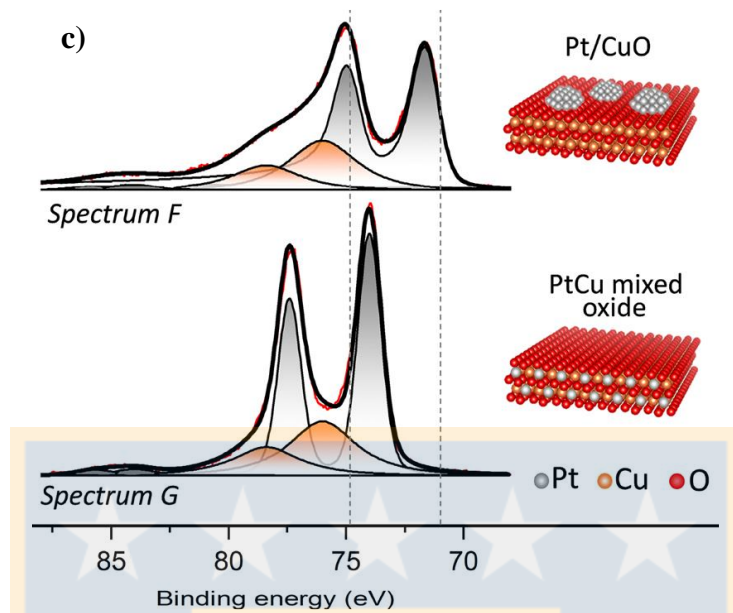


Figura 2.15. Espectros de XPS para el a) Cu 2p, b) Pt(111), Pt/Cu(111), Pt₅₀Cu₅₀ y c) Pt/CuO, PtCu mix de óxidos, las últimas en el espectro Pt 4f y Cu 3p (extraída y modificada)⁶⁴.

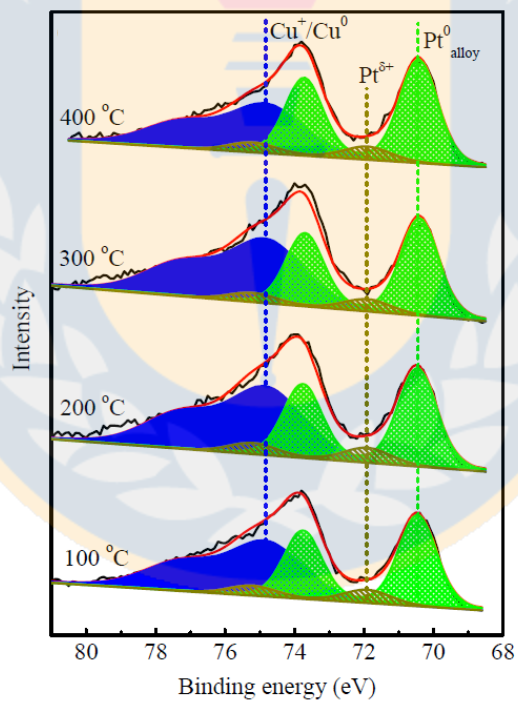


Figura 2.16. Espectro XPS Pt 4f para PtCu/TiO₂ reducido (extraída)⁶⁵.

Una forma de demostrar la presencia de *clusters* bimetálicos en la superficie de un catalizador, ya sea aleaciones desordenadas o fases intermetálicas definidas, es por medio de estudios FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier) de la adsorción de CO en el

catalizador. Cuando ambos metales se encuentran en un mismo cluster, el que presenta mayor afinidad con CO tiende a migrar a la superficie, efecto que se promueve con el aumento de la temperatura. De esta forma, la superficie se enriquece en el metal que enlaza más fuertemente al CO, lo cual queda evidenciado por cambios en el espectro IR. Cuando los metales se encuentran inicialmente segregados, y no formando *clusters* bimetálicos, entonces el espectro no muestra cambios. Otto *et al.*⁶⁶ utilizaron esta metodología para analizar *clusters* de Pt-Au y Pd-Au encapsulados en zeolita. En la Figura 2.17 se observa el efecto de la segregación de platino en el Pt-Au con distintas razones molares, al comparar las intensidades de la banda asociada a carbonilos antes y luego del calentamiento. El aumento de la señal del CO adsorbido en Pt evidencia la segregación de los metales y migración del Pt a la superficie, con lo que queda demostrada la existencia de *clusters* bimetálicos.

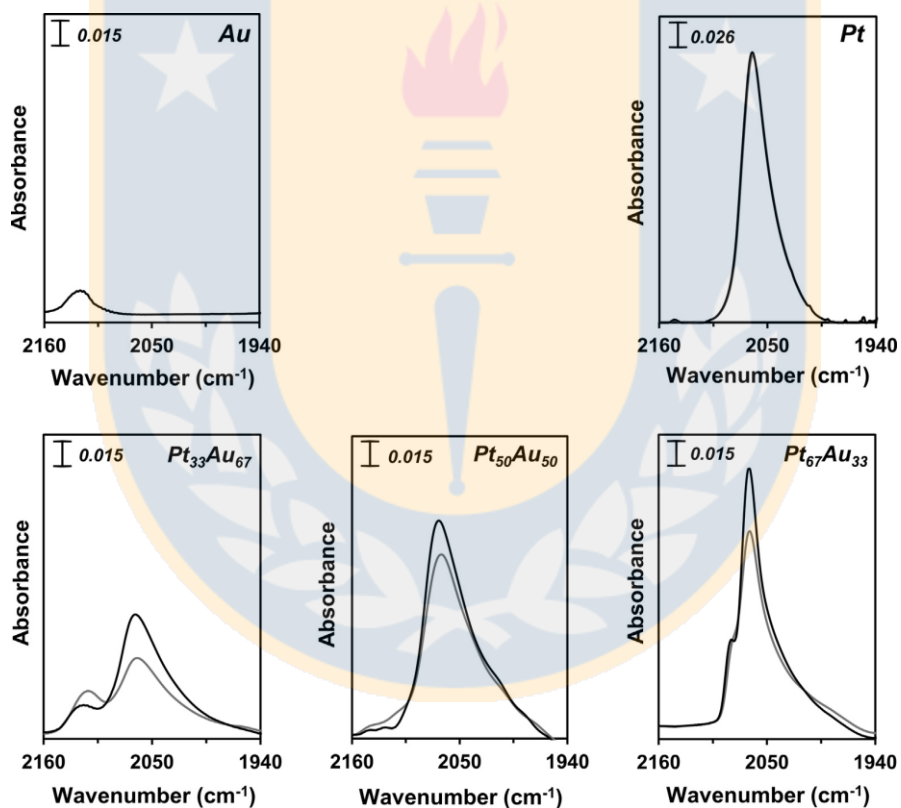
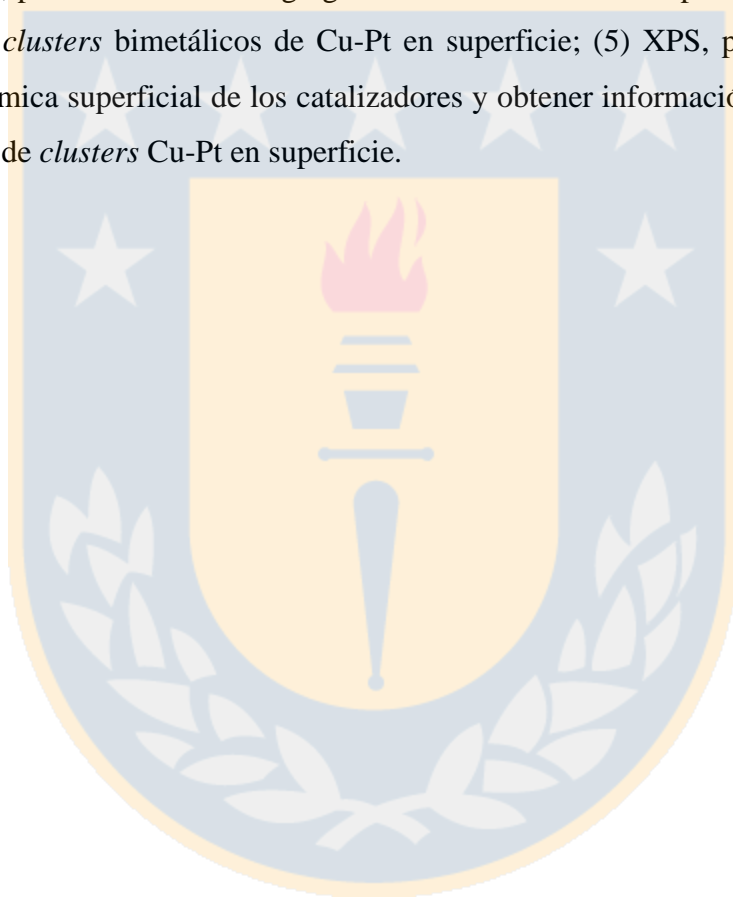


Figura 2.17. Espectro del FTIR con CO adsorbido sobre mono o bimetálico Au_nPt_{100-m} CaLTA (1 kPa CO, 99 kPa He) a 263 K luego de tratar en H_2 (573 K, 20 kPa H_2 , 80 kPa He) (espectro gris) y luego de calentar en CO (1 kPa CO, 99 kPa He) a 353 K (espectro negro) (extraída)⁶⁶.

En resumen, es posible verificar la formación de partículas bimetálicas Cu-Pt y conseguir una completa caracterización de su composición y dispersión, a partir de varias técnicas complementarias que incluyen: (1) TEM, para determinar la distribución de tamaños y el tamaño promedio de las NPs de metal, junto con su distribución espacial en el soporte; (2) XRD, para detectar fases metálicas cristalinas presentes en el catalizador, además de estimar el tamaño de los cristales; (3) H₂-TPR, para estudiar las fases presentes en el catalizador, su reducibilidad y detectar la eventual formación de fases intermetálicas Cu-Pt; (4) FTIR de adsorción de CO, para evidenciar la segregación de metales inducida por CO y así verificar la existencia de *clusters* bimetálicos de Cu-Pt en superficie; (5) XPS, para determinar la composición atómica superficial de los catalizadores y obtener información relevante sobre la configuración de *clusters* Cu-Pt en superficie.



3 Hipótesis

1. Con un adecuado control de las condiciones de síntesis del catalizador y la funcionalización del soporte con grupos amino, es posible obtener *clusters* bimetálicos de Cu-Pt con nanopartículas estables y homogéneamente distribuidas sobre la superficie de SiO₂.
2. La composición y configuración de superficie de los catalizadores bimetálicos Cu-Pt tienen un efecto significativo sobre la velocidad de reacción de descomposición de ácido fórmico y la selectividad de H₂.
3. A partir de metodologías existentes, es posible desarrollar estrategias para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Cu y Pt, inmovilizadas al interior de esferas de sílice mesoporosa con tamaño controlado.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Estudiar la descomposición de ácido fórmico a baja temperatura (<200°C) sobre nanopartículas de Cu-Pt soportadas en SiO₂.

4.2 Objetivos Específicos

- 1 Evaluar los efectos de la formación de *clusters* bimetálicos Cu-Pt, su composición, tamaño y distribución en superficie, sobre la velocidad de descomposición de AF y la selectividad de H₂.
- 2 Estudiar la síntesis de nanopartículas de Cu-Pt encapsuladas en nanoesferas de SiO₂, por técnicas de microemulsión, con el objetivo de aumentar su estabilidad y resistencia.

5. Metodología

5.1 Preparación de catalizadores

5.1.1 Catalizadores soportados

Se sintetizaron catalizadores de cobre y platino (mono y bimetálicos) soportados sobre SiO_2 funcionalizada con grupos aminos y sin modificar. Los materiales utilizados en la síntesis fueron: tolueno (99.9%, ACS, Merck), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS, 98%, Merck), óxido de silicio (SiO_2 , Saint Gobain), nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, Merck), tetracloroplatinon de potasio (K_2PtCl_4 , 98%, Aldrich) y agua destilada.

Para la funcionalización de la sílice, 60 mL de tolueno fueron inicialmente tratados en condición de reflujo, para obtener tolueno “seco” (libre de agua). Luego, el tolueno “seco” se mezcló con SiO_2 y APTMS, bajo agitación continua, a 700 rpm y 100°C , por 24 horas. Esta mezcla fue sometida a 6 ciclos de centrifugación, para finalmente recuperar el sólido $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

El método de impregnación húmeda se utilizó para sintetizar catalizadores de Cu, Pt, CuPt y Cu_3Pt soportados en $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ y SiO_2 . En cada caso, una cierta cantidad de volumen desde una solución madre del precursor de metal se añadió al soporte sólido (o ambos precursores), en las cantidades necesarias para alcanzar la razón molar Cu/Pt requerida y se seleccionó una concentración de 5% m/m de metal en el catalizador debido a los requerimientos de las caracterizaciones utilizadas (XRD y XPS), sin afectar la formación de NPs necesarias para obtener mayores actividades en la descomposición de AF. Para esto se consideró que, según el diagrama de fases presentado en la Figura 2.4, las fases CuPt y Cu_3Pt se forman preferentemente a fracciones molares de Cu de 0.5 y 0.75, respectivamente. Luego del contacto con el soporte por unos minutos, el solvente fue eliminado por evaporación en rotavapor a $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Cabe señalar que en la preparación de catalizadores bimetálicos, el precursor de cobre se añadió primero.

Una vez realizada la impregnación, las muestras fueron secadas en estufa a 50°C , durante la noche, y posteriormente calcinadas en una mufla a 300°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) y 500°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) por 2 horas, para catalizadores que contienen platino y el monometálico de cobre, respectivamente. Esta temperatura es lo suficientemente alta para asegurar la descomposición

de los precursores de metal, sin ocasionar la sinterización de las partículas de metal⁶⁷. Finalmente, las muestras calcinadas fueron reducidas en un reactor empacado bajo flujo de H₂ (50 mL/min), por 2 horas a 300°C. El tratamiento de reducción a esta temperatura permite la eliminación de los cloruros del precursor de platino, y la formación de fases mono y/o bimetalicas estables, activas para la reacción. De esta forma, se obtienen ocho catalizadores soportados y se denotan como Cu/SiO₂, CuSiO₂-NH₂, Pt/SiO₂, Pt/SiO₂-NH₂, CuPt/SiO₂, CuPt/SiO₂-NH₂, Cu₃Pt/SiO₂, Cu₃Pt/SiO₂-NH₂.

5.1.2 Catalizadores core-shell

Nanopartículas de cobre y platino (mono y bimetalicas) encapsuladas en nanoesferas de sílice funcionalizada con grupos aminos fueron sintetizadas por el método de microemulsión, con la producción *in-situ* de SiO₂. Para la síntesis se utilizaron los siguientes compuestos: hexadecil polietilenglicol éter (Brij C10, Aldrich), ciclohexano (99.8%, Merck), nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99.5%, Merck), tetracloroplatino de potasio (K₂PtCl₄, 98%, Aldrich), nitrato de tetraaminoplatino ([Pt(NH₃)₄](NO₃)₂), amoníaco en solución (NH₃·H₂O, 25%, Merck), 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS, 98%, Merck), tetraetyl ortosilicato (TEOS, 99%, Merck), metanol (99.5%, Merck) y etanol absoluto (99.5%, BP, Merck).

La síntesis se realizó según la metodología presentada por Dai *et al.*⁶⁸. En un matraz redondo con 20 mL de ciclohexano y situado en un baño de glicerina a 50°C, primero se diluyen 4.3 g de Brij C10, bajo constante y vigorosa agitación (400 rpm), por 30 minutos. Una vez generadas las micelas reversas por medio de este procedimiento, el matraz se traslada a un baño a 35°C y se le agrega, por goteo y bajo agitación a 350 rpm, la cantidad necesaria de solución precursora del metal correspondiente. Luego de 20 minutos, se agregan 0.3 mL de APTMS y 0.8 mL de NH₃·H₂O, en ese orden, y pasados 4 minutos, se agrega por goteo 1 o 2 mL de TEOS, dependiendo del caso, a la misma temperatura y agitación, por 3 horas. Finalmente, la microemulsión se rompe con 40 mL de metanol y se centrifuga 6 veces, con 4 lavados de etanol absoluto.

La muestra sólida recuperada se secó en estufa a 50°C, por 24 horas, para finalmente ser calcinada a 500°C (5°C/min), por 2 horas. Los catalizadores core-shell obtenidos se denotan como Cu@SiO₂, Pt@SiO₂, CuPt@SiO₂ y Cu₃Pt@SiO₂.

5.1.3 Mezclas mecánicas

Las mezclas mecánicas (MM) se prepararon para estudiar los efectos en la actividad catalítica que se producen al generar un contacto entre los catalizadores monometálicos de Cu y Pt soportados, sin modificar la naturaleza y propiedades de cada uno. Es decir, el efecto del contacto entre NPs soportadas de ambos metales, sin que estos formen una estructura común, dentro de un mismo *cluster*, o alguna fase intermetálica.

El procedimiento consistió en simplemente mezclar, en un porta muestra, catalizadores monometálicos de Cu y Pt preparados por impregnación húmeda, en las cantidades necesarias para alcanzar razones molares Cu/Pt de 1:1 y 3:1 en las mezclas. Esto para compararlas con los respectivos catalizadores bimetálicos soportados (de CuPt y Cu₃Pt). Las mezclas se prepararon tanto para los catalizadores con SiO₂-NH₂, como SiO₂ sin modificar, y se denotaron como Cu/SiO₂+Pt/SiO₂ y Cu/SiO₂-NH₂+Pt/SiO₂-NH₂.

5.2 Caracterización de catalizadores

5.2.1 Isotermas de adsorción/desorción de N₂

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras de catalizador se registraron a 77 K, utilizando un analizador Micromeritics ASAP 2010. Las muestras se desgasificaron previamente a 393 K durante 2 horas bajo flujo de N₂. La superficie específica y las distribuciones del tamaño de los poros se calcularon con los métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente.

5.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de las muestras se desarrolló en una termobalanza Netzsch STA 409 Luxx, provisto de un sistema de control de la atmósfera gaseosa. Para verificar las condiciones de calcinación Pt y Cu-Pt se realizó análisis TGA en atmósfera oxidante (aire) de las muestras de catalizador después del tratamiento de secado (sin calcinar), para verificar que la temperatura de calcinación utilizada garantiza la total descomposición de los precursores de los metales y la formación de óxidos de metal.

El procedimiento consiste en introducir 30 mg de catalizador en el canastillo de la termobalanza y habilitar un flujo de 50 mL/min de aire. Posteriormente, se inicia un programa

de calentamiento a 5°C/min hasta 700°C. En forma paralela, se realiza el monitoreo de la pérdida de masa y los cambios térmicos de la muestra (DTA).

5.2.3 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las muestras previamente calcinadas, con las rampas señaladas en la sección 5.1.1, fueron reducidas con rampas de 300°C (2°C/min) por 2 horas para todos los catalizadores. Esto para obtener los metales en su estado reducido y observarlos de mejor manera. Luego, una pequeña cantidad de catalizador se macera en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que se mezcla con una solución de etanol-agua (50 %v/v). Finalmente, una gota dispersa de esta mezcla fue analizada en un microscopio TEM, modelo JEOL JEM-1200EX II. Las imágenes obtenidas se analizaron con el software ImageJ para determinar tamaños de partículas y su distribución, asumiendo una forma esférica de estas. A partir de la siguiente ecuación se obtendrá el diámetro promedio:

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (5.1)$$

donde n_i representa el número de partículas con un diámetro, d_i , que en la práctica es típicamente un valor medio dentro de un tamaño especificado, es decir, $d_i \pm \Delta d$. Mientras que el diámetro medio ponderado por volumen (ecuación 5.2) permite una más adecuada comparación con los tamaños de los cristales obtenidos por análisis XRD o mediciones magnéticas⁶⁹.

$$\bar{d}_v = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (5.2)$$

5.2.4 Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó este tipo de caracterización para estimar el tamaño de partículas en los catalizadores, mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 5.3), identificar las estructuras cristalinas e identificar la formación de intermetálicos como se muestra en bibliografía (sección 2.3).

$$\beta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (5.3)$$

Donde d_v es el diámetro del cristal ponderado por volumen, λ es la longitud de onda de la radiación (para la fuente más común, la radiación $\text{CuK}\alpha$, el valor medio de λ es 0.15418 nm), β es el ancho de un pico particular a la mitad de su altura debido al tamaño del cristal, K es una constante de valor 0.94, y θ es el ángulo del pico de difracción.

5.2.5 Reducción térmica programada (TPR)

Por medio de la exposición de la muestra a un flujo de hidrógeno, utilizando una rampa de calentamiento continuo, se cuantifican los cambios en la composición de la corriente gaseosa que se pone en contacto con la muestra en análisis por la acción del detector de conductividad térmica (TCD). A partir de esta caracterización es posible estimar estados de oxidación en las fases metálicas expuestas, la reducibilidad de la superficie y, junto con análisis como XRD o FTIR con adsorción de CO, complementar la demostración de formación de *clusters* bimetálicos.

Los ensayos TPR se llevaron a cabo en el Laboratorio CARBOCAT de la Universidad de Concepción en un equipo Quantachrome ChemBET acoplado a un espectrómetro de masa Nicolet iS10. El procedimiento experimental aplicado en este trabajo fue el siguiente: En un reactor de cuarzo se introdujo aproximadamente 50 mg de muestra, para luego realizar una limpieza a con flujo de 30 mL min^{-1} de Ar, con velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 150°C, para luego realizar el análisis con 10% H_2/Ar con el mismo flujo y rampa de calentamiento hasta 500°C. Con los datos recolectados se elaboran gráficas de consumo de H_2 normalizado por g de catalizador, unidades arbitrarias por gramo (u.a. g^{-1}), en función de la temperatura.

5.2.6 FTIR – Adsorción de CO

Se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) in situ para demostrar la formación de clusters bimetálicos en la superficie de catalizadores bimetálicos luego de la quimisorción de CO. Otto *et al.*⁶⁶ informaron de una metodología similar. Se utilizó una celda-reactor infrarroja (In Situ Research & Instruments) instalada en un espectrómetro Nicolet iS10 ubicado en el laboratorio CARBOCAT. El análisis se realizó en un rango de números de onda de 3500–1500 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 50 barridos por espectro. La muestra de catalizador se coloca en una celda de reactor provista de conexiones de entrada y salida de flujo de gas, termopares conectados a un controlador de temperatura y un sistema de refrigeración de agua.

La Figura 5.1 muestra gráficamente el procedimiento explicado en detalle a continuación. En todos los casos, se realizó un pretratamiento de reducción in situ calentando la muestra desde la temperatura ambiente hasta 300°C (5°C/min), en un flujo de H₂ (50 mL/min) y manteniéndola en esas condiciones durante 2 horas. A continuación, las muestras se enfriaron en un flujo de helio y se recogieron los espectros de fondo a 20°C. El espectro 1 IR del CO adsorbido se recogió después de hacer fluir CO/He (60 mL/min, 1 vol.% de CO) durante 40 min, a 20°C. A continuación, las muestras se calentaron hasta 80°C (5°C/min), se mantuvieron a esa temperatura durante 30 min y, finalmente, se enfriaron hasta la temperatura inicial, todo ello bajo el mismo y continuo flujo de CO/He. En este punto, se registró el espectro 2 del CO adsorbido en la muestra. Las señales detectadas fueron asignadas a CO adsorbido en las fases monometálicas y/o bimetálicas presentes en la superficie del catalizador, donde las diferencias en la naturaleza de las fases metálicas serán reflejadas en diferentes posiciones e intensidades de la señal de CO adsorbido.

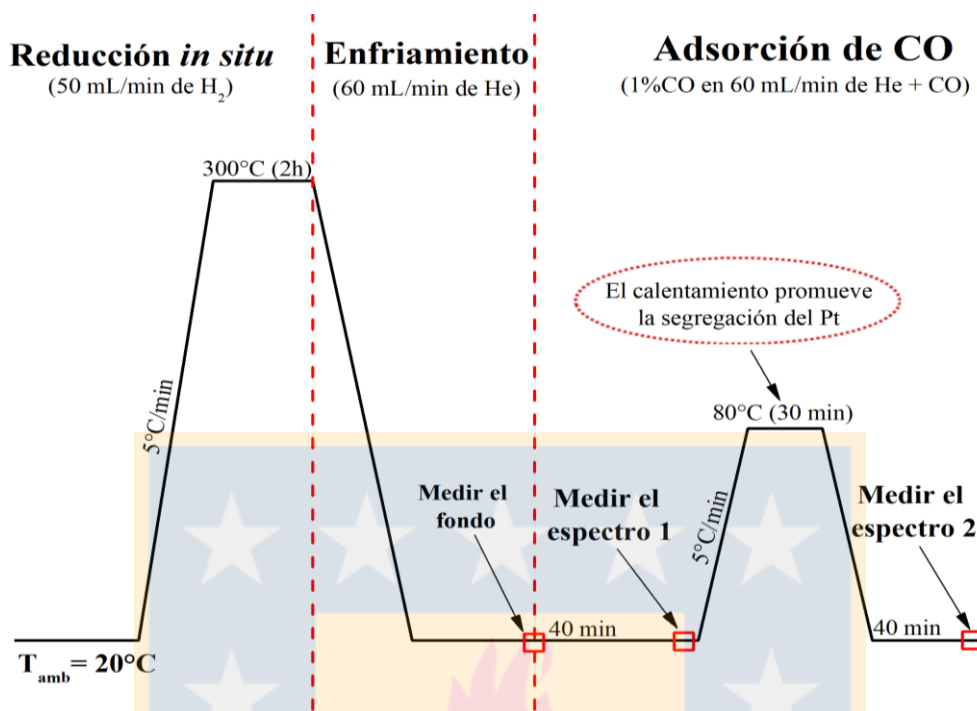


Figura 5.1. Esquema del estudio FTIR *in situ* con la adsorción de CO.

5.2.7 Espectrografía de rayos X (XPS)

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó para las muestras reducidas, con un espectrómetro de sonda SIS-X (SSX-100/206) equipado con una fuente de rayos X de Al K α microfocalizada monocromática ubicado en el laboratorio Molecules, Solids and Reactivity (Bélgica). Todos los catalizadores se desgasificaron durante la noche en vacío (10^{-5} Torr) y luego se colocaron en la cámara de análisis con una presión residual de alrededor de 10^{-7} Torr. Se utilizó un cañón de inundación de electrones para normalizar los efectos de la carga, ajustándolo a 8 eV y colocando las muestras bajo una rejilla de Ni de malla fina. La energía de paso fue de 150 eV con un paso de 0.1 eV. La escala de energía de enlace del espectrómetro se calibró con respecto al pico Au 4f_{7/2} del oro, fijado en 83.98 eV, y las energías de enlace de O 1s, N 1s, Si 2p, Cl 2p, K 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2} y Pt 4f_{7/2} se referenciaron al componente C-(C,H) de la banda de C 1s, fijado en 284.8 eV. Las áreas relativas de los picos correspondientes se normalizaron con factores de sensibilidad basados en las secciones transversales de Scofield con el fin de obtener concentraciones atómicas superficiales. La deconvolución de los picos se realizó utilizando el programa CasaXPS (Casa Software Ltd., Reino Unido), con una función de producto gaussiana/lorentziana (85/15) y una línea de base no lineal de tipo sigmoide de Shirley.

5.3 Ensayos catalíticos

5.3.1 Reactor de lecho fijo acoplado a GC con FID-TCD

Se utilizó un reactor tubular metálico en el cual se ingresará alrededor de 50–100 mg de catalizador empacado con lana de cuarzo. Este fue ubicado de manera uniforme al interior de un horno calefactor controlado y acoplado con termocupla. El AF fue ingresado al sistema en estado gaseoso mediante una corriente de He que pasa por un saturador que contiene el ácido fórmico a 25°C, controlado con un baño termostatzado. Todas las líneas se encontraron calefaccionadas (Figura 5.2), para evitar la condensación del AF. Además, el sistema permitió realizar la reducción *in-situ* de los catalizadores.

Por medio del cromatógrafo de gases Perkin-Elmer equipado con una columna Porapak Q, detector de llama ionizante (FID) precedido por un metanizador y TCD, fue posible cuantificar la concentración de los productos y reactantes sin reaccionar, de esta forma obtener selectividades, conversiones y velocidades de reacción. El programa de calentamiento del GC utilizado para la detección de los gases de interés consistió en mantener 35°C por 5 minutos, luego calentar hasta 250°C con rampa de 20°C /min y mantener por 4 minutos a esa temperatura. El GC utiliza como carrier un flujo de 30mL/min de He. La actividad catalítica y selectividad fue medida a partir de las señales de CO, CO₂ y HCOOH que aparecen aproximadamente en los minutos 0.5, 1.4 y 12.1, respectivamente.

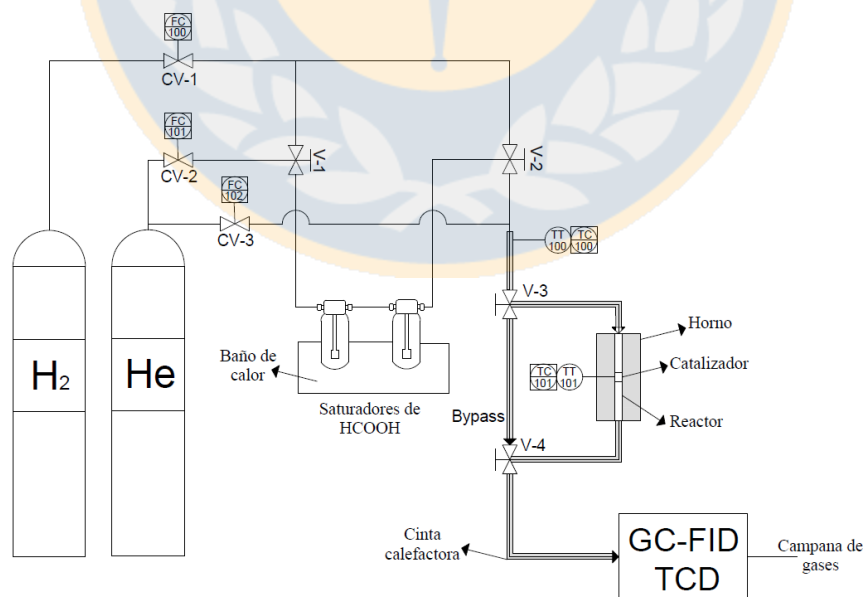


Figura 5.2. Esquema del sistema de reacción.

5.3.2 Actividad catalítica

La actividad catalítica se refiere a el número de ciclos catalíticos completados por unidad de tiempo, lo que se puede cuantificar por medio de la *turnover frequency* (TOF), que representa el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por segundo⁵⁶. Esto se ve expresado por la siguiente relación:

$$\text{TOF} = \frac{-r_A \text{ MM}}{D \Phi} = \frac{N_{AV}}{S} \frac{dN}{dt} \quad 2.1$$

D corresponde a la dispersión del catalizador o fracción de átomos metálicos accesibles en la superficie, Φ es la fracción másica de metal en el catalizador, MM es la masa molar del metal, $-r_A$ es la velocidad de consumo del reactivo convertido por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador. La TOF también se puede expresar en términos del número de Avogadro (N_{AV}), el número de sitios activos expuestos (S), y el número de moles (convertidos o generados) por unidad de tiempo $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ ⁶⁹.

5.3.3 Selectividad

Cuando se producen reacciones múltiples, la selectividad permite cuantificar la fracción de reactivo consumido que se convierte en un producto en particular. Para la descomposición del ácido fórmico interesa evaluar la competencia entre la ruta de deshidrogenación para formar $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, los productos deseados, y la producción de $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. La selectividad fraccional indicará en términos de los flujos de salida la relación entre productos, esta se expresa por⁶⁰:

$$S_{D \text{ o } U} = \frac{F_{D \text{ o } U}}{F_R} \quad 2.2$$

Donde el numerador indica el flujo molar que se obtiene a la salida F_D para la reacción deseada, mientras que F_U para la indeseada. El denominador muestra el flujo molar total del ácido fórmico que reaccionó.

6. Resultados y discusión

6.1 Catalizadores soportados

6.1.1 Formación de *clusters* bimetalícos

6.1.1.1 Propiedades físicas y caracterización de catalizadores

La Tabla 6.1 resume las propiedades estructurales de todos los catalizadores soportados, sobre SiO₂ y SiO₂-NH₂, con un contenido total de 5% m/m de metal. Se midieron áreas específicas BET similares para los catalizadores monometalícos y bimetalícos soportados sobre sílice no modificada. El área específica disminuye con la funcionalización del soporte, en aproximadamente un 13% para los catalizadores monometalícos y 30–35% para los bimetalícos (Tabla 6.1). Esto sugiere una efectiva formación de grupos amino en la superficie de la sílice y que para los catalizadores monometalícos, un mayor porcentaje de estos grupos amino quedaría libre y expuesto en la superficie, luego de la incorporación del metal por impregnación, para finalmente ser eliminados durante el tratamiento de calcinación^{70,71}. De todas formas, los procesos de funcionalización del soporte e impregnación con el metal no afectan significativamente las propiedades físicas del SiO₂ mesoporoso, ya que se observó una isoterma de tipo IV con la histéresis característica para los catalizadores con este tamaño de poro (Anexo A: Figuras de caracterización).

Tabla 6.1. Resumen de los análisis de isothermas de adsorción/desorción de N₂, TEM y XRD.

Catalizador	Caracterización TEM			XRD	Análisis BET	
	d _{Pn} ^a (nm)	D (%)	d _{Pv} ^b (nm)	d _P ^c (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)
Pt/SiO ₂	6.8 ± 3.6	17	12.1	4.1	199	14.5
Pt/SiO ₂ -NH ₂	2.7 ± 1.1	41	4.8	5.9	173	11.9
CuPt/SiO ₂	4.9 ± 3.5	22	9.3	5.7	198	14.2
CuPt/SiO ₂ -NH ₂	3.0 ± 1.7	36	7.0	7.7	141	12.4
Cu ₃ Pt/SiO ₂	5.1 ± 2.7	21	11.2	9.1	218	14.3
Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂	3.1 ± 1.5	35	5.6	3.6	140	12.9
Cu/SiO ₂	2.3 ± 1.1	42	-	-	-	-
Cu/SiO ₂ -NH ₂	2.8 ± 1.9	37	-	-	-	-

^a Calculado por el típico promedio de partículas.

^b Calculado con el promedio del diámetro volumétrico.

^c Calculado usando la ecuación de Scherrer.

Los catalizadores fueron analizados mediante TGA con atmósfera oxidante (aire) para medir las pérdidas de masa de los catalizadores sintetizados en el proceso de calcinación, a distintas temperaturas, y de esta manera observar la diferencia entre SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (Figura 6.1). Para ambos soportes y bimetálicos, se observan pequeños aumentos y pérdidas de masa antes de los 100°C atribuidos al agua que se adsorbió y luego se libera a esta temperatura. Los catalizadores bimetálicos sobre soporte modificado presentan una disminución continua y significativa de su masa, desde los 200°C hasta los 400°C , que se atribuye a la pérdida de grupos NH_2 en la superficie y del precursor restante⁵⁵. Para los soportes no funcionalizados, la pérdida de masa en este rango de temperaturas es menor y corresponde principalmente a la eliminación de precursor. Particularmente, el catalizador $\text{Cu}_3\text{Pt/SiO}_2$ presentó una disminución más importante hasta los 400°C , a diferencia del resto de los bimetálicos, lo que puede ser atribuido a mayor cantidad de cobre que no se enlazó a platino⁷². A su vez, este catalizador presentó la mayor área superficial, apuntando a una menor carga de metal en su superficie. Luego de los 400°C , todos los catalizadores muestran la misma pendiente de degradación de la sílice y los grupos hidroxilos, hasta los 750°C . Estos resultados confirman la correcta funcionalización del soporte con grupos aminos, en concordancia con los resultados de adsorción/desorción de N_2 , que revelaron una disminución del área específica producto de la adición de los grupos amino en la superficie del soporte.

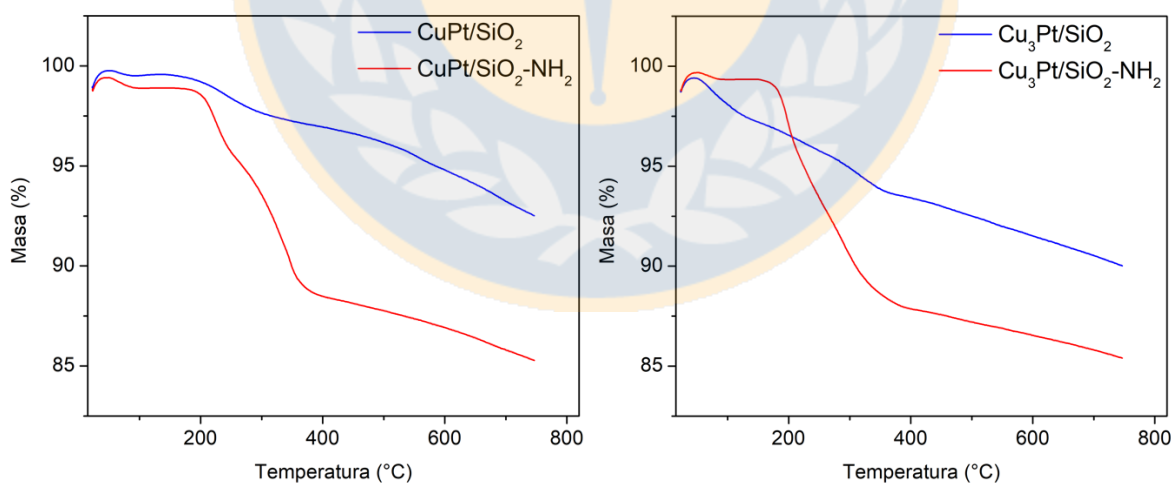


Figura 6.1. Análisis TGA de catalizadores Cu-Pt.

Los tamaños medios de las NPs metálicas, estimados a partir de los análisis TEM y XRD, también se muestran en la Tabla 6.1, revelando diferencias significativas tanto entre los

diámetros medios de los catalizadores estimados por la misma técnica, como entre el tamaño de NPs de cada muestra determinado por ambas técnicas. Se espera que el análisis TEM ofrezca una estimación más fiable de los tamaños medios, cuando hay partículas metálicas muy pequeñas en la muestra. Estas partículas, al no presentar una disposición regular de sus átomos, no producen patrones de difracción y, por lo tanto, no son detectadas por el análisis de difracción de rayos X. Por esta razón, el análisis XRD puede presentar diferencias en el promedio de las partículas metálicas de las muestras analizadas⁷³, como se muestra en la Tabla 1 especialmente en el caso de las muestras que contienen nanopartículas muy pequeñas (tamaño medio TEM < 3 nm), donde los tamaños medios calculados con la ecuación de Scherrer son aproximadamente 2.5 veces los valores correspondientes obtenidos por TEM. Debido a esto, los d_p calculados a partir del análisis TEM, fueron considerados para calcular las TOF de ácido fórmico.

Los patrones de XRD para los catalizadores de Cu-Pt se muestran en la Figura 6.2. Las principales líneas de difracción para las especies monometálicas de Cu y Pt se muestran en la Figura 6.2.a. Se observan picos correspondientes al platino metálico (ICSD-98-004-1525) en todos los catalizadores, excepto en el caso de $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ donde pequeñas señales aparecen en torno a los $40\text{--}41^\circ$, que podrían ser atribuidas a PtO o a fases bimetálicas Cu-Pt. Además, los pequeños picos a 50 y 74° coinciden con las líneas de difracción de los planos (200) y (220) de Cu monometálico, respectivamente. Sin embargo, estas señales se pueden atribuir más bien a lana de cuarzo (a 50°) y óxidos de Pt (a 74°), que presentan líneas de difracción en los mismos ángulos, considerando que estos picos también se observan para el catalizador de Pt monometálico (sin contenido de Cu). Los catalizadores bimetálicos sobre SiO_2 con grupos amino producen señales XRD más pequeñas que sobre SiO_2 , es decir, sobre el soporte funcionalizado se forman cristales de menor tamaño, lo cual es consistente con los resultados de TEM que muestran una tendencia similar. Un patrón particularmente intenso se obtuvo para el catalizador $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2$, que corresponde principalmente a platino monometálico. La fase Cu_3Pt no se detecta en este catalizador, ni tampoco sobre el soporte funcionalizado. El tamaño medio de partícula más alto estimado por XRD fue de 9.1 nm, para el catalizador $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2$, que es aproximadamente el tamaño de algunas partículas grandes detectadas por TEM en esta muestra (8–20 nm). La Figura 6.2.b. muestra un zoom en la región reportada para las fases intermetálicas CuPt y Cu_3Pt ⁶⁰⁻⁶², sin embargo, estas fases

no se detectan en ninguna de las muestras analizadas. Entre 39° y 41° aparecen tres líneas de difracción muy juntas, correspondientes a Pt monometálico, Pt oxidado y la fase CuPt_7 enriquecida en Pt. El pico en torno a 40.3° se observa para todas las muestras y podría indicar la formación de la fase CuPt_7 . Sin embargo, como también este pico aparece para los monometálicos de Pt, probablemente corresponde a la línea de difracción de Pt oxidado reportada a 40° .

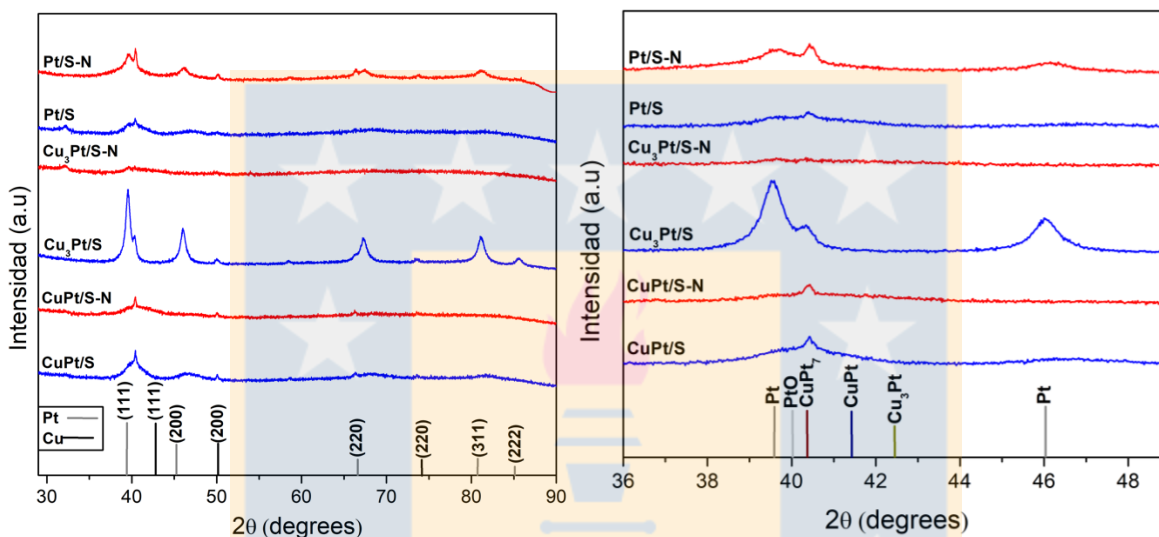


Figura 6.2. Patrones XRD de los catalizadores reducidos a) Líneas de difracción principales para Pt y Cu metálico y b) zoom en la región de las señales bimetalicas Cu-Pt.

La Figura 6.3 muestra una visión general de la distribución y el tamaño de las NPs bimetalicas en ambos soportes adquirida a partir del análisis TEM. Las imágenes de TEM de todos los demás catalizadores se incluyen en el Anexo A: Figuras de caracterización. En todas las muestras, la distribución de tamaños de partículas es asimétrica, con la mayor parte de las partículas agrupadas en el rango de tamaños más pequeños, y los histogramas se ajustan a una curva cercana a la de Gauss. Los tamaños de las partículas de metal sobre SiO_2 con grupos amino están en el rango de 0 a 12 nm, mientras que sobre el soporte no funcionalizado, la distribución de tamaños es más amplia, incluyendo partículas de 20 nm, en correspondencia con los resultados XRD. La funcionalización con grupos amino no sólo resulta en una mayor dispersión (menor tamaño medio de partícula), sino también en una distribución de tamaños más estrecha (menor desviación estándar). Este efecto se observa tanto para los bimetalicos, como para el platino monometálico, pero no para el Cu monometálico ya que no presenta diferencias significativas entre ambos soportes (Tabla 6.1).

Vale la pena destacar que los catalizadores bimetálicos con mayor contenido de Pt presentan una mayor frecuencia de partículas grandes. Por ejemplo, las partículas de tamaño superior a 8 nm son más numerosas en CuPt/SiO₂ que en Cu₃Pt/SiO₂, lo cual se contradice con el análisis XRD (Figura 6.2) que estima un mayor tamaño de partícula para Cu₃Pt/SiO₂. Esto indicaría que las partículas grandes detectadas por TEM en CuPt/SiO₂ contienen metales amorfos y/o partículas policristalinas⁶⁰. Las dispersiones de los catalizadores, obtenidas mediante análisis TEM, son similares entre los catalizadores con soporte funcionalizado, lo que permite eliminar esta variable del análisis comparativo de la actividad de los catalizadores, considerando la sensibilidad estructural reportada para la reacción de descomposición de AF^{17,23,24,34}.

Técnicas como TEM de alta resolución^{65,74,75} o la fluorescencia de rayos X⁷⁶ suelen utilizarse para medir parámetros de red y demostrar la formación de fases intermetálicas. Sin embargo, técnicas más accesibles, como XRD^{60,61}, TPR-H₂^{63,77}, XPS⁶⁵ y FTIR con adsorción de CO^{42,66}, también pueden ser utilizadas para aportar evidencia de la formación de clusters bimetálicos, en este caso, de Cu-Pt. El análisis XRD se utilizó para observar las líneas de difracción características de las estructuras cristalinas de Cu-Pt (Figura 6.2.b). Se ha reportado que la presencia de clusters bimetálicos se evidencia por un desplazamiento de la señal de Pt (111) hacia ángulos 2θ superiores, con respecto al estándar. Este desplazamiento se observó en los patrones de los catalizadores de CuPt, pero el pico queda en una posición donde coincide con la señal de óxido de platino, que también está presente en los monometálicos de Pt. En cuanto a los catalizadores de Cu₃Pt, el soportado en SiO₂-NH₂ no es lo suficientemente cristalino para generar un patrón de difracción bien definido, mientras que Cu₃Pt/SiO₂ mostró señales particularmente intensas, mayormente atribuidas a cristales grandes y aislados de platino monometálico que resultaron del proceso de síntesis, y también se observan por TEM. Aunque la formación de clusters Cu-Pt no puede ser confirmada por XRD, ni tampoco se detectaron las fases cristalinas bimetálicas esperadas (CuPt o Cu₃Pt), no se descarta la presencia de partículas bimetálicas más pequeñas, de baja cristalinidad, que simplemente no producen patrones de difracción necesarios para su detección y análisis.

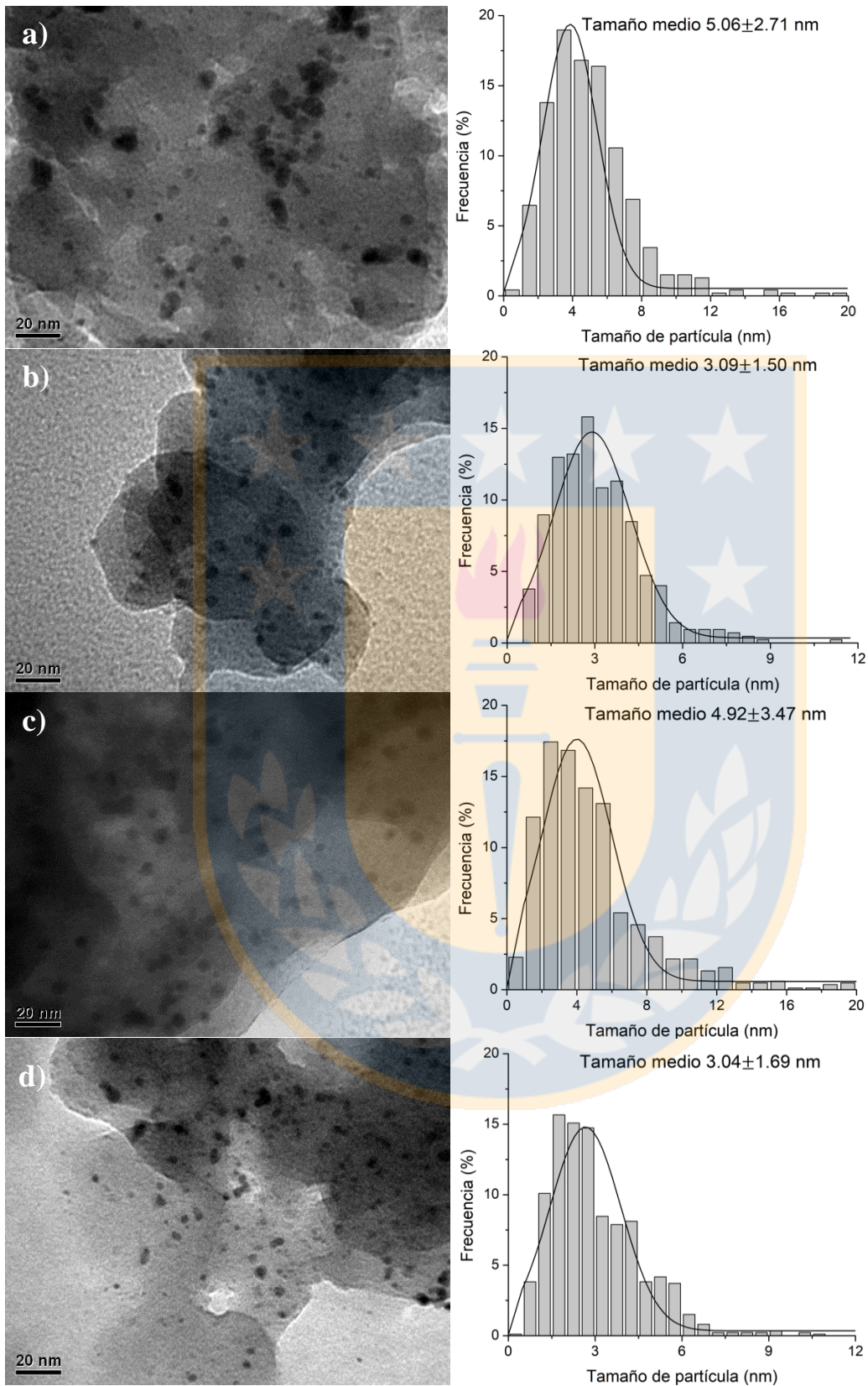


Figura 6.3. Imágenes TEM y distribución de tamaños de NPs obtenidas para más de 100 partículas analizadas: a) Cu₃Pt/SiO₂, b) Cu₃Pt/SiO₂-NH₂, c) CuPt/SiO₂, d) CuPt/SiO₂-NH₂.

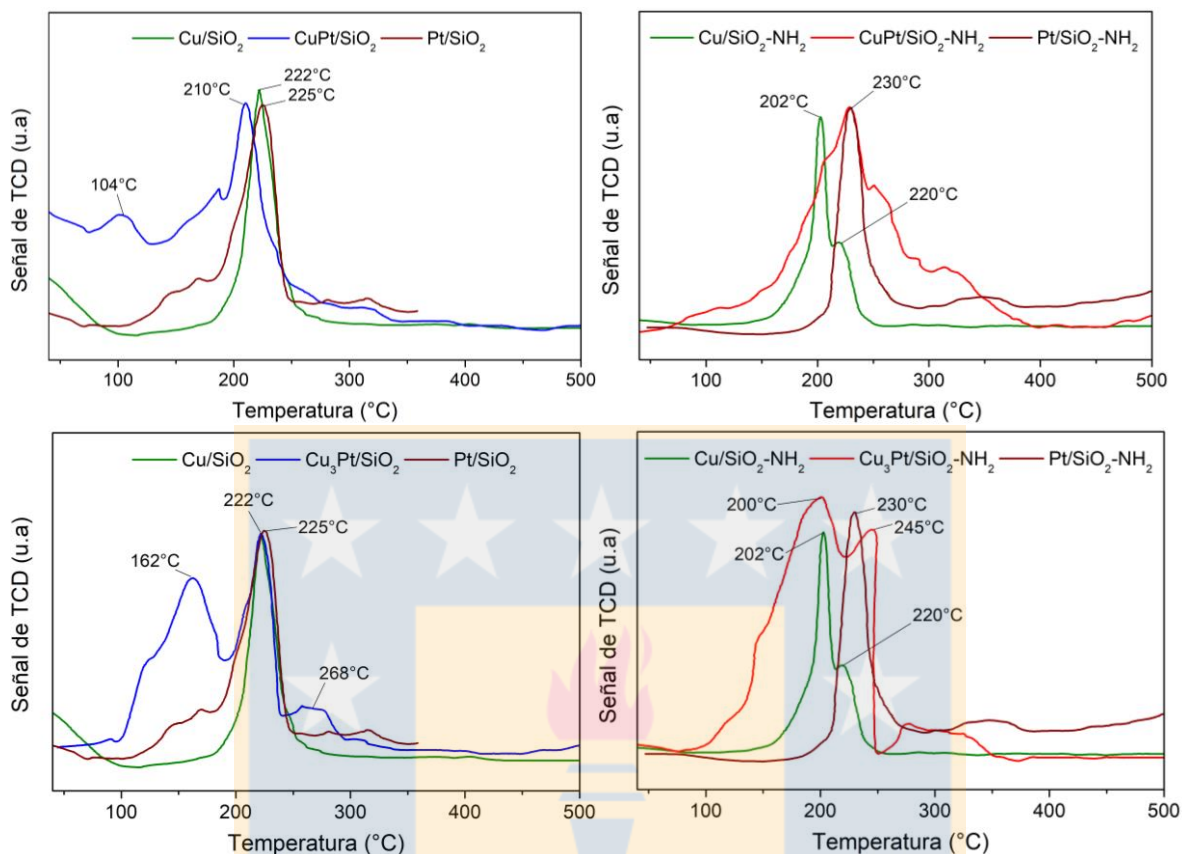


Figura 6.4. Resultados TPR de los catalizadores Cu, Pt y Cu-Pt.

Los análisis de TPR- H_2 acoplado a espectrómetro de masa fueron utilizados para estudiar la reducibilidad de los catalizadores mono y bimetalicos, para de esta manera observar cambios producto de posibles interacciones Cu-Pt que se generen (Figura 6.4). Para el catalizador $CuPt/SiO_2-NH_2$, se observa un pico principal a los $230^\circ C$, el cual coincide con la señal de reducción reportada para partículas pequeñas de óxido de platino a Pt^0 ⁷⁸ y para partículas de CuO bien dispersas a Cu^0 ⁷⁷. El consumo de hidrógeno a temperaturas bajo los $200^\circ C$ para el bimetalico no descarta la formación de una fase intermetálica⁶³ o bimetalica. Esto último se replica para el Cu_3Pt/SiO_2-NH_2 con mayor intensidad, lo que puede estar relacionado con señales captadas por el TCD de especies con nitratos que el precursor de cobre contiene y que pudieron quedar sin calcinar, más que con la reducción de especies en superficie. La señal luego de los $270^\circ C$, para los catalizadores ya mencionados, se asoció principalmente a la descomposición de los grupos amino del soporte, de acuerdo a lo observado por MS. Por su parte, el $CuPt/SiO_2$ mostró de mejor manera el cambio a temperaturas menores por la reducción de clusters bimetalicos, en el cual ambos metales se encuentran en contacto, no

necesariamente formando fases intermetálicas, y donde el aumento de la cantidad de platino promovería la reducción de los óxidos de cobre, como se observó con el pico a 104°C⁷⁷. Por último, el perfil del Cu₃Pt/SiO₂ se puede descomponer en 3 picos, el principal a 222°C y otros dos a 162 y 268°C, donde el pico a menor temperatura podría deberse a la reducción de partículas bimetálicas o fases intermetálicas, el intermedio a partículas monometálicas de cobre y platino por separado, mientras que el pico a mayor temperatura se atribuye a óxidos de cobre de tipo *bulk*⁶³. Es importante señalar que todos los picos analizados concuerdan con el consumo de hidrógeno detectado en el espectrómetro de masa.

La composición y el estado químico de aproximadamente veinte capas atómicas de la superficie más externa de los catalizadores se analizó mediante XPS. La

Tabla 6.2 muestra las energías de enlace (B.E) de los electrones de Pt 4f_{7/2} y Cu 2p_{3/2} junto

Catalizadores	Energía de enlace (eV)					Concentración atómica (%)		Razón Cu/Pt
	Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}				Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}	
	Pt	CuO sat.	CuO	Cu, Cu ₂ O	Cu-Pt			
Pt/SiO ₂	71.0	–	–	–	–	0.07	–	-
Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	–	–	–	–	0.17	–	-
CuPt/SiO ₂	71.0	941.3	934.2	–	931.7	0.06	0.11	1.8
CuPt/SiO ₂ -NH ₂	70.9	942.1	934.9	–	931.7	0.23	0.15	0.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂	70.8	941.7	934.8	–	932.1	0.05	0.17	3.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	942.6	934.5	–	931.6	0.10	0.23	2.4
Cu/SiO ₂	–	944.7	935.4	932.5	–	–	0.58	-
Cu/SiO ₂ -NH ₂	–	944.7	934.2	932.2	–	–	0.63	-

con las concentraciones atómicas superficiales, para todos los catalizadores. La descomposición de los picos XPS correspondientes a los catalizadores de cobre monometálico está disponible en el Anexo A: Figuras de caracterización .

Catalizadores	Energía de enlace (eV)					Concentración atómica (%)		Razón Cu/Pt
	Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}				Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}	
	Pt	CuO sat.	CuO	Cu, Cu ₂ O	Cu-Pt			
Pt/SiO ₂	71.0	–	–	–	–	0.07	–	-
Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	–	–	–	–	0.17	–	-
CuPt/SiO ₂	71.0	941.3	934.2	–	931.7	0.06	0.11	1.8
CuPt/SiO ₂ -NH ₂	70.9	942.1	934.9	–	931.7	0.23	0.15	0.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂	70.8	941.7	934.8	–	932.1	0.05	0.17	3.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	942.6	934.5	–	931.6	0.10	0.23	2.4
Cu/SiO ₂	–	944.7	935.4	932.5	–	–	0.58	-
Cu/SiO ₂ -NH ₂	–	944.7	934.2	932.2	–	–	0.63	-

Tabla 6.2. Datos XPS para los catalizadores Pt-, Cu- y Cu_xPt-.

En el caso de los catalizadores monometálicos de Cu, el espectro de alta resolución de Cu 2p que aparece en la región B.E de 930–960 eV puede deconvolucionar en varios componentes. En primer lugar, dos picos agudos a 932.4 eV y 952.4 eV, correspondientes al doblete Cu 2p_{3/2}-Cu 2p_{1/2} que pueden asignarse al Cu metálico, pero también a especies Cu⁺. Es bien sabido que el doblete Cu 2p es prácticamente idéntico para los estados de oxidación Cu⁰ y Cu⁺, por lo que no pueden distinguirse entre sí⁶⁵. Los otros componentes del espectro de Cu 2p se asignan a especies de Cu²⁺ e incluyen un doblete que aparece desplazado en unos 1.2 eV hacia un B.E más alto, con respecto al doblete antes mencionado, junto con una señal satélite característica a 945 eV y 963 eV (CuO sat.). La presencia de Cu oxidado en la superficie de los catalizadores era esperable, ya que no se realizó ninguna reducción *in situ* antes del análisis. En el caso de los catalizadores bimetalicos de Cu-Pt, el espectro de Cu 2p presenta algunas diferencias en la forma y posición de los picos. En particular, la componente Cu 2p_{3/2} asignada a Cu⁰ o Cu⁺ desaparece y aparece una nueva contribución, desplazada en 0.3–0.8 eV hacia una menor B.E., que podría asignarse a la interacción del Cu y el Pt formando clusters bimetalicos o posibles fases intermetálicas.

Otra región XPS que merece atención, especialmente cuando se trata de interacciones Cu-Pt, es la del espectro Pt 4f, a energías de enlace de 70–85 eV, que aparece solapando al espectro Cu 3p de baja intensidad. El espectro Pt 4f es un doblete de picos asimétricos, con una componente Pt 4f_{7/2} que se reporta a ~71 eV, para platino metálico *bulk*⁷⁹, y a menores energías de enlace, para Pt ligado con Cu⁶⁵. Khalakhan *et al.*⁶⁴ observaron la ampliación de la señal Pt 4f en su extremo a mayores B.E., en directa correlación con la contribución de la señal Cu 3p para Cu metálico, a 74.5-76 eV. La descomposición de los espectros Pt 4f se muestran en la Figura 6.5, donde se observa la contribución del Cu en todos los espectros de catalizadores bimetalicos, sobre SiO₂ puro y funcionalizado. Curiosamente, el pico de Pt 4f_{7/2} aparece casi en la misma posición, a 70.8–71 eV, tanto para el Pt monometálico como para los catalizadores bimetalicos. Como se esperaba, los catalizadores de Cu₃Pt mostraron picos de Cu 3p de mayor intensidad que los de CuPt, sobre ambos soportes, indicando que la concentración de Cu en superficie es proporcional a su contenido bulk. La forma de la señal Pt 4f para los catalizadores sobre sílice no modificada sugiere una configuración del tipo CuO/Pt en superficie, pero esta opción queda descartada por la ausencia de desplazamiento

de la señal de platino que se reporta para este caso⁶⁴. En realidad, la deconvolución e interpretación de los espectros Pt 4f obtenidos se vuelve muy complicado, no sólo por el solapamiento de los espectros Cu 3p y Pt 4f, sino también por el bajo distanciamiento entre las componentes de los dobletes implicados, la forma asimétrica del doblete Pt 4f para platino metálico, la presencia de Cu y Pt en diferentes estados de oxidación y la esperada formación de enlaces Cu-Pt. Además, según los factores de sensibilidad relativa, la intensidad del pico de Cu 3p es unas 7 veces menor que la del pico de Pt 4f, lo que hace más difícil el análisis de los espectros de catalizadores bimetalicos que tienen un contenido total de metal de sólo 5 %/m y una razón atómica *bulk* Cu/Pt menor o igual a 3. De hecho, a pesar de que los catalizadores analizados podrían contener aleaciones de Cu-Pt y/o especies de Pt oxidadas, como PtO (74.0 eV) o PtO₂ (74.9 eV), el solapamiento de las señales y los otros factores mencionados anteriormente hacen imposible distinguir la contribución del Cu 3p de la contribución de los diferentes estados de oxidación del Pt. Se necesitan análisis complementarios para comprender mejor la composición superficial de los catalizadores.

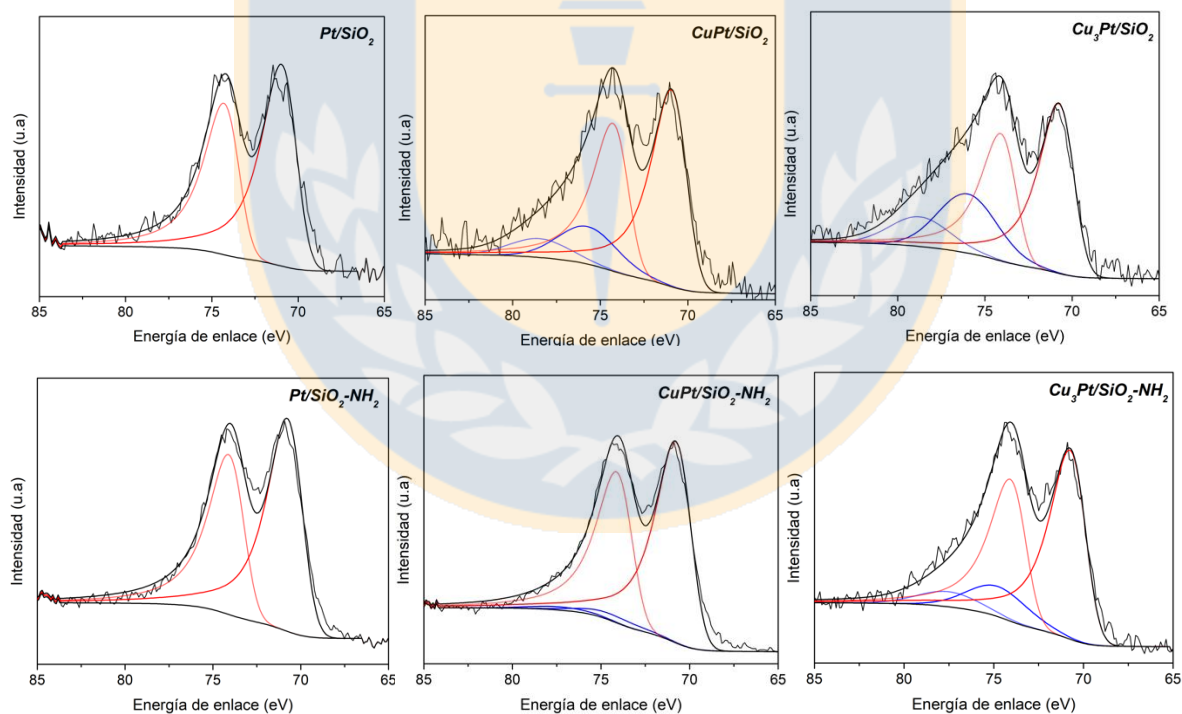


Figura 6.5. XPS Cu 3p (—) y Pt 4f (—) para los catalizadores bimetalicos Cu-Pt y los monometalicos de Pt.

Las concentraciones atómicas totales de cobre y platino en la superficie se estimaron a partir de los picos de Cu 2p_{3/2} y Pt 4f_{7/2}, respectivamente. Dado que no hay suficiente información para una deconvolución y análisis adecuados del pico de Pt 4f, sólo se consideró el

componente de Pt 4f_{7/2} para la cuantificación, es decir, descartando cualquier contenido de óxidos de Pt en la superficie. Los resultados muestran que los catalizadores sobre sílice pura tienen una menor concentración de Cu y Pt en la superficie, en comparación a la SiO₂ funcionalizada (

Tabla 6.2). Además, las razones atómicas Cu/Pt en la superficie presentaron diferencias con

Catalizadores	Energía de enlace (eV)					Concentración atómica (%)		Razón Cu/Pt
	Pt 4f _{7/2}		Cu 2p _{3/2}			Pt 4f _{7/2}	Cu 2p _{3/2}	
	Pt	CuO sat.	CuO	Cu, Cu ₂ O	Cu-Pt			
Pt/SiO ₂	71.0	–	–	–	–	0.07	–	–
Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	–	–	–	–	0.17	–	–
CuPt/SiO ₂	71.0	941.3	934.2	–	931.7	0.06	0.11	1.8
CuPt/SiO ₂ -NH ₂	70.9	942.1	934.9	–	931.7	0.23	0.15	0.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂	70.8	941.7	934.8	–	932.1	0.05	0.17	3.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂	70.8	942.6	934.5	–	931.6	0.10	0.23	2.4
Cu/SiO ₂	–	944.7	935.4	932.5	–	–	0.58	–
Cu/SiO ₂ -NH ₂	–	944.7	934.2	932.2	–	–	0.63	–

respecto a las razones teóricas de la fase esperada en cada caso (1 para CuPt y 3 para Cu₃Pt), estando por sobre el valor teórico en catalizadores con SiO₂ pura, y bajo el valor teórico para el soporte modificado. A partir de esto, se observa una clara diferencia entre el anclaje del Pt para los diferentes soportes y, junto con las concentraciones en superficie, confirma un efecto positivo del anclaje de los metales por grupos aminos en todos los catalizadores. También se observaron trazas de los precursores como K, Cl y N procedentes de la funcionalización.

En la Figura 6.6 se muestran los espectros infrarrojos del CO adsorbido sobre Cu y Pt monometálicos: un espectro inicial (líneas rojas) recolectado a 20°C, tras un tratamiento de reducción *in situ*, seguido de la exposición a flujo de CO/He a 20°C, y un espectro final (líneas negras) también recolectado a 20°C, pero después de un calentamiento a 80°C, bajo flujo continuo de CO/He. La mayor intensidad de los espectros de catalizadores sobre sílice funcionalizada (líneas sólidas), respecto de los espectros para sílice pura (líneas punteadas), confirma que los metales están más dispersos en superficies modificadas con grupos amino.

Los espectros de Cu monometálico, sobre ambos soportes, muestran la banda a 2122 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción lineal de CO-Cu⁰⁸⁰. Es importante mencionar que la frecuencia de vibración de este enlace coincide con la del CO gaseoso (2100–2150 cm⁻¹)⁸¹, por lo que la banda asociada a CO(g) se eliminó de todos los espectros de catalizadores, sustrayendo el espectro obtenido para el soporte puro, bajo las mismas condiciones. Tras el

calentamiento bajo CO, no se observan cambios significativos en la banda de adsorción de CO, lo cual es consistente con la literatura para la adsorción lineal de CO sobre especies de cobre metálico^{82,83}.

Para los catalizadores de Pt monometálico, se distinguen dos bandas de adsorción de CO: un pico principal, atribuido a sitios de terraza en disposición cerrada como Pt (1 1 1)⁸⁴, y un hombro a menor longitud de onda, reportado para sitios de terraza en una disposición menos densa como Pt (1 0 0) o sitios de escalón (abiertos). Ambas bandas presentan similar intensidad para Pt/SiO₂-NH₂, mientras que sobre sílice pura se detectan predominantemente sitios empaquetados de Pt. Tras el calentamiento en CO no se observa desplazamiento ni cambios de intensidad del pico principal, mientras que el hombro aparece desplazado hacia una menor longitud de onda (de 2054 a 2042 cm⁻¹) y con menor intensidad, especialmente para el caso del soporte funcionalizado. Esto se atribuye a especies Pt-K⁺ en la superficie que se adsorben al CO⁸⁵ y que luego disminuyen por el calentamiento.

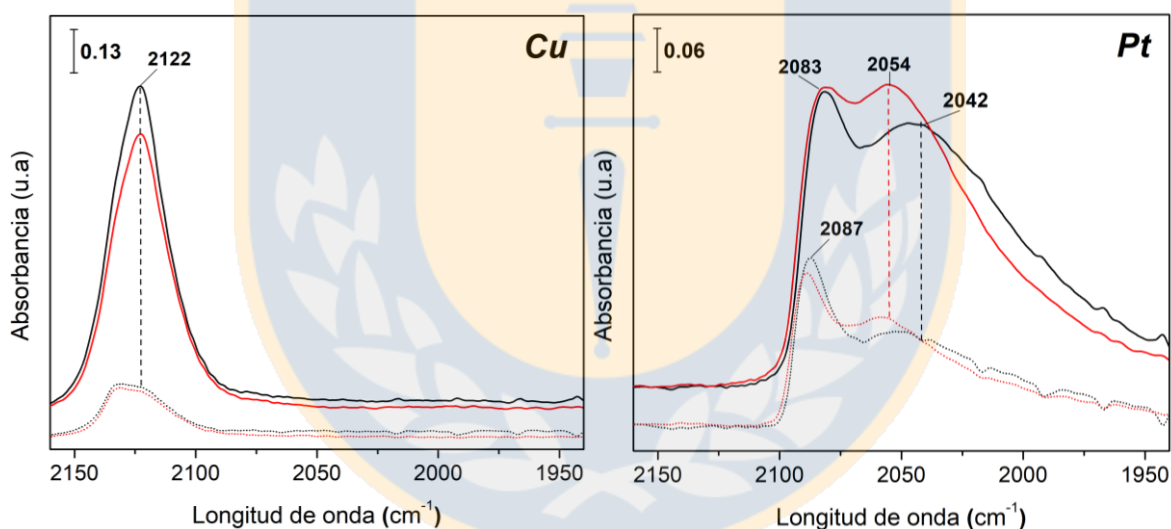


Figura 6.6. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción in situ (1 kPa CO, 99 kPa He) (—, ···) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (—, ···) en monometálicos de Cu y Pt soportados en sílice pura (···, ···) y sílice funcionalizada (—, —).

La Figura 6.7 muestra los resultados del mismo experimento, pero realizado con los catalizadores bimetalicos sobre SiO₂ pura (líneas punteadas) y funcionalizada (líneas sólidas). La señal de CO adsorbido en cobre no muestra desplazamientos significativos respecto de lo observado para los catalizadores de Cu monometálico. Para ambos bimetalicos, esta señal aparece en torno a 2111 cm⁻¹, independientemente del soporte o si el

espectro fue tomado antes o después del calentamiento a 80°C en flujo de CO/He. Sin embargo, la intensidad de la banda es mayor para el Cu₃Pt, en correspondencia con la razón atómica Cu/Pt.

Para todos los bimetalicos, las señales de CO adsorbido en Pt aparecen desplazadas a longitudes de onda levemente menores que en Pt monometálico, indicando que la interacción CO-Pt es más fuerte en presencia de cobre. Al igual que para los catalizadores de Pt monometálico, las dos bandas de adsorción se observan claramente para los bimetalicos con soporte modificado, mientras que para SiO₂ pura se observa predominantemente la banda asociada a sitios empaquetados de Pt. Estas diferencias podrían deberse al diferente tamaño medio de las NPs, así como a la acción del grupo amino en el anclaje de los metales⁸⁶. Tras el calentamiento en CO, la intensidad de las bandas de adsorción de CO en Pt aumenta, lo cual no ocurre para Pt monometálico y deja en evidencia el enriquecimiento de la superficie en platino. Es decir, la exposición al CO y el aumento de la temperatura causarían la segregación de estructuras bimetalicas Cu-Pt presentes en el catalizador y la migración del platino a la superficie, por su mayor afinidad con el CO. Esto es coherente con el mayor calor de adsorción de CO para Pt (100–200 kJ/mol⁸⁷), respecto de Cu (80–90 kJ/mol⁸⁸).

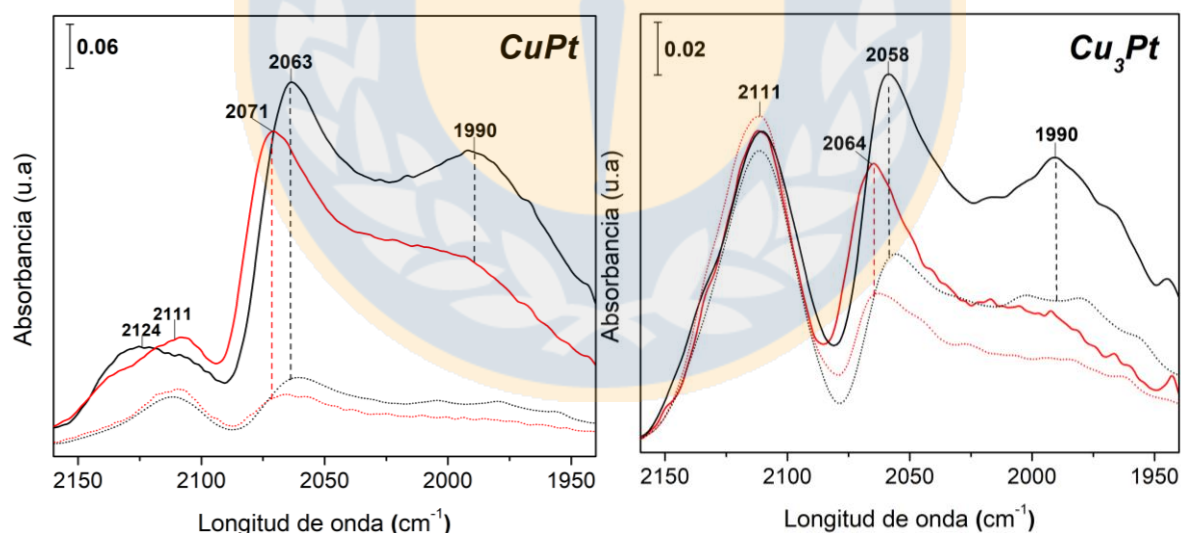


Figura 6.7. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción in situ (1 kPa CO, 99 kPa He) (—, ···) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (—, ···) en bimetalicos Cu-Pt soportados en sílice pura (···, ···) y sílice funcionalizada (—, —).

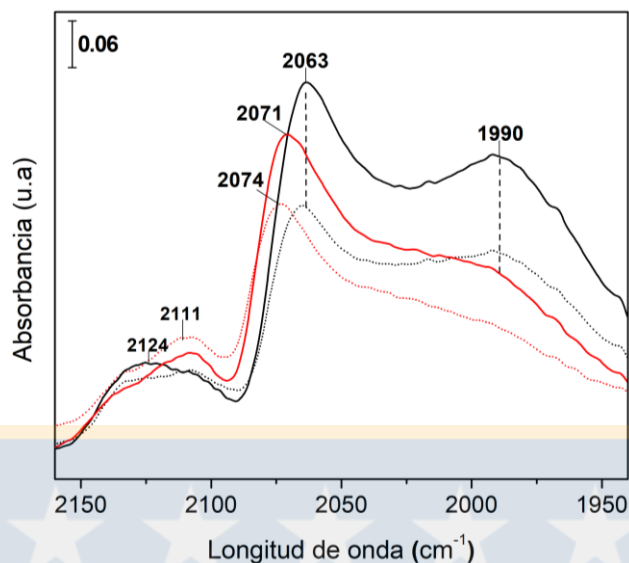


Figura 6.8. Espectro FTIR de la adsorción de CO a 20°C luego de reducción in situ (1 kPa CO, 99 kPa He) (—, ···) y a 20°C luego de calentamiento en CO a 80°C (1 kPa CO, 99 kPa) (—, ···) en la mezcla mecánica de proporción Cu/Pt de 1:1 (···, ···) y bimetalico CuPt/SiO₂-NH₂ (—, —).

La Figura 6.8 ilustra el efecto del calentamiento bajo CO/He para el catalizador bimetalico CuPt/SiO₂-NH₂ (líneas sólidas) y la mezcla mecánica de Cu/SiO₂-NH₂ + Pt/SiO₂-NH₂ (líneas punteadas). Este experimento se realizó para confirmar la formación de clusters bimetalicos Cu-Pt. Al igual que para Pt monometalico, el hombro de la señal de Pt (a 1990 cm⁻¹) se desplaza a números de onda más bajos después del calentamiento en CO, tanto para el catalizador bimetalico como para la mezcla mecánica. Esto indica una mayor interacción de las nanopartículas de platino con el CO, bajo una atmósfera básica como la generada por la modificación del soporte con grupos aminos, y no una movilidad intrapartícula de átomos de Cu o Pt en clusters bimetalicos. Por el contrario, la banda lineal del platino (2074 cm⁻¹ para el monometalico y 2071 cm⁻¹ para el CuPt/SiO₂-NH₂) mostró un aumento de la absorbancia para el Cu-Pt bimetalico, a diferencia de la mezcla mecánica que sólo reordena el platino en la superficie por la acción del CO. Por lo tanto, el aumento de la absorbancia del monóxido de carbono sobre el sitio de Pt (1 1 1), después de calentar las muestras a 80°C, demuestra la movilidad intrapartícula de Pt y, por tanto, la presencia de clusters bimetalicos Cu-Pt^{42,66}.

A partir de todas las caracterizaciones ya mencionadas, se concluye que los cuatro catalizadores bimetalicos efectivamente contienen clusters bimetalicos Cu-Pt en su matriz.

6.1.2 Actividad catalítica de NPs Cu-Pt

6.1.2.1 Influencia del soporte en la descomposición del ácido fórmico

Una alta dispersión y una composición metálica adecuada en la superficie de los catalizadores son fundamentales para obtener altas actividades y selectividades hacia la deshidrogenación de AF. Experimentos recientes sugieren que la modificación de SiO₂ con grupos amino no sólo mejora y permite controlar la adsorción del metal, sino que también estabiliza e inmoviliza las NPs formadas⁸⁹, ya que una de las principales preocupaciones en el uso de catalizadores es la sinterización o arrastre de la fase activa. En este trabajo, se utiliza la funcionalización de SiO₂ con grupos amino para promover la formación de clusters bimetalicos de Cu-Pt y su dispersión sobre la superficie del soporte, y así estudiar el efecto de estos factores en la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de ácido fórmico. No se reportan estudios previos que investiguen estos dos factores simultáneamente. La única investigación experimental reportada de catalizadores Cu-Pt para esta reacción se limita a catalizadores en base a cobre con *single-atoms* de platino⁷, pero los resultados fueron levemente superiores a los obtenidos por el Cu monometálico, donde la deshidrogenación del formiato (paso cinéticamente relevante) no ocurrió hasta los 400 K. Este estudio no considera el efecto del tamaño y composición de clusters bimetalicos, que de acuerdo a estudios teóricos DFT tendrían gran relevancia para la actividad y selectividad de hidrógeno, y por ello surge el interés de abordar estos aspectos en el presente estudio.

Tabla 6.3. Performance catalítica en la descomposición de AF a 150°C y 1.8 kPa HCOOH.

Catalizador	TOF _{AF} (min ⁻¹)	Selectividad (SH ₂)	Conversión de ácido fórmico (%)	Energía de activación aparente (kJ/mol)
Pt/SiO ₂	70.8	90.3	14.0	74.6
Pt/SiO ₂ -NH ₂	36.2 ^a	97.6 ^a	14.8 ^a	91.9 ^a
CuPt/SiO ₂	0.54	83.6	3.8	86.0
CuPt/SiO ₂ -NH ₂	0.67	86.7	7.9	83.6
Cu ₃ Pt/SiO ₂	0.20	45.9	1.4	102.4
Cu ₃ Pt/SiO ₂ -NH ₂	0.30	61.7	3.9	94.8
Cu/SiO ₂	0.12	86.7	3.3	97.9
Cu/SiO ₂ -NH ₂	0.11	91.5	1.6	75.5

^a Descomposición de ácido fórmico a 120°C y ~1.8 kPa HCOOH.

La Tabla 6.3 resume el desempeño de catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados sobre sílice pura y funcionalizada, durante la reacción de descomposición de AF, en un reactor diferencial. Los catalizadores de Pt resultaron ser los más activos y la actividad disminuyó drásticamente con la incorporación de Cu. La diferencia de actividades es tal, que

fue necesario estudiar los catalizadores a distintas masas y rangos de temperatura para mantener la condición de reactor diferencial. Conversiones de AF cercanas al 15% se alcanzaron para Pt/SiO₂, a 150°C y con 3 mg de catalizador, y para Pt/SiO₂-NH₂, a 120°C y con 2 mg de catalizador. Para el caso de los catalizadores de cobre y bimetalicos de Cu-Pt, a 150°C y utilizando una masa mucho mayor, de 53 mg, se alcanzaron conversiones apenas superiores a 1%, con un máximo de 8% para CuPt/SiO₂-NH₂. Los catalizadores monometalicos de cobre no presentan diferencias en cuanto a los valores de TOF, mientras que la selectividad es ligeramente superior en el soporte modificado. Además, Cu/SiO₂-NH₂ muestra una energía de activación aparente ($E_{app}=75.5$ kJ/mol) significativamente menor a la reportada por Iglesia et al. (98 kJ/mol)³⁴.

Entre los catalizadores bimetalicos, la mayor actividad y selectividad de H₂ se obtuvo para CuPt/SiO₂-NH₂. En general, los catalizadores de CuPt alcanzaron mayores selectividades hacia la deshidrogenación de ácido fórmico y actividades de más del doble que las de Cu₃Pt. De hecho, para la misma masa de catalizador, los valores de conversión de ácido fórmico y TOF para CuPt/SiO₂ son de aproximadamente 2.5 veces los obtenidos con Cu₃Pt/SiO₂. En comparación con el Pt monometalico, el pobre desempeño de los catalizadores Cu₃Pt es aún más evidente, contrario lo que se esperaba para este bimetalico, en base a los estudios DFT reportados en literatura²⁴. Mas aún, los valores TOF de los catalizadores de CuPt y Cu₃Pt resultan muy inferiores al promedio ponderado de las TOF de los monometalicos Cu y Pt, considerando las respectivas razones atómicas *bulk* Cu/Pt para la ponderación. A 150°C, por ejemplo, la TOF obtenida para CuPt/SiO₂ fue de 0.54 min⁻¹, que es apenas un 1.5% del promedio ponderado de las TOF de Pt/SiO₂ (70.8 min⁻¹) y Cu/SiO₂ (0.12 min⁻¹), considerando una razón 1:1 de estos catalizadores. Es decir, el contacto de Cu y Pt en las NPs bimetalicas tendría más bien un efecto antisinérgico en la actividad. Es importante mencionar, sin embargo, que pese a que estos catalizadores fueron preparados en las condiciones que propician la formación de las fases CuPt y Cu₃Pt, no se obtuvieron evidencias que comprueben la efectiva formación de estas fases intermetalicas, ni tampoco se comprobó que la razón atómica Cu/Pt en la superficie del catalizador es igual a la razón teórica esperada en cada caso, que fue la suposición utilizada para el cálculo de las TOF.

En cuanto al efecto de la funcionalización del soporte en la actividad catalítica, los resultados son positivos en todos los catalizadores que contienen platino. Los bimetálicos sobre $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ mostraron menor E_{app} , mayor actividad y selectividad de H_2 que sobre SiO_2 no funcionalizada. Esta tendencia se observa para diferentes temperaturas y se atribuye a que los grupos NH_3^+ que se generan en la disolución con agua, presentan una mejor coordinación con el precursor aniónico $(\text{PtCl}_4)^{2-}$ utilizado, lo que también podría explicar por qué las NPs monometálicas de cobre, preparadas a partir del precursor catiónico Cu^{2+} , muestran un d_p menor sobre el soporte no modificado.

La Figura 6.9 ilustra los gráficos tipo Arrhenius utilizados para obtener las energías de activación aparente sobre los catalizadores bimetálicos Cu-Pt, a partir de las TOF (velocidad de conversión de AF expresada por metal total expuesto, cobre + platino). De aquí se extrae que a 150°C , los catalizadores de CuPt presentaron mayores actividades catalíticas, en comparación con los de Cu_3Pt , lo que siguió, como se espera para un Arrhenius plot, a las temperaturas de 160°C y 170°C . Al comparar los resultados entre catalizadores con la misma razón Cu/Pt y distinta dispersión, mayor para el soporte funcionalizado, también se denota una diferencia, donde los mejores resultados fueron obtenidos sobre los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. En concordancia con lo previamente mencionado, para la misma relación atómica Cu/Pt, se alcanzaron menores E_{app} con los catalizadores soportados en $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, siendo CuPt/ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ el catalizador bimetalico con la menor barrera energética, probablemente debido a las nanopartículas más pequeñas al comparar con CuPt/ SiO_2 , y por contener una mayor cantidad de platino que el $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

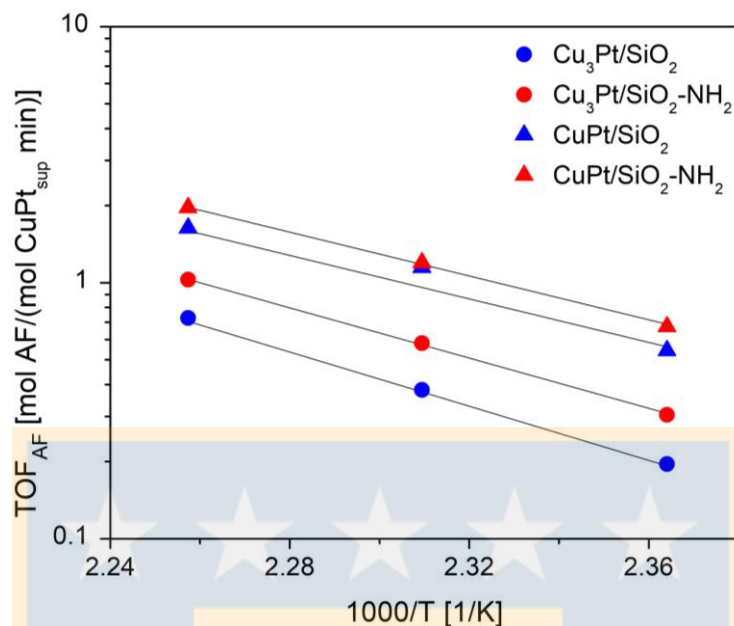


Figura 6.9. Arrhenius plot de los catalizadores bimetalicos Cu-Pt

La variación de las selectividades de H₂ con la temperatura, para catalizadores bimetalicos, se muestra en la Figura 6.10. Con el aumento de la temperatura, se observa un incremento en la selectividad de H₂ para los catalizadores Cu₃Pt, lo que indica una tendencia similar a la observada para el Cu monometálico, pero con una significativa disminución en los valores de selectividad, sugiriendo la formación de una nueva especie intermetálica de cobre y platino. Mientras que para los catalizadores CuPt, la tendencia parece ser más similar a lo observado para el platino monometálico, es decir, una leve disminución de la selectividad de hidrógeno con el aumento de la temperatura, producto del envenenamiento con el CO producido. Sin embargo, los valores de selectividad son igualmente menores a los obtenidos con los monometálicos, y también sugieren la formación de especies intermetálicas entre ambos metales. Adicionalmente, en todas las temperaturas se confirma que, a igual soporte, la selectividad de H₂ es mayor para el catalizador de CuPt y, a igual razón Cu/Pt, la selectividad es mayor para catalizadores con soporte funcionalizado. Es decir, una menor producción de CO (o mayor selectividad de H₂) se consigue aumentando el contenido de Pt y la dispersión de la fase metálica en el soporte. Además, con la formación de clusters de Cu-Pt se forma más monóxido de carbono que con ambos catalizadores monometálicos por separado.

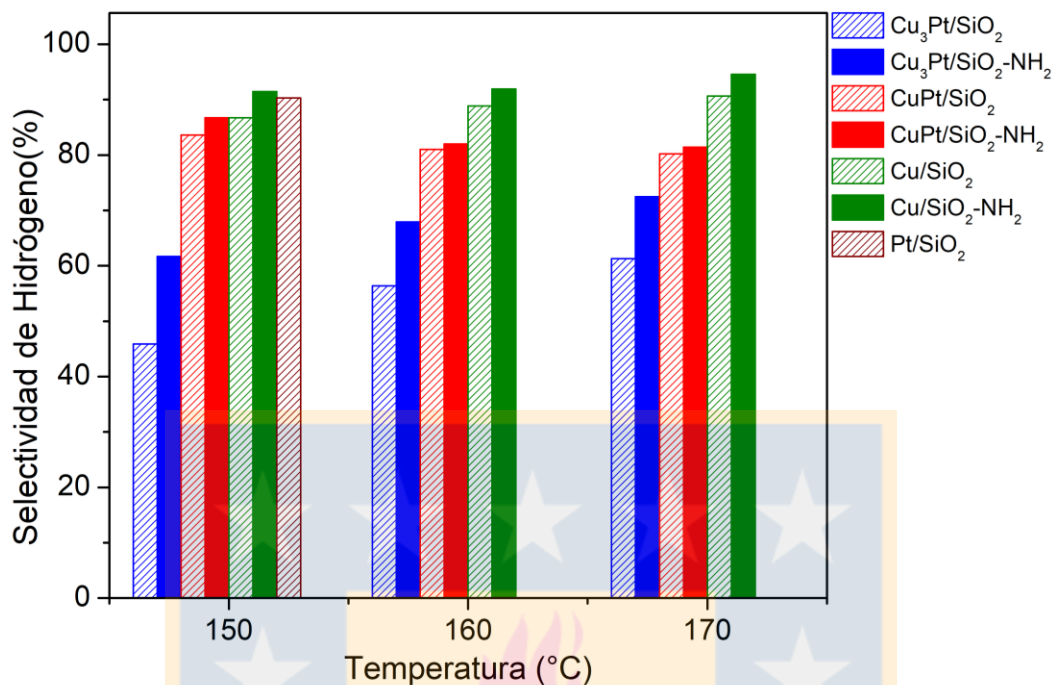


Figura 6.10. Selectividad de hidrógeno de los catalizadores Cu-Pt a distintas temperaturas

En resumen, los resultados muestran que la modificación de la sílice con grupos aminos presentó efectos contrapuestos sobre el desempeño del catalizador en la reacción de descomposición de AF. Por un lado, permite aumentar la dispersión de las partículas de Pt y Cu-Pt, con un efecto positivo sobre la actividad y selectividad de H₂, y por otro lado, favorece la formación de clusters bimetalicos de Cu-Pt que presentan un efecto negativo en la actividad. Los análisis realizados en este estudio permiten confirmar la formación de estos clusters bimetalicos, pero no dilucidar si corresponden a estructuras desordenadas o determinadas fases intermetálicas, lo cual podría ser clave para comprender la disparidad en la actividad y selectividad en comparación a las especies monometálicas, principalmente el platino que demostró resultados superlativos. Los resultados hasta aquí presentados sólo permiten concluir que, para el tipo de estructuras bimetalicas que aquí se forman, la actividad y selectividad de H₂ dependen principalmente de la razón Cu/Pt en el catalizador, siendo el Cu un agente inhibitorio.

6.1.2.2 Efecto inhibitorio en la deshidrogenación del ácido fórmico

Como se discutió en la sección anterior, los catalizadores bimetálicos de Cu-Pt parecen inhibir la actividad, en comparación con la actividad que resultaría de la simple contribución de catalizadores monometálicos de platino y cobre. En esta sección se verificará este efecto, comparando las actividades de los bimetálicos con las obtenidas experimentalmente para mezclas mecánicas de catalizadores monometálicos de Cu y Pt, preparadas con la misma razón atómica *bulk* Cu/Pt que los catalizadores bimetálicos, para SiO₂ pura y funcionalizada. Además, hasta ahora se han analizado los valores de TOF calculados por mol de metal en la superficie (considerando Cu y Pt), sin embargo, en vista de que el Cu es prácticamente inactivo con respecto al Pt (Figura 6.9) y suponiendo que los sitios de Pt continúan siendo los más activos en los catalizadores bimetálicos, esta forma de calcular el TOF podría estar subestimando la actividad de los catalizadores bimetálicos y, por lo tanto, interesa analizar las actividades por mol de platino expuesto en superficie. Es importante destacar que los experimentos con catalizadores sobre soportes funcionalizados se realizaron a 120°C para asegurar la condición de reactor diferencial, considerando las altas conversiones (> 20%) obtenidas por Pt/SiO₂-NH₂ a 150°C. La Figura 6.11 muestra los valores de TOF (por mol de Pt expuesto en superficie) en función de la fracción molar de Cu en la fase metálica, para catalizadores bimetálicos y mezclas mecánicas, y confirman el efecto antisinérgico de los catalizadores bimetálicos en la descomposición de ácido fórmico, tanto para sílice pura como modificada.

Los resultados indican claramente que los sitios de platino en los catalizadores bimetálicos tienen menor actividad que los sitios de platino en el catalizador de Pt monometálico. Es decir, la presencia de Cu inhibe la actividad del Pt, muy por el contrario a lo que predicen los estudios DFT para la fase Cu₃Pt²⁴. Las discrepancias podrían atribuirse a que se requieren nuevas fases o sitios activos bimetálicos específicos, con propiedades que no están disponibles en los catalizadores monometálicos⁹⁰, para alcanzar actividades y selectividades hacia la producción de hidrógeno iguales o superiores a las del Pt monometálico, y estos sitios no están presentes en los catalizadores bimetálicos aquí sintetizados. Sin embargo, la razón de la baja actividad obtenida no está clara y probablemente requiere dilucidar la composición, estructura de los clusters bimetálicos formados y las interacciones Cu-Pt que afectan la actividad catalítica. Adicionalmente, el estudio de cálculo teórico consideró una

serie de aproximaciones, suposiciones y pasos elementales para la deshidrogenación de ácido fórmico sobre Cu_3Pt que necesitan ser demostrados de manera experimental a partir de datos cinéticos a distintas temperaturas y estudios *operando*, de manera que se demuestre físicamente las especies que participan en la reacción y las condiciones correctas de operación. Por su parte, los resultados de caracterización y actividad catalítica indican que se asocia directamente al contenido de cobre en los clusters bimetalícos, el cual adsorbe muy fuertemente al formiato necesario para la obtención de hidrógeno⁷ y podría ser una de las razones del bajo rendimiento. Junto a esto, la adición de cobre introduce nuevas interacciones electrónicas para el platino⁹¹, que finalmente afectan el desempeño de los sitios activos de Pt en la deshidrogenación del AF. Por tanto, la importante reducción de la actividad del platino en los catalizadores bimetalícos, respecto del Pt monometálico, parece estar principalmente determinada por la presencia de cobre, más que por los efectos de la variación de dispersión (efecto del soporte) o temperatura (Figura 6.9).

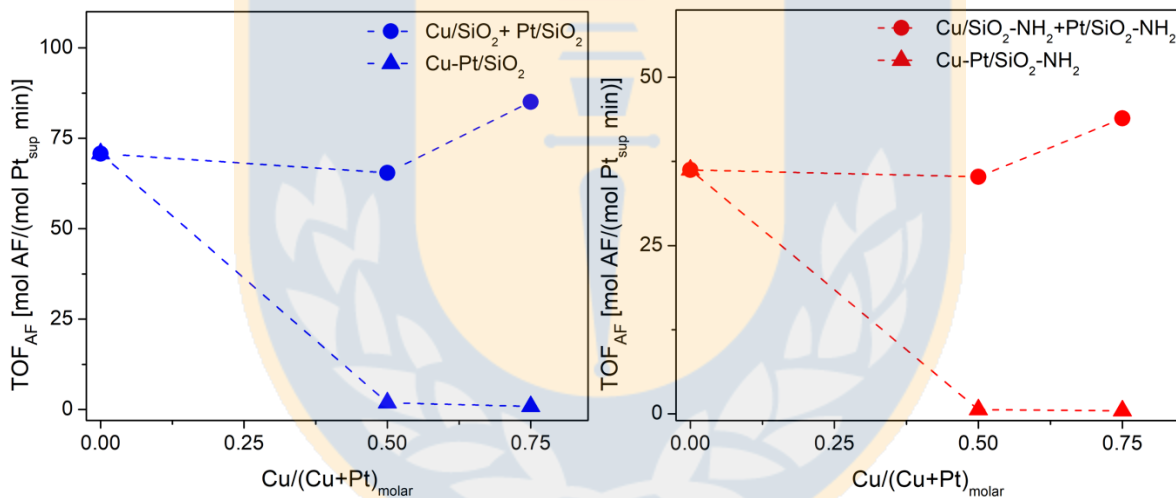


Figura 6.11. TOF_{FA} por mol de platino en superficie en función del cobre para clusters bimetalícos (triángulos) y mezcla mecánica (círculos) a temperaturas de a) 150°C (SiO₂) y b) 120°C (SiO₂-NH₂).

6.2 Catalizadores sintetizados por microemulsión

6.2.1 Formación de *core-shell*

El método de microemulsión por micelas reversas^{17,19} se basa en un sistema de agua en exceso de aceite para sintetizar nanopartículas metálicas de tamaño controlado, lo cual es fundamental para el estudio de su desempeño catalítico y, en ocasiones, para maximizar este desempeño. Se han reportado reacciones para las que catalizadores sintetizados por esta técnica presentan mejores resultados que aquellos preparados por métodos de impregnación^{12,26,92}, principalmente debido al control del tamaño y la distribución de tamaños de partículas. Una alternativa interesante es la síntesis *in situ* de nanoesferas mesoporosas de soporte alrededor de las NPs de metal contenidas en la microemulsión, de manera que queden encapsuladas, formando estructuras del tipo *core-shell*. Las esferas de soporte, por un lado, impiden el arrastre y pérdida de nanopartículas metálicas que se encuentran al interior de ellas, pero además permiten la difusión de las moléculas de AF a través de sus mesoporos, desde el seno del fluido hacia los sitios metálicos^{68,93}.

Tabla 6.4. Resumen de factores en la síntesis de catalizadores por el método de microemulsión.

Nombre	Catalizador	Precursor de metal (mL)	TEOS (mL)	Masa obtenida (mg)	Masa luego de calcinación (mg)
Dai 1	Cu@SiO ₂	0.25	2	705	414
Dai 2	Cu@SiO ₂	0.50	2	470	245
Dai 3	Cu@SiO ₂	0.50	1	678	326
Dai 4	Cu@SiO ₂	0.25	1	494	300
Dai Pt	Pt@SiO ₂	0.50	2	902	550
Dai Cu+Pt	CuPt@SiO ₂	0.50	2	781	527
Dai Cu ₃ +Pt	Cu ₃ Pt@SiO ₂	0.50	2	921	499

La síntesis de NPs de metal por el método de microemulsión, junto a la preparación *in situ* de esferas de sílice por el método de Stöber, se reporta extensamente en la literatura^{17,23,94,95}. Se seleccionó la metodología de Dai *et al.*⁶⁸ como referencia y se implementaron variaciones a ciertos parámetros y estrategias de síntesis, sin modificar la metodología general que se presenta en la sección 5.1.2. De esta manera, se sintetizaron NPs de Cu, Pt y Cu-Pt encapsuladas en nanoesferas de sílice, bajo diferentes condiciones que se especifican en la Tabla 6.4, junto a los nombres asignados a cada síntesis, para distinguirlas de la referencia “Dai 2”. Los rendimientos máxicos, luego de la calcinación, son proporcionales a la cantidad de TEOS que se agregó en la síntesis y evidencian la baja cantidad de masa de catalizador

que se recupera en cada síntesis. Claramente se observa un aumento en la masa de las muestras con platino, ya que este tiene una masa molar mayor al cobre.

Primero, para probar esta metodología, se planteó sintetizar catalizadores solo de cobre, debido a su bajo costo en comparación al platino. A las muestras de Cu@SiO₂ preparadas se les realizó adsorción/desorción de N₂ a 77K, obteniendo isothermas de tipo IV, en concordancia con la formación de sílice mesoporosa. Se modificaron dos parámetros, la cantidad de precursor de metal y la TEOS que se agregó al momento de la síntesis. Los resultados se observan en la Figura 6.12 e indican que las síntesis que no siguieron la metodología de referencia⁶⁸ (“Dai 2”) tienden a alejarse de la isoterma esperada (Figura A.4. Isotherma de adsorción-desorción N₂ esperadas (extraída Dai *et al.*⁶⁸)). Esto debido a que en el caso de la “Dai 1”, se agregó la mitad del volumen requerido de precursor de metal, mientras que la “Dai 3” tuvo 0.25 mL menos de TEOS que el Dai 2, lo cual afectó la cantidad de sílice que se hidrolizó y por tanto su isoterma de adsorción.

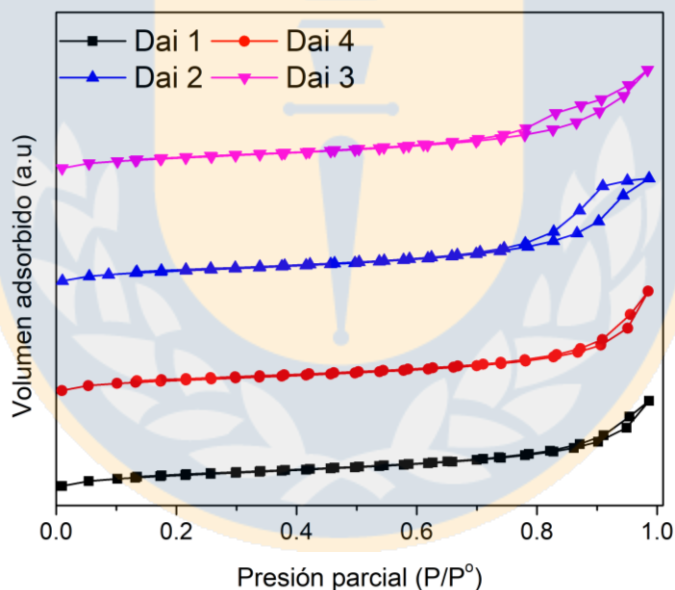


Figura 6.12. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores Cu@SiO₂.

A su vez, se realizaron análisis TEM para verificar la formación de las estructuras *core-shell* alrededor de las NPs de cobre (Figura 6.13). Consistentemente con los resultados de las isothermas de nitrógeno, para la síntesis Dai 1 no se observaron esferas con nanopartículas en su interior, las cuales más bien se observaron soportadas en la sílice que se hidrolizó del TEOS en exceso, debido al déficit de metal de cobre. Esto se replica para la síntesis Dai 3,

donde no se formaron estructuras esféricas, pese al uso del doble de precursor de metal de cobre, lo que se puede explicar por la interrupción de la formación y polimerización de las esferas de sílice, producto de la menor concentración de TEOS⁵⁸.

Por último, y como era de esperar por lo reportado en literatura⁶⁸, con la metodología de síntesis Dai 2 se logró el balance de ambos factores, volumen de TEOS y precursor de metal, permitiendo obtener NPs de cobre encapsuladas en esferas de sílice. Es importante señalar que se agregó APTMS en la síntesis para realizar la reducción in situ del catalizador, junto con el amoníaco en solución que se utiliza para la hidrólisis del TEOS (formación de SiO₂). Lo cual queda evidenciado con un cambio inmediato de coloración de la solución, pasando de un color celeste pálido a un calipso intenso. Además, para esta síntesis exitosa con precursor catiónico de cobre, fue vital una correcta homogenización de la temperatura en las distintas etapas de la síntesis, junto con una precisa dosificación en la adición del TEOS a la mezcla, que fue cada cinco minutos, durante tres horas.

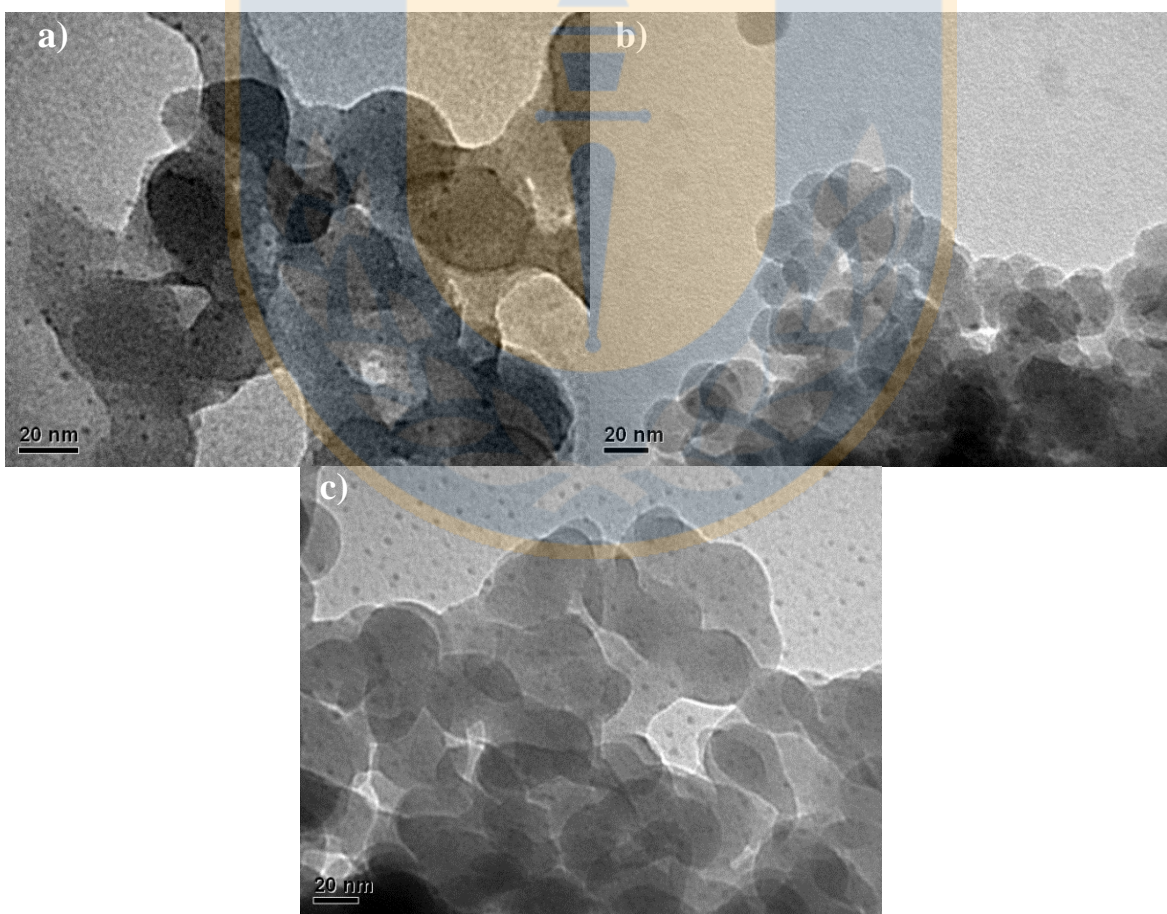


Figura 6.13. Imágenes TEM de a) Dai 1 b) Dai 2 c) Dai 3.

Utilizando entonces la metodología de síntesis Dai 2, se sintetizaron los catalizadores tipo *core-shell* Pt@SiO₂, CuPt@SiO₂ y Cu₃Pt@SiO₂, utilizando un precursor catiónico para el cobre y aniónico para el platino, al igual que en la síntesis de los catalizadores soportados. En anexos se presentan las isothermas de N₂ a 77K obtenidas (Figura A.5. Isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno de los catalizadores *core-shell* Cu, Pt y Cu-Pt.), donde también se incluye el Cu@SiO₂, como ejemplo de la isoterma que se obtiene cuando efectivamente se forman estructuras tipo *core-shell*. Se observan histéresis en las isothermas de todos los catalizadores con platino, pero ninguna de ellas se asemeja a lo observado para el catalizador Cu@SiO₂ que presenta la estructura apropiada.

Las imágenes TEM de estos catalizadores se muestran en la Figura 6.14 a, b y e. No se observó el encapsulamiento de las NPs en esferas en ninguno de los catalizadores. Más bien se observaron partículas sinterizadas, las cuales se encuentran soportadas sobre la sílice que se formó. Esto se puede explicar principalmente por el volumen de platino utilizado en la síntesis, ya que con la síntesis Dai Pt⁻ también resultan partículas con gran tamaño. En síntesis exitosas reportadas para metales preciosos como el Au⁴⁰, similar al Pt, se agrega una concentración mucho menor de moles de metal, por lo que esta podría ser un factor a modificar.

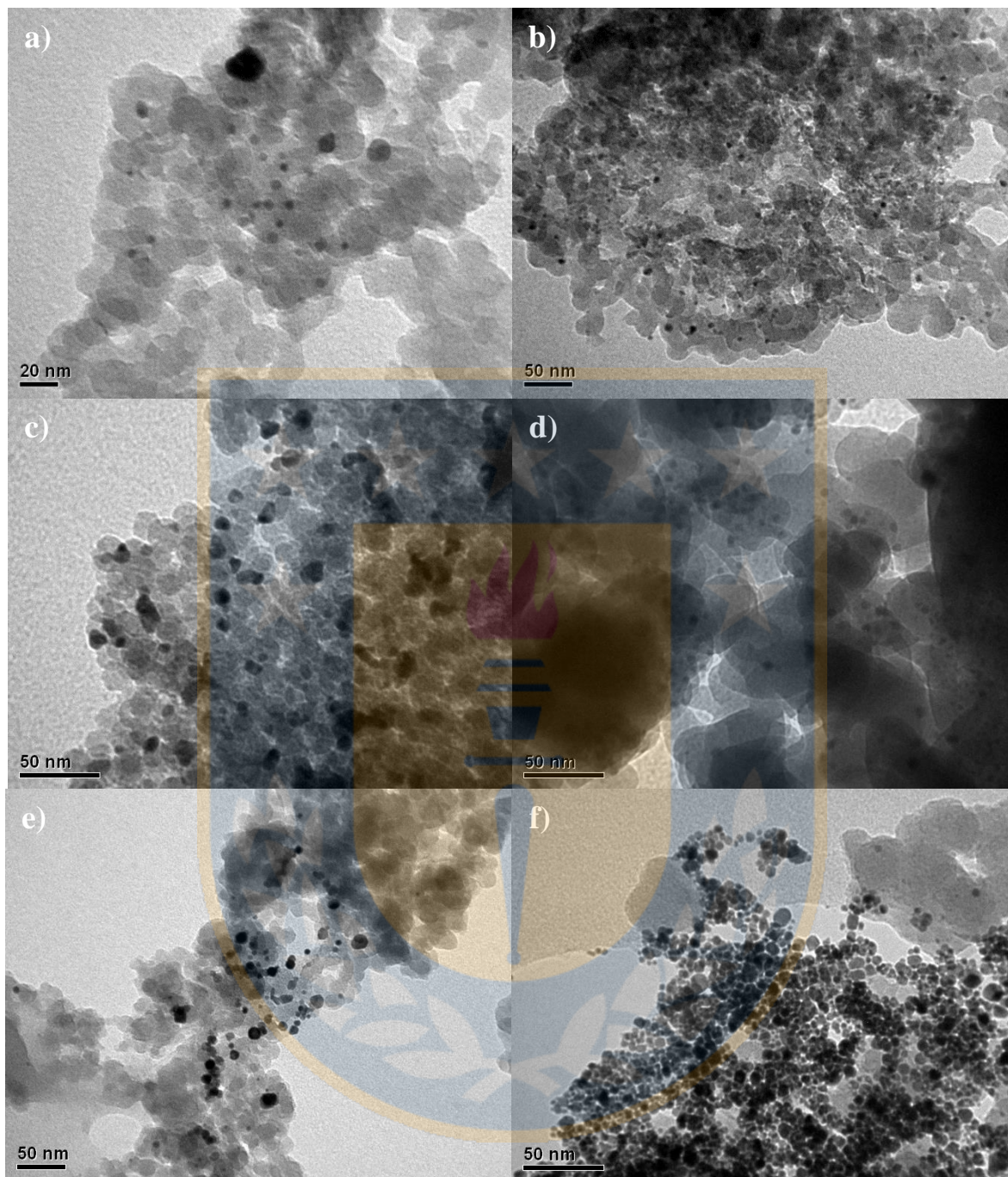


Figura 6.14. Imágenes TEM de a) Dai Cu⁺Pt⁻ b) Dai Cu₃⁺Pt⁺ c) Dai Cu⁺Pt⁺ d) Dai Cu₃⁺Pt⁺ e) Dai Pt⁻ f) Dai Pt⁺

En el trabajo de referencia⁶⁸ también realizaron síntesis de bimetálicos y utilizaron precursores catiónicos, por lo que se repitió la síntesis con la misma metodología, pero con ambos precursores de tipo catiónico (Dai Pt⁺, Dai Cu⁺Pt⁺ y Dai Cu₃⁺Pt⁺). Las imágenes TEM de los catalizadores obtenidos se muestran en la Figura 6.14. c, d y f. En el catalizador de Pt

(Figura 6.14.f) se observa una mayor cantidad de partículas metálicas, con mayor dispersión en la superficie respecto del catalizador monometálico preparado con precursor aniónico. Sin embargo, pese a la mejora en dispersión respecto al uso del precursor aniónico de Pt, en ninguno de los casos se logró la formación de NPs encapsuladas, como en Cu@SiO₂. Es importante mencionar que Dai *et al.* utilizaron Ni y Cu para la síntesis por microemulsión, cuyos tamaños atómicos son similares, a diferencia de lo que ocurre para la síntesis realizada en este estudio, donde el platino es significativamente más grande y electrónicamente denso que el Cu, lo que parece afectar la formación de las esferas de sílice alrededor de las NPs.

En suma, NPs de Cu encapsuladas en sílice, formando estructuras *core-shell*, fueron correctamente sintetizadas por el método de Dai *et al.*, utilizando 0.50 mL de precursor de metal catiónico y 2 mL de TEOS. Esta misma metodología se utilizó para sintetizar catalizadores bimetálicos, a partir de precursores aniónicos y catiónicos, pero en estos casos la formación de estructuras *core-shell* no fue exitosa. Una posible explicación es la gran diferencia en tamaño y propiedades electrónicas entre el platino y el cobre. A partir de esto, se sugiere solo disminuir la concentración del precursor de platino desde 0.25 M a 0.01 M y continuar con la mismas cantidades ya mencionadas de TEOS, fase aceite, APTMS y amoníaco, junto con el mismo sistema de reacción.

7. Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores monometálicos de Cu, Pt y bimetálicos Cu-Pt, por el método de impregnación húmeda sobre sílice pura y modificada con grupos amino. Todos los materiales fueron caracterizados por XPS, XRD, TEM, FTIR in-situ de adsorción de CO, TPR-H₂, TGA e isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K, técnicas que permitieron determinar las propiedades físicas de los soportes, tamaños y distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas, composiciones de superficie y fases cristalinas, además de demostrar la formación de clusters bimetálicos Cu-Pt. En cuanto a la composición de estos clusters bimetálicos, si bien fueron sintetizados en condiciones que propician la formación de las fases CuPt y Cu₃Pt, no se comprobó la efectiva formación de estas fases intermetálicas. Mientras la funcionalización de la sílice con grupos aminos resultó efectiva en aumentar la dispersión de las partículas de Pt y Cu-Pt, además de favorecer la formación de clusters bimetálicos Cu-Pt.

El desempeño de los catalizadores en la descomposición de ácido fórmico se evaluó en condiciones de reactor diferencial, a temperaturas entre 70°C y 170°C y una presión parcial de AF de 1.8 kPa. Los Pt monometálicos resultaron ser los más activos y selectivos para la producción de hidrógeno, donde el soportado en SiO₂-NH₂ fue el superior a menores temperaturas, desempeño que disminuyó drásticamente con la incorporación de Cu. Por otro lado, los catalizadores Cu₃Pt fueron menos activos que los CuPt. Ambos catalizadores bimetálicos presentaron una importante antisinergia en la actividad, esto contrasta con lo predicho por cálculos DFT para la fase Cu₃Pt, que sugieren actividades y selectividades tan altas como las de los metales nobles para la deshidrogenación del ácido fórmico. El bajo desempeño de los bimetálicos se atribuye a interacciones electrónicas entre cobre y platino que inhiben la actividad de los sitios de Pt. La identificación de la estructura y composición de los clusters bimetálicos sintetizados, mediante técnicas como HR-TEM o TEM-EDS, podría ser clave para dilucidar el efecto inhibitorio del cobre en la actividad.

Por último, se sintetizaron exitosamente NPs de cobre al interior de nanoesferas de SiO₂, por medio del método de microemulsión con síntesis *in-situ* de sílice, luego de optimizar factores como el volumen de TEOS y precursor de metal. Sin embargo, no fue posible obtener estas estructuras tipo *core-shell* para catalizadores bimetálicos Cu-Pt, ya sea utilizando precursores de metal aniónicos o catiónicos, lo cual se atribuye a que las concentraciones de precursor utilizadas no consideran la gran diferencia en densidad electrónica y tamaño atómico que existe entre el platino y el cobre.

8. Bibliografía

- 1 Dawood, F., Anda, M. & Shafiullah, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 3847-3869, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.12.059 (2020).
- 2 Gielen, D. *et al.* The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews* **24**, 38-50, doi:10.1016/j.esr.2019.01.006 (2019).
- 3 Parra, D., Valverde, L., Pino, F. J. & Patel, M. K. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **101**, 279-294, doi:10.1016/j.rser.2018.11.010 (2019).
- 4 Armijo, J. & Philibert, C. Flexible production of green hydrogen and ammonia from variable solar and wind energy: Case study of Chile and Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 1541-1558, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.11.028 (2020).
- 5 Fúnez Guerra, C. *et al.* Technical-economic analysis for a green ammonia production plant in Chile and its subsequent transport to Japan. *Renewable Energy* **157**, 404-414, doi:10.1016/j.renene.2020.05.041 (2020).
- 6 Luo, Y. *et al.* Anchoring IrPdAu Nanoparticles on NH₂-SBA-15 for Fast Hydrogen Production from Formic Acid at Room Temperature. *ACS Appl Mater Interfaces* **12**, 8082-8090, doi:10.1021/acsami.9b16981 (2020).
- 7 Marcinkowski, M. D. *et al.* Selective Formic Acid Dehydrogenation on Pt-Cu Single-Atom Alloys. *ACS Catalysis* **7**, 413-420, doi:10.1021/acscatal.6b02772 (2016).
- 8 Chen, B. W. J., Bhandari, S. & Mavrikakis, M. Role of Hydrogen-bonded Bimolecular Formic Acid-Formate Complexes for Formic Acid Decomposition on Copper: A Combined First-Principles and Microkinetic Modeling Study. *ACS Catalysis* **11**, 4349-4361, doi:10.1021/acscatal.0c05695 (2021).
- 9 Bhandari, S., Rangarajan, S., Maravelias, C. T., Dumesic, J. A. & Mavrikakis, M. Reaction Mechanism of Vapor-Phase Formic Acid Decomposition over Platinum Catalysts: DFT, Reaction Kinetics Experiments, and Microkinetic Modeling. *ACS Catalysis* **10**, 4112-4126, doi:10.1021/acscatal.9b05424 (2020).

- 10 Bulushev, D. A. *et al.* Single Atoms of Pt-Group Metals Stabilized by N-Doped Carbon Nanofibers for Efficient Hydrogen Production from Formic Acid. *ACS Catalysis* **6**, 3442-3451, doi:10.1021/acscatal.6b00476 (2016).
- 11 Leitner, W. Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂. *Angewandte Chemie International Edition in English* **34**, 2207–2221, doi:10.1002/anie.199522071 (1995).
- 12 Yadav, M., Singh, A. K., Tsumori, N. & Xu, Q. Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry* **22**, doi:10.1039/c2jm32776g (2012).
- 13 Tedsree, K. *et al.* Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nat Nanotechnol* **6**, 302-307, doi:10.1038/nnano.2011.42 (2011).
- 14 Hosseini, S. R., Hosseinzadeh, R., Ghasemi, S. & Farzaneh, N. Synthesis of poly (2-Methoxyaniline)/sodium dodecyl sulfate film including bimetallic Pt–Cu nanoparticles and its application for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 2182-2192, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.021 (2015).
- 15 Kugai, J. *et al.* CeO₂-supported Pt–Cu alloy nanoparticles synthesized by radiolytic process for highly selective CO oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 4787-4797, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.070 (2012).
- 16 Zhong, X. *et al.* Fabrication of Pt nanoparticles on ethylene diamine functionalized graphene for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 15920-15927, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.208 (2014).
- 17 Mielby, J., Kunov-Kruse, A. J. & Kegnæs, S. Decomposition of formic acid over silica encapsulated and amine functionalised gold nanoparticles. *Journal of Catalysis* **345**, 149-156, doi:10.1016/j.jcat.2016.11.020 (2017).
- 18 Ojeda, M. & Iglesia, E. Formic acid dehydrogenation on au-based catalysts at near-ambient temperatures. *Angew Chem Int Ed Engl* **48**, 4800-4803, doi:10.1002/anie.200805723 (2009).
- 19 Ren, Y. *et al.* Facile synthesis of Au@SiO₂ core–shell nanoparticles with multiple Au nanodots by a reverse microemulsion (water-in-oil) method. *Colloids and*

- Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **486**, 14-20, doi:10.1016/j.colsurfa.2015.09.014 (2015).
- 20 Gao, P. *et al.* Nanostructure and kinetic isotope effect of alkali-doped Pt/silica catalysts for water-gas shift and steam-assisted formic acid decomposition. *Catalysis Today* **272**, 42-48, doi:10.1016/j.cattod.2015.07.007 (2016).
- 21 Jia, L. *et al.* Pt nanoclusters stabilized by N-doped carbon nanofibers for hydrogen production from formic acid. *Journal of Catalysis* **307**, 94-102, doi:10.1016/j.jcat.2013.07.008 (2013).
- 22 Yoo, J. S., Zhao, Z.-J., Nørskov, J. K. & Studt, F. Effect of Boron Modifications of Palladium Catalysts for the Production of Hydrogen from Formic Acid. *ACS Catalysis* **5**, 6579-6586, doi:10.1021/acscatal.5b01497 (2015).
- 23 Huang, Y., Zhou, X., Yin, M., Liu, C. & Xing, W. Novel PdAu@Au/C Core-Shell Catalyst: Superior Activity and Selectivity in Formic Acid Decomposition for Hydrogen Generation. *Chemistry of Materials* **22**, 5122-5128, doi:10.1021/cm101285f (2010).
- 24 Yoo, J. S., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J. K. & Studt, F. Theoretical Analysis of Transition-Metal Catalysts for Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis* **4**, 1226-1233, doi:10.1021/cs400664z (2014).
- 25 Morozov, R. *et al.* Modification with Amino Groups of Composite SiO₂-TiO₂ and Pure TiO₂ Spheres Prepared via the Peroxo Route. *Bulletin of the South Ural State University series "Chemistry"* **10**, 24-36, doi:10.14529/chem180303 (2018).
- 26 Wang, X. *et al.* Pd@Pt Core-Shell Concave Decahedra: A Class of Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability. *J Am Chem Soc* **137**, 15036-15042, doi:10.1021/jacs.5b10059 (2015).
- 27 Mori, K., Dojo, M. & Yamashita, H. Pd and Pd-Ag Nanoparticles within a Macroporous Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition. *ACS Catalysis* **3**, 1114-1119, doi:10.1021/cs400148n (2013).
- 28 Wang, X. *et al.* Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 7055-7071, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.146 (2018).

- 29 Bulushev, D. A., Beloshapkin, S. & Ross, J. R. H. Hydrogen from formic acid decomposition over Pd and Au catalysts. *Catalysis Today* **154**, 7-12, doi:10.1016/j.cattod.2010.03.050 (2010).
- 30 Sadovskaya, E. M., Chesalov, Y. A., Goncharov, V. B., Sobolev, V. I. & Andrushkevich, T. V. Formic acid decomposition over V-Ti oxide catalyst: Mechanism and kinetics. *Molecular Catalysis* **430**, 54-62, doi:10.1016/j.molcata.2016.12.010 (2017).
- 31 Li, S., Scaranto, J. & Mavrikakis, M. On the Structure Sensitivity of Formic Acid Decomposition on Cu Catalysts. *Topics in Catalysis* **59**, 1580-1588, doi:10.1007/s11244-016-0672-1 (2016).
- 32 Gazsi, A., Bánsági, T. & Solymosi, F. Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts: Production of CO-Free H₂. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 15459-15466, doi:10.1021/jp203751w (2011).
- 33 Barteau, M. A. Linear free energy relationships for C1-Oxygenate decomposition on transition metal surfaces. *Catalysis Letters* **8**, 175-184 (1990).
- 34 Iglesia, E., Boudart, M. Decomposition of Formic Acid on Copper, Nickel, and Copper-Nickel Alloys. *Journal of Catalysis* **81**, 214-223 (1983).
- 35 Fernández, C. (2019).
- 36 Metin, O., Sun, X. & Sun, S. Monodisperse gold-palladium alloy nanoparticles and their composition-controlled catalysis in formic acid dehydrogenation under mild conditions. *Nanoscale* **5**, 910-912, doi:10.1039/c2nr33637e (2013).
- 37 Luo, S. *et al.* Trimetallic Synergy in Intermetallic PtSnBi Nanoplates Boosts Formic Acid Oxidation. *Adv Mater* **31**, e1903683, doi:10.1002/adma.201903683 (2019).
- 38 Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M. & Kaya, M. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* **160-161**, 514-524, doi:10.1016/j.apcatb.2014.06.004 (2014).
- 39 Zhang, B. *et al.* Interaction between Palladium Nanoparticles and Surface-Modified Carbon Nanotubes: Role of Surface Functionalities. *ChemCatChem* **6**, 2607-2612, doi:10.1002/cctc.201402272 (2014).

- 40 Yadav, M., Akita, T., Tsumori, N. & Xu, Q. Strong metal–molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid. *Journal of Materials Chemistry* **22**, doi:10.1039/c2jm31309j (2012).
- 41 Dasgupta, A. & Rioux, R. M. Intermetallics in catalysis: An exciting subset of multimetallic catalysts. *Catalysis Today* **330**, 2-15, doi:10.1016/j.cattod.2018.05.048 (2019).
- 42 Kunz, S. & Iglesia, E. Mechanistic Evidence for Sequential Displacement–Reduction Routes in the Synthesis of Pd–Au Clusters with Uniform Size and Clean Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 7468-7479, doi:10.1021/jp500537v (2014).
- 43 Han, C. W. *et al.* Highly Stable Bimetallic AuIr/TiO(2) Catalyst: Physical Origins of the Intrinsic High Stability against Sintering. *Nano Lett* **15**, 8141-8147, doi:10.1021/acs.nanolett.5b03585 (2015).
- 44 S. Kaya, E. E., R. Shaltaf, S, Ellialtioglu, D. Üner. On the structure sensitivity of CO oxidation on alumina supported Pd-Pt bimetallic catalysts. *Turk. J. Chem.* **33**, doi:10.3906 (2009).
- 45 Abe, T., Sundman, B. & Onodera, H. Thermodynamic assessment of the Cu–Pt system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **27**, 5-13, doi:10.1361/105497196x92736 (2006).
- 46 Mitsui, K., Takahashi, M. & Takezawa, T. Effect of ternary addition on the formation of Cu₃Pt and CuPt order phases in the Cu-Pt system. *Philosophical Magazine Letters* **77**, 49-57, doi:10.1080/095008398178769 (2010).
- 47 Haukka, S., Lakomaa, E.-L., & Suntola, T. Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts. Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection. *Applications in Industry* **I**, 715–750, doi:10.1016/s0167-2991(99)80570-9 (1999).
- 48 M. Che, O. C. a. C. M. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Vol. 1 (1997).
- 49 S. Haukka, E.-L. L., T. Suntola. in *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection* Vol. 120 (ed A. Dąbrowski) 715-750 (Elsevier, 1999).

- 50 Suárez, C., María, L. . *Introducción a la catálisis heterogénea*. (Universidad Nacional de Colombia, 2002).
- 51 Czaplinska, J., Decyk, P. & Ziolek, M. Surface properties and catalytic performance of Pt–Ag supported on silica – The effect of preparation methods. *Applied Catalysis A: General* **504**, 361-372, doi:10.1016/j.apcata.2014.12.054 (2015).
- 52 Leu, C.-C., Chen, S.-T., Liu, F.-K. & Wu, C.-X. Improved performance of nanocrystal memory for aminosilane-mediated Au–SiO₂ embedded core–shell nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **22**, 2089-2098, doi:10.1039/c1jm13984c (2012).
- 53 Yin, S. *et al.* Mesoporous Pt@PtM (M = Co, Ni) cage-bell nanostructures toward methanol electro-oxidation. *Nanoscale Advances* **2**, 1084-1089, doi:10.1039/d0na00020e (2020).
- 54 Zheng, X. *et al.* Pt-Promoted Cu/SBA-15 Catalysts with Excellent Performance for Chemoselective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. *Topics in Catalysis* **57**, 1015-1025, doi:10.1007/s11244-014-0265-9 (2014).
- 55 Eriksson, S. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General* **265**, 207-219, doi:10.1016/j.apcata.2004.01.014 (2004).
- 56 Fogler, H. S. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. (Pearson Educación, 2008).
- 57 Jaramillo, N., Paucar, C. & García, C. Influence of the reaction time and the Triton x-100/Cyclohexane/Methanol/H₂O ratio on the morphology and size of silica nanoparticles synthesized via sol–gel assisted by reverse micelle microemulsion. *Journal of Materials Science* **49**, 3400-3406, doi:10.1007/s10853-014-8049-y (2014).
- 58 Wang, X. D. *et al.* Preparation of spherical silica particles by Stober process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J Colloid Interface Sci* **341**, 23-29, doi:10.1016/j.jcis.2009.09.018 (2010).
- 59 Han, L. *et al.* Alloy Cu₃Pt nanoframes through the structure evolution in Cu-Pt nanoparticles with a core-shell construction. *Sci Rep* **4**, 6414, doi:10.1038/srep06414 (2014).

- 60 Komatsu, T. & Tamura, A. Pt₃Co and PtCu intermetallic compounds: Promising catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Journal of Catalysis* **258**, 306-314, doi:10.1016/j.jcat.2008.06.030 (2008).
- 61 Zhao, X., Luo, B., Long, R., Wang, C. & Xiong, Y. Composition-dependent activity of Cu–Pt alloy nanocubes for electrocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 4134-4138, doi:10.1039/c4ta06608a (2015).
- 62 Wang, D., Peng, Q. & Li, Y. Nanocrystalline intermetallics and alloys. *Nano Research* **3**, 574-580, doi:10.1007/s12274-010-0018-4 (2010).
- 63 Zhang, X., He, N., Liu, C. & Guo, H. Pt–Cu Alloy Nanoparticles Encapsulated in Silicalite-1 Molecular Sieve: Coke-Resistant Catalyst for Alkane Dehydrogenation. *Catalysis Letters* **149**, 974-984, doi:10.1007/s10562-019-02671-4 (2019).
- 64 Khalakhan, I., Vorokhta, M., Xie, X., Piliai, L. & Matolínová, I. On the interpretation of X-ray photoelectron spectra of Pt–Cu bimetallic alloys. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **246**, doi:10.1016/j.elspec.2020.147027 (2021).
- 65 Huang, J. *et al.* The effect of the support on the surface composition of PtCu alloy nanocatalysts: In situ XPS and HS-LEIS studies. *Chinese Journal of Catalysis* **38**, 1229-1236, doi:10.1016/s1872-2067(17)62857-2 (2017).
- 66 Otto, T. *et al.* Synthesis of stable monodisperse AuPd, AuPt, and PdPt bimetallic clusters encapsulated within LTA-zeolites. *Journal of Catalysis* **342**, 125-137, doi:10.1016/j.jcat.2016.07.017 (2016).
- 67 Miller, J., Schreier, M., Kropf A.J, Regalbuto, J.R. . A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica₂. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size. *Journal of Catalysis* **225**, 203-212, doi:10.1016/j.jcat.2004.04.007 (2004).
- 68 Dai, R. *et al.* A sinter-resistant catalytic system based on ultra-small Ni–Cu nanoparticles encapsulated in Ca–SiO₂ for high-performance ethanol steam reforming. *Nanoscale* **12**, 16605-16616, doi:10.1039/d0nr04938g (2020).
- 69 Vannice, M. A. *Kinetics of Catalytic Reactions*. (Springer US. , 2005).

- 70 Campos, C. H. *et al.* Catalytic production of anilines by nitro-compounds hydrogenation over highly recyclable platinum nanoparticles supported on halloysite nanotubes. *Catalysis Today*, doi:10.1016/j.cattod.2021.06.027 (2021).
- 71 Sun, W. *et al.* Elevated N₂ selectivity in catalytic denitrification by amino group-assisted in-situ buffering effect of NH₂-SiO₂ supported PdCu bimetallic nanocatalyst. *Chemical Engineering Journal* **390**, doi:10.1016/j.cej.2020.124617 (2020).
- 72 Huang, Z. *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Today* **183**, 42-51, doi:10.1016/j.cattod.2011.08.038 (2012).
- 73 Morgan, A. B. & Gilman, J. W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* **87**, 1329-1338 (2003).
- 74 Bracey, C. L., Ellis, P. R. & Hutchings, G. J. Application of copper-gold alloys in catalysis: current status and future perspectives. *Chem Soc Rev* **38**, 2231-2243, doi:10.1039/b817729p (2009).
- 75 Xiaoyan Liu, A. W., Xiaofeng Yang, Tao Zhang, Chung-Yuan Mou, Dang-Sheng Su, and Jun Li. Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au-Ag Nanoparticles on Inert Supports. *Chemistry of Materials* **21**, 410-418, doi:10.1021/cm8027725 (2009).
- 76 Vargheese, V. *et al.* A New One-Pot Sequential Reduction-Deposition Method for the synthesis of Silica-supported NiPt and CuPt Bimetallic Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **591**, doi:10.1016/j.apcata.2019.117371 (2020).
- 77 Fayisa, B. A. *et al.* Pt-modulated Cu/SiO₂ catalysts for efficient hydrogenation of CO₂-derived ethylene carbonate to methanol and ethylene glycol. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **41**, 366-373, doi:10.1016/j.cjche.2021.10.024 (2022).
- 78 Pompeo, F., Santori, G. F. & Nichio, N. N. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Today* **172**, 183-188, doi:10.1016/j.cattod.2011.05.001 (2011).

- 79 Miller, D. *et al.* Different reactivity of the various platinum oxides and chemisorbed oxygen in CO oxidation on Pt(111). *J Am Chem Soc* **136**, 6340-6347, doi:10.1021/ja413125q (2014).
- 80 Lalith S. Vadlamannati, D. R. L., Vladimir I. Kovalchuk and Julie L. d'Itri. Olefins from Chlorocarbons: Reactions of 1,2-Dichloroethane Catalyzed by Pt-Cu. *Studies in Surface Science and Catalysis* **130**, 233-238 (2000).
- 81 Lin, B., Zhou, J., Qin, Q., Song, X. & Luo, Z. Thermal behavior and gas evolution characteristics during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and coal: A TG-FTIR investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **144**, doi:10.1016/j.jaap.2019.104718 (2019).
- 82 Olivier Dulaurent, X. C., Vincent Perrichon, and Daniel Bianchi. Heats of Adsorption of CO on a Cu/Al₂O₃ Catalyst Using FTIR Spectroscopy at High Temperatures and under Adsorption Equilibrium Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6001-6011, doi:10.1021/jp9943629 (2000).
- 83 Hadjiivanov, K., Venkov, T. & Knözinger, H. FTIR Spectroscopic Study of CO Adsorption on Cu/SiO₂: Formation of New Types of Copper Carbonyls. *Catalysis Letters* **75**, 55-59, doi:<https://doi.org/10.1023/A:1016759123842> (2001).
- 84 Pillonel, P. *et al.* Impact of the support on the heat of adsorption of the linear CO species on Pt-containing catalysts. *Applied Catalysis A: General* **278**, 223-231, doi:10.1016/j.apcata.2004.10.001 (2005).
- 85 Lane, G., Miller, J., Modica, F. & Barr, M. Infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide on platinum/nonacidic zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* **141**, 465-477 (1993).
- 86 de Ménorval, L.-C., Chaqroune, A., Coq, B. & Figueras, F. Characterization of mono- and bi-metallic platinum catalysts using CO FTIR spectroscopy Size effects and topological segregation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **93**, 3715-3720, doi:10.1039/A702174G (1997).
- 87 Derrouiche, S., Gravejat, P., Bassou, B. & Bianchi, D. Impact of potassium on the heats of adsorption of adsorbed CO species on supported Pt particles by using the AEIR method. *Applied Surface Science* **253**, 5894-5898, doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.063 (2007).

- 88 G. D. Borgard, S. M., P. Balaraman, T. W. Root, and J. A. Dumesic. Microcalorimetric and Infrared Spectroscopic Studies of CO, C₂H₄, N₂O, and O₂ Adsorption on Cu-Y Zeolite. *Langmuir* **11**, 2065-2070, doi:10.1021/la00006a037 (1995).
- 89 Li, Y. *et al.* Synthesis of Gold Nanoparticles on Rice Husk Silica for Catalysis Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **54**, 5656-5663, doi:10.1021/acs.iecr.5b00216 (2015).
- 90 Alexeev, O. & Gates, B. Supported bimetallic cluster catalysts. *Industrial & engineering chemistry research* **42**, 1571-1587 (2003).
- 91 Han, Z. *et al.* Propane dehydrogenation over Pt-Cu bimetallic catalysts: the nature of coke deposition and the role of copper. *Nanoscale* **6**, 10000-10008, doi:10.1039/c4nr02143f (2014).
- 92 Huang, S., Yang, N., Wang, S., Sun, Y. & Zhu, Y. Tuning the synthesis of platinum-copper nanoparticles with a hollow core and porous shell for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Nanoscale* **8**, 14104-14108, doi:10.1039/c6nr03894h (2016).
- 93 Chang, C.-L., Fogler, H.S Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions. *Langmuir* **13**, 3295-3307 (1997).
- 94 Aoki, N. *et al.* Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Porous SiO₂Coating. *Journal of The Electrochemical Society* **165**, F737-F747, doi:10.1149/2.0131810jes (2018).
- 95 Yao, Q., Lu, Z. H., Zhang, Z., Chen, X. & Lan, Y. One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO₂ nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. *Sci Rep* **4**, 7597, doi:10.1038/srep07597 (2014).

ANEXOS

Anexo A: Figuras de caracterización

A.1 Ambos catalizadores

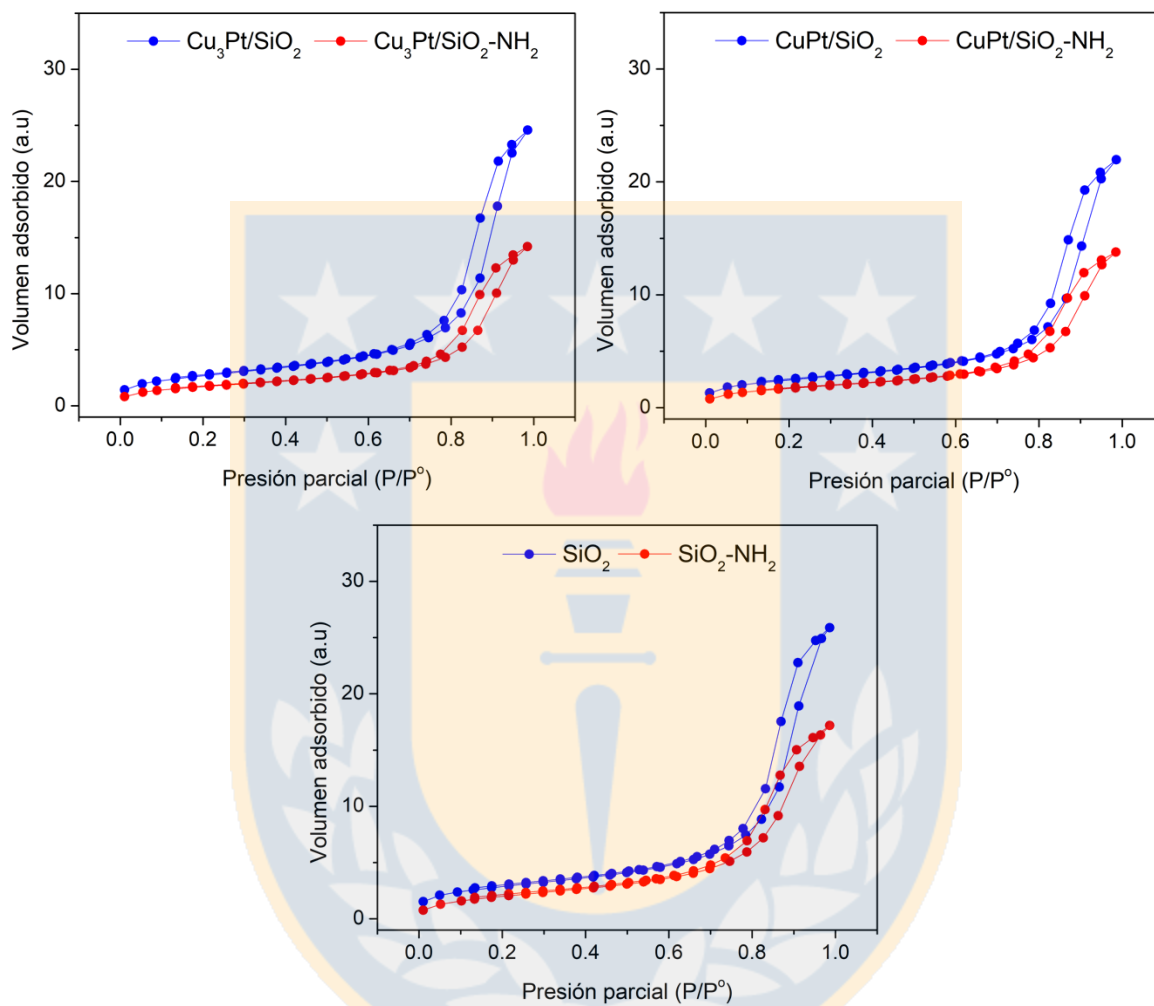


Figura A.1 Isotermas de Adsorción/Desorción de N_2 de los soportes y bimetálicos Cu-Pt.

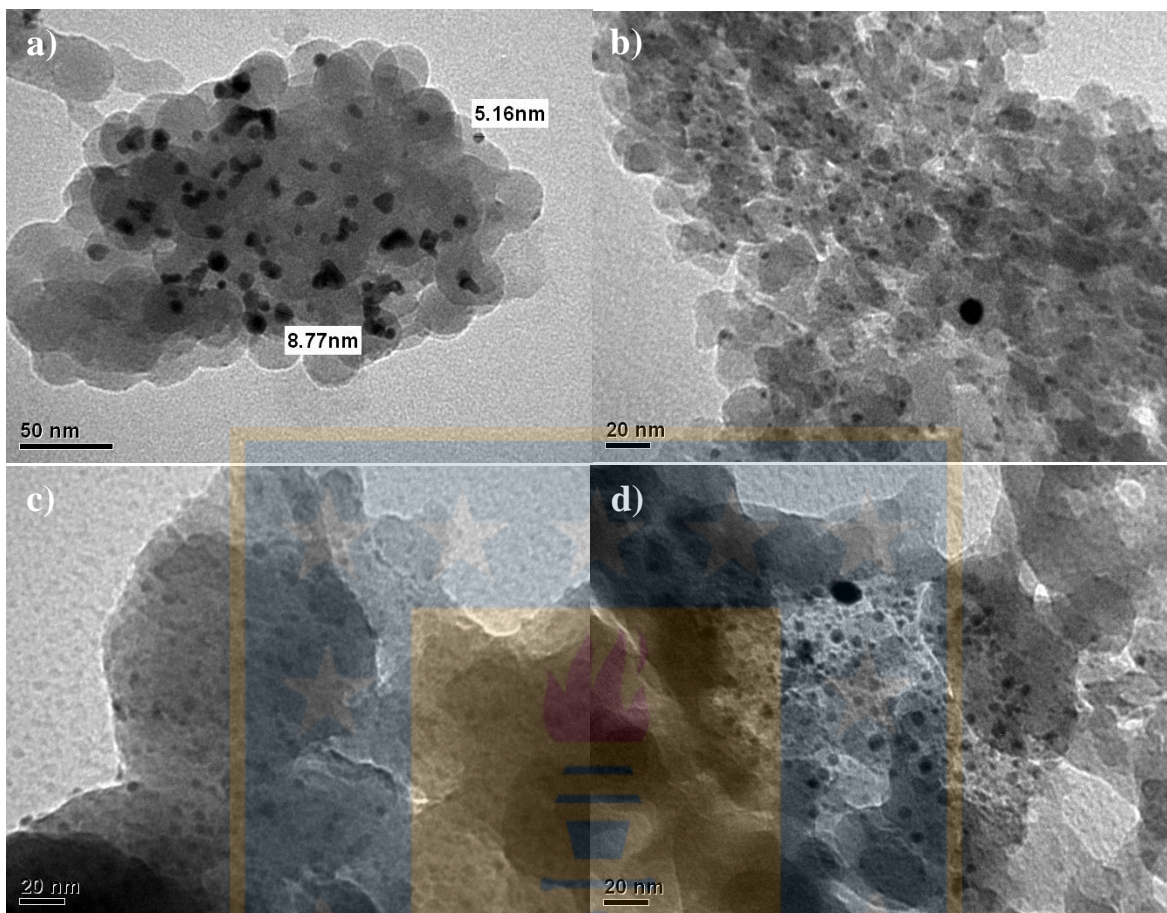


Figura A.2. Imágenes TEM a) Pt/SiO₂, b) Pt/SiO₂-NH₂, c) Cu/SiO₂, d) Cu/SiO₂-NH₂.

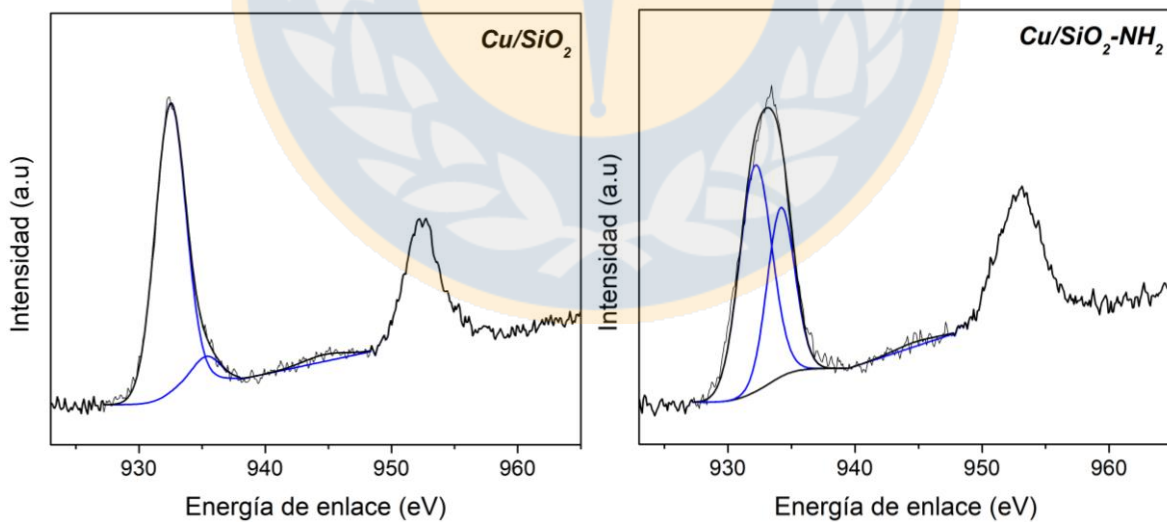


Figura A.3. XPS del espectro Cu 2p para los catalizadores de cobre monometálico.

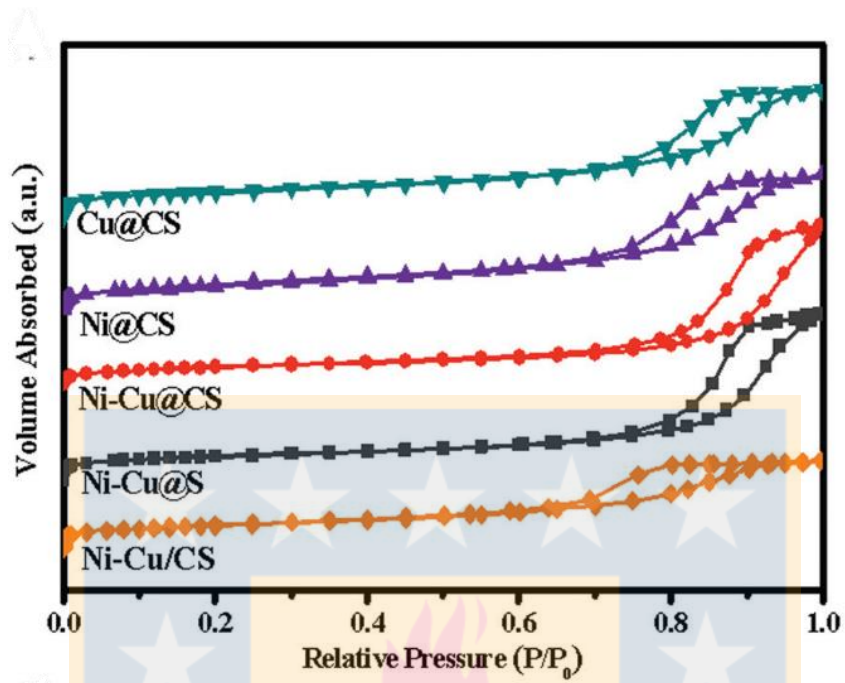


Figura A.4. Isotherma de adsorción-desorción N_2 esperadas (extraída Dai *et al.*⁶⁸).

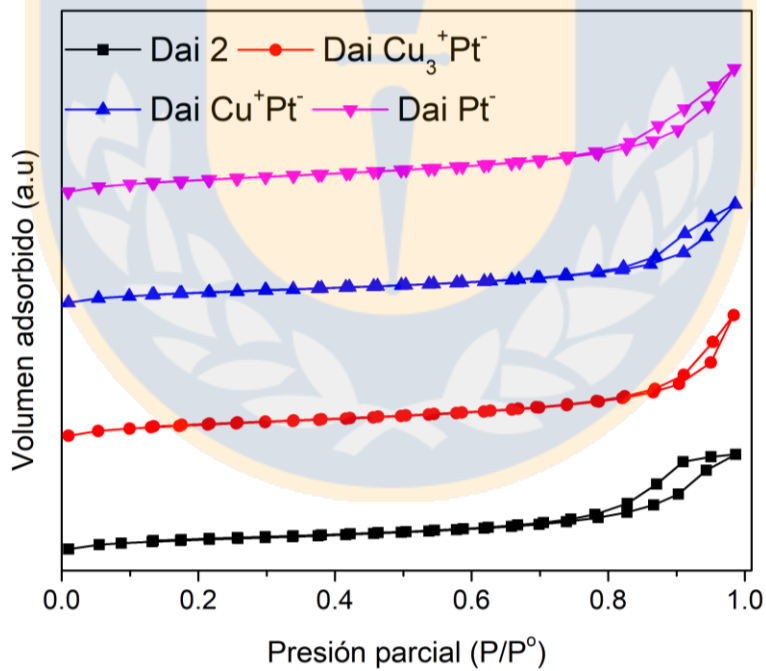


Figura A.5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores *core-shell* Cu, Pt y Cu-Pt.

Anexo B: Memoria de cálculo

B.1 Alimentación de ácido fórmico

Para el cálculo de la alimentación de ácido fórmico por medio de los saturadores se determinó una temperatura del 25°C para el baño de agua, lo que permite obtener una presión parcial de ácido fórmico como:

$$P_{AF}^0(\text{kPa}) = 10^{\left(A - \frac{B}{T(K)+C}\right)} * 100$$

$$P_{AF}^0(\text{kPa}) = 10^{\left(2.000121 - \frac{515}{(298-139.408)}\right)} * 100 = 5.674 \text{ kPa}$$

Luego, por la ley de Raoult se tiene el flujo de vapor como:

$$F_{AF} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) = \frac{P_{AF}^0 * F_{He}}{P_t - P_{AF}^0} = \frac{5.674 \text{ kPa} * 30 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{101.325 \text{ kPa} - 5.674 \text{ kPa}} = 1.781 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

Lo cual equivale a 5.6% de AF en un flujo de 30 mL/min de helio. Por medio de una línea que no pasaba por el saturador, se realizó la dilución de la concentración a ~1.8 kPa.

B.2 Régimen cinético

Criterios para difusión externa

Mears propuso que los efectos difusionales externos pueden despreciarse cuando se cumple la siguiente relación:

$$\frac{-r'_{AF} \rho_b R n}{k_c C_s} < 0.15$$

Se realizó el ejemplo de cálculo con el Pt/SiO₂-NH₂ a 120°C, 13.6 % de conversión,

El coeficiente de transferencia de materia externa se calcula con la correlación de Thoenes-Kramers,

$$Sh' = (Re')^{1/2} Sc^{1/3}$$

$$Re' = \frac{U d_{mp}}{(1 - \phi)v} ; Sc = \frac{v}{D_b}$$

Primero se calcula la velocidad superficial en el reactor (U) como:

$$U = \frac{v}{A_c} = 91 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot \frac{4}{\pi \cdot (0.8 \text{ cm})^2} \cdot \frac{393 \text{ K}}{298.15 \text{ K}}$$

$$D_b = \frac{\bar{v} \lambda}{3}$$

Para determinar \bar{v} se utiliza:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi MM}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot C_s}$$

Donde k_B : Constante de Boltzmann

MM: Masa molar del gas

σ : Diámetro de la molécula de gas

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi MM}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{g}}{(\text{cm} \cdot \text{s})^2} \cdot 393 \text{ K} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}}{\pi \cdot 3.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} = 157240 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot C_s} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (4 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2 \cdot 9.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = 2.13 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

De esta forma la difusividad en el seno queda como,

$$D_b = \frac{\bar{v} \lambda}{3} = \frac{157240 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 2.13 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}{3} = 1.11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Luego, con d_{mp} : diámetro medio del poro del soporte y ν : viscosidad cinemática la constante de materia se calcula como:

$$Re' = \frac{\phi U d_{mp}}{(1 - \phi)\nu} = \frac{0.7 \cdot 3.98 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 0.0215 \text{ cm}}{(1 - 0.7) \cdot 8.75 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 0.0228$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_b} = \frac{8.75 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}{1.13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 7753$$

$$\text{Sh}' = (\text{Re}')^{1/2} \text{Sc}^{1/3} = (0.0228)^{1/2} (7753)^{1/3} = 2.99$$

$$k_c = \frac{(1 - \phi)}{\phi} \frac{\text{Sh}' D_b}{d_p} = \frac{(1 - 0.7)}{0.7} \frac{2.99 \cdot 1.11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}{0.0215 \text{ cm}} = 0.0661 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Finalmente, el criterio queda como:

$$\frac{-r'_{AF} \rho_b R n}{k_c C_s} = \frac{7.15 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s g}} \cdot 0.851 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0.01075 \text{ cm} \cdot 1}{0.0661 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 9.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} = 0.0104 < 0.15$$

donde n: orden de la reacción

R: radio de poro del soporte

ρ_b : densidad del lecho catalítico = $(1 - \phi) \rho_c$

Φ : porosidad

ρ_c : densidad del catalizador

C_s : concentración del gas en el seno del fluido

$-r'_{AF}$: velocidad de reacción del ácido fórmico

Otro criterio que permite evaluar las limitaciones difusionales externas en forma gráfica se basa en el factor de efectividad ($\bar{\eta}$), definido como la razón entre la velocidad de reacción medida y la velocidad de reacción real, en ausencia de efectos difusionales. El producto entre el factor de efectividad y el número de Damköhler, el cual relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de difusión externa, es la variable observable utilizada por este criterio y viene dado por la expresión:

$$\bar{\eta} \text{Da} = \frac{-r_{VAF}}{k_c a C_s}$$

Donde,

$$-r'_{VAF} = -r'_{AF} * \rho_b$$

ρ_b : Velocidad de reacción por unidad de volumen de partícula

a: Razón entre el área y volumen de las partículas de catalizador

El valor de $\bar{\eta}Da$ se calcula considerando la concentración del reactivo en la superficie del catalizador igual a su concentración en el seno del gas ($C_s \sim C_0$). Con el valor obtenido se utiliza la gráfica de la Figura B.1 Factor de efectividad catalítico externo isothermal para una cinética de orden 'n', en función de la variable observable $(\eta) \bar{D}a$ (extraído) para verificar si el factor de efectividad es cercano a 1, lo que significa que los efectos difusionales se consideran despreciables.

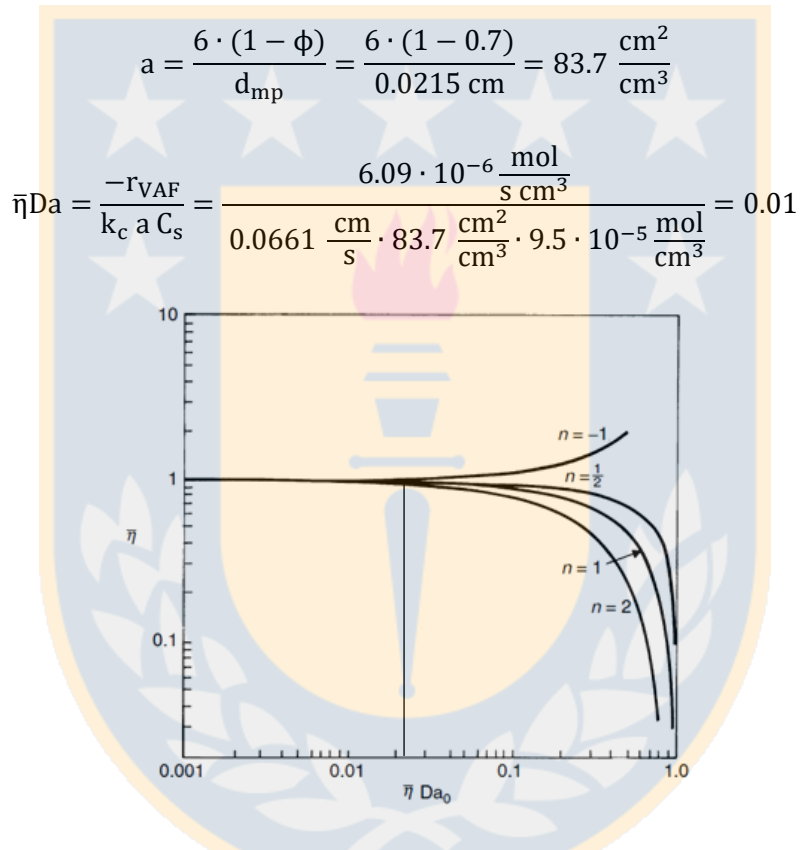


Figura B.1 Factor de efectividad catalítico externo isothermal para una cinética de orden 'n', en función de la variable observable $(\eta) \bar{D}a$ (extraído).

Y como se observa en el gráfico $\bar{\eta}$ es casi 1 por lo que cumple con el criterio y se puede asumir que $C_s \sim C_0$. Se demuestra que no hay limitaciones de transporte para este caso, pero esto también ocurre para todas las condiciones utilizadas con los catalizadores de mono y bimetálicos, con ambos soportes.

B.2.2. Criterio para difusión interna

Para evaluar la influencia de la difusión al interior de los poros del catalizador en la velocidad de reacción medida, se utiliza un criterio que viene dado por el número de Weisz-Prater. Este criterio establece que no hay limitaciones difusionales internas si se cumple:

$$N_{W-P} = \frac{-r_{VAF} R_p^2}{C_s D_{eff}} \leq 0.3$$

Donde C_s : Concentración del reactivo en la superficie externa del catalizador (mol/cm^3). Se considera igual a la concentración en el seno del gas (C_0)

D_{eff} : Difusividad efectiva en los poros (cm^2/s)

R_p : Radio del poro del catalizador (cm)

La difusividad efectiva se expresa en función de la difusividad en el seno del gas (D_b) y la difusividad de Knudsen (D_{Kn}), que corresponde a la difusividad de las moléculas al interior del poro del catalizador y se calcula como:

$$D_{KN} = \frac{\bar{v} d_{mp}}{3} = \frac{157240 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 0.0215 \text{ cm}}{3} = 1127 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

De esta manera la difusividad efectiva puede ser expresada como:

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{Kn}}}$$

Dado que λ es mucho menor que d_{mp} , la difusividad de Knudsen es mucho mayor a la difusividad en el seno del gas, y por tanto $D_{eff} \sim D_{KN}$.

Finalmente se tiene,

$$N_{W-P} = \frac{6.09 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s cm}^3} (0.01075 \text{ cm})^2}{9.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 1127 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} = 6.57 \cdot 10^{-9} \leq 0.3$$

Por lo tanto, no hay limitaciones de transporte al interior del catalizador. Esto también se repitió para el resto de los catalizadores soportados.

Anexo C: Calibraciones



Figura C.1. Calibración de CO en FID.

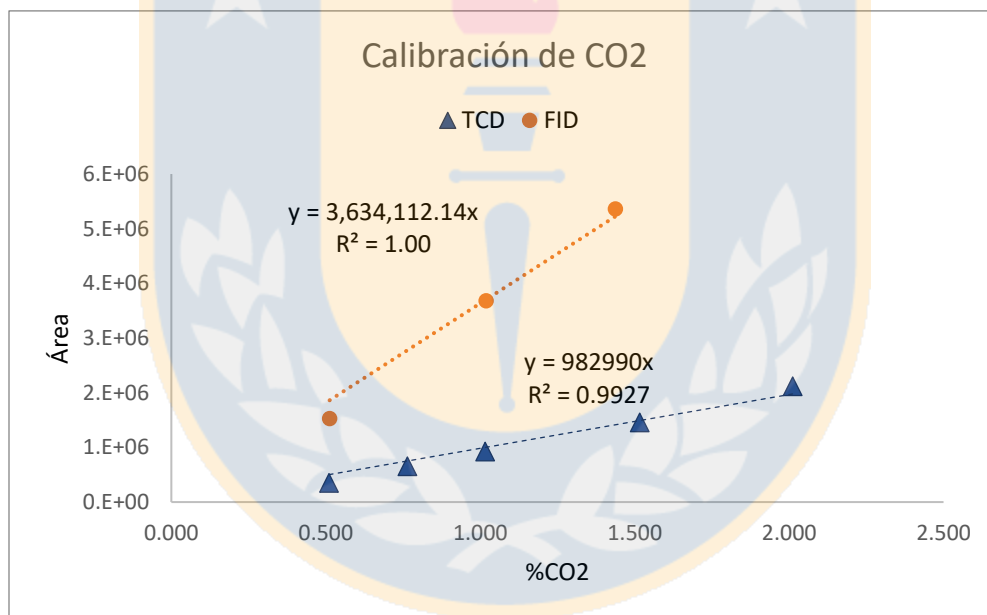


Figura C.2. Calibración de CO₂ en FID y TCD.



Figura C.3. Calibración de ácido fórmico en TCD.