



FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Inorgánica

**Desarrollo de sistemas catalíticos mesoporosos
nanoestructurados para la producción de hidrógeno y la síntesis
directa de agua oxigenada**

Memoria

Para aspirar al grado de DOCTOR por la Universidad de Sevilla

Alberto Rodríguez Gómez



Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018

Alberto Rodríguez Gómez

Desarrollo de sistemas catalíticos mesoporosos nanoestructurados para la
producción de hidrógeno y la síntesis directa de agua oxigenada

Memoria

Para aspirar al grado de DOCTOR por la Universidad de Sevilla

Dirigida por:

Dr. Alfonso Caballero Martínez

Catedrático de Universidad

Dra. Rosa Pereñíguez Rodríguez

Profesora Ayudante Doctor

Sevilla, 2018

Índice general

Capítulo 1. Introducción	7
Capítulo 2. Parte experimental	49
Capítulo 3. Caracterización físico-química de sistemas metálicos soportados en materiales mesoporosos: estudio del sistema Ni/SBA-15	75
Capítulo 4. Estudio del efecto de confinamiento del níquel en un soporte mesoporoso en la reacción de reformado seco de metano (DRM).....	89
Capítulo 5. Influencia de la adición de cobalto al sistema Ni/SBA-15 en la reacción de DRM.	111
Capítulo 6. Identificación de carburo de cobalto como sitio activo en la reacción de deshidrogenación catalítica de etanol a acetaldehído	125
Capítulo 7. Estudio de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE) mediante el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Co/SBA-15	139
Capítulo 8. Estudio de la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP) sobre catalizadores Au-Pd/SBA-15 funcionalizados en superficie	159
Capítulo 9. Conclusiones globales	177
Anexos	181

Capítulo 1. Introducción

- 1.1 Catálisis para aplicaciones energéticas y medioambientales
 - 1.1.1 Diseño de catalizadores
- 1.2 Materiales mesoporosos
 - 1.2.1 Propiedades y caracterización
 - 1.2.2 Diseño de catalizadores basados en materiales mesoporosos
 - 1.2.3 Aplicaciones de los sistemas catalíticos mesoporosos
- 1.3 Procesado de hidrocarburos. Obtención de hidrógeno y gas de síntesis
 - 1.3.1 Procesado del gas natural: reformado de metano con CO_2
 - 1.3.1.1 Catalizadores para el reformado de metano con CO_2
 - 1.3.2 Procesado de bioetanol: reformado de etanol con vapor de agua
 - 1.3.2.1 Catalizadores para el reformado de etanol con vapor de agua
- 1.4 Producción de peróxido de hidrógeno: síntesis directa a partir de H_2 y O_2
 - 1.4.1 Mecanismo de reacción y reacciones secundarias
 - 1.4.2 Catalizadores para la síntesis directa de H_2O_2
 - 1.4.3 Otros factores: temperatura, presión y disolvente
- 1.5 Objetivos y organización de la Tesis
- 1.6 Referencias bibliográficas

1.1 Catálisis para aplicaciones energéticas y medioambientales

En las últimas décadas, el aumento en la producción de la industria química así como de los requerimientos energéticos ha generado una nueva corriente de concienciación sobre el problema de la contaminación medioambiental, con lo que han aparecido conceptos como el de *química verde*. Según la EPA (US Environmental Protection Agency), la *química verde* se basa en *el uso de la química para la prevención de la contaminación y en el diseño de productos químicos y procesos que sean menos nocivos para el medio ambiente*, por lo que sería un concepto opuesto al de química “sucia”, que incluye aquellos procesos que generan un impacto medioambiental negativo. Sin embargo, esta definición excluye el término *sostenibilidad*, el cual es importante tanto desde un punto de vista medioambiental como económico. Los partidarios de la *química sostenible* defienden el concepto de riesgo sostenible, que consiste en asumir que todo proceso químico tiene un riesgo asociado y que ese riesgo debe ser minimizado.¹ Aunque la protección medioambiental no es necesariamente opuesta a una pérdida de beneficio económico, las tecnologías de los procesos involucrados requieren mejoras de forma paralela. La catálisis podría cumplir con los objetivos tanto de la química verde como de la industria, pudiendo no solo mejorar la productividad y selectividad de los procesos industriales sino también disminuir el número de etapas, reduciendo tanto el gasto en reactivos como en energía.

A principio de los años ochenta se llevó a cabo, a raíz del cierre de una planta de producción de floroglucinol (Océ Andeno), la elaboración de un estudio sobre la cantidad de residuos generados en diferentes procesos usados en la manufactura de diversos productos de química fina y farmacéutica.² En el caso concreto de la manufactura de floroglucinol, compuesto usado en la síntesis de fármacos y explosivos, se observó un importante sobrecoste asociado a la gestión de residuos (hasta 40 kg de diferentes sales inorgánicas por cada kg de floroglucinol). En este contexto, Roger A. Sheldon introdujo el concepto de factor medioambiental, *E (environmental factor)*,³ que relaciona la cantidad de residuos por cantidad de producto, evaluando el impacto en su manufactura. Un valor alto de *E* implica un mayor impacto medioambiental y, consecuentemente, económico. Así, la síntesis de fármacos sería una de las más costosas desde el punto de vista medioambiental, con valores de $E=25-100$, muy elevados si comparamos con otros procesos como las síntesis a granel de compuestos químicos ($E<5$) o el refinado de petróleo ($E<0,1$).

En 1991, Barry M. Trost⁴ introdujo el término de *eficiencia sintética*, que se refiere a la obtención de un producto a partir de materiales fácilmente disponibles de una manera selectiva. También introduce el concepto de *atom economy*, que consiste en maximizar el número de átomos de reactivos de partida que acaban en el producto. Una reacción ideal debería incorporar todos los átomos de reactivo al producto, limitando la cantidad de materias primas, eliminando las emisiones a la atmósfera y minimizando la cantidad de residuos.

Una manera de obtener mayor eficiencia sintética consiste en el uso de catalizadores. La catálisis reduce los requerimientos energéticos de un proceso químico, aumenta la velocidad y selectividad de este, y disminuye el número de etapas de separación o purificación. El mayor reto en la manufactura de productos químicos es el desarrollo de procesos basados en moléculas simples y abundantes como H_2 , CH_4 , O_2 , H_2O_2 , CO , CO_2 o NH_3 , para la síntesis de

compuestos más complejos basados en H, C, N y O. Las primeras aplicaciones de la catálisis consistieron en la manufactura de productos simples mediante reacciones sencillas como la síntesis de ácido sulfúrico, por oxidación de dióxido de azufre, o la síntesis de amoníaco, a partir de nitrógeno e hidrógeno (proceso de Haber-Bosch).⁵ En estos casos, el foco se ponía en el aumento de la velocidad de reacción a temperaturas moderadas. Sin embargo, con el paso del tiempo, su aplicación en reacciones de mayor complejidad ha llevado a la necesidad de buscar no solo altas conversiones sino evitar también reacciones secundarias que disminuyan la selectividad hacia el producto deseado. En catálisis heterogénea, los sistemas catalíticos se han diseñado tradicionalmente por medio de rutas sintéticas simples, las cuales limitan el control sobre la morfología y naturaleza de los materiales. Recientemente, la extensa investigación en nanotecnología ha dado lugar al desarrollo de sistemas catalíticos complejos con características cada vez más controladas desde un punto de vista sintético, lo que ha facilitado un mayor control de la selectividad de los procesos catalíticos, así como un mayor conocimiento sobre el mecanismo de la reacción. Una de las características más importantes desde el punto de vista de la catálisis heterogénea es el tamaño de partícula de la fase activa, generalmente un metal, el cual va a determinar el número de sitios activos del catalizador. El tamaño de partícula determina, además, la estructura superficial y las propiedades electrónicas de los metales, lo cual influye tanto en el calor de absorción como en la energía de activación para la escisión de moléculas como CO, NO_x, H₂ o NH₃.⁶

1.1.1 Diseño de catalizadores

El desarrollo de sistemas nanoparticulados ha supuesto un gran avance en el estudio de reacciones de interés medioambiental. En 1973, Bond et al.⁷ mostraron la actividad de sistemas basados en oro en la hidrogenación de olefinas. Hasta entonces, este metal noble había sido considerado un elemento inactivo en catálisis. Por otro lado, en 1987, Haruta *et al.* describieron la oxidación de CO a temperaturas por debajo de 0 °C mediante el uso de catalizadores de oro soportado en diversos óxidos, como MnO₂, CuO o Fe₂O₃.⁸ Comprobaron cómo una mayor dispersión del oro y, consecuentemente, la formación de partículas de pequeño tamaño (~5 nm) aumenta de forma importante la actividad frente a partículas de mayor tamaño (>20 nm). Su aplicación en la reducción de los niveles de CO como contaminante atmosférico es de gran importancia en la actualidad, ya que su formación está asociada a numerosos procesos industriales, con volúmenes de producción cada vez mayores, así como al sector transporte (emisiones en vehículos motorizados, aviones, etc.). En muchos casos, el único requerimiento de un proceso catalítico es una alta conversión, como en el caso de la oxidación de CO en sistemas análogos a los descritos por Haruta, donde el único producto posible es el CO₂. Sin embargo, en otras aplicaciones, como el uso de hidrógeno en las *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), para la obtención de energía eléctrica, la presencia de CO es nociva incluso en pequeñas concentraciones (ppm), por lo que se requiere su eliminación mediante oxidación de una manera selectiva, evitando reacciones paralelas indeseables como la oxidación de H₂, combustible de la PEMFC, lo cual da lugar además a la desactivación del catalizador por la formación de agua.^{9,10} En este sentido, tanto la elección del soporte, normalmente basado en CeO₂, ZrO₂ o Fe₂O₃,^{11,12,13} como la elección de la temperatura de calcinación o el uso de promotores (K, Nb o SnO₂),^{14,15} deben ser tenidos en cuenta para adaptar el sistema a las necesidades concretas. También es importante considerar el coste del

catalizador, por lo que sería conveniente buscar alternativas como la aleación o sustitución de los catalizadores basados en oro por sistemas basados en otros metales de transición como níquel o cobre.¹⁶

Como podemos observar, se han expuesto dos problemáticas asociadas a la presencia de CO como contaminante, una desde el punto de vista medioambiental y otra desde el industrial. En cada caso, las circunstancias y necesidades determinan el diseño del catalizador. Otro ejemplo es el de la eliminación de compuestos NO_x (NO, N₂O y NO₂), generados en las industrias petroquímica, metalúrgica, textil, alimentaria, etc., así como en automóviles o centrales térmicas. Las estrategias catalíticas a seguir, basadas en reacciones de reducción, dependen de factores como la fuente de emisión, la legislación o la presencia de otros contaminantes, pudiéndose diferenciar entre la reducción catalítica selectiva (SCR) y la reducción catalítica no selectiva (NSCR). Para la eliminación de NO_x tanto en automóviles como en la industria química, los catalizadores basados en óxidos como Fe₂O₃, Cu₂O, Cr₂O₃, Co₃O₄, Al₂O₃ o CeO₂, y metales nobles como Pt, Pd o Rh, han demostrado ser muy efectivos en presencia de urea, la cual se descompone en NH₃ a alta temperatura.¹⁷ En el caso de las plantas químicas industriales, los catalizadores requieren un soporte específico que adsorba NH₃, como puede ser el V₂O₅ o el WO₃,¹⁸ y que posea alta resistencia térmica, mucho mayor que la necesaria en el caso de los catalizadores en motores diésel.

Dado el uso generalizado de procesos catalíticos heterogéneos en la industria, así como el aumento en las necesidades de protección medioambiental, es interesante considerar, como ilustran los ejemplos anteriores, cómo se diseña un catalizador.¹⁹ En catálisis heterogénea, las especies activas son normalmente átomos superficiales o localizados en las aristas u otros defectos del material, sitios coordinativamente insaturados. El control de la química superficial y de la concentración de defectos requiere materiales donde la fracción de átomos en superficie sea elevada. Desde la década de los noventa, la nanotecnología se ha impulsado por la capacidad de desarrollar estructuras desde el nivel molecular al supramolecular (enfoque “bottom-up”), capacidad que ha permitido la creación de materiales nanocristalinos y nanoporosos con propiedades híbridas no encontradas a nivel molecular o másico.²⁰ Muchos descubrimientos en este sentido se pueden atribuir al avance en el diseño, en los métodos de síntesis y en las técnicas de caracterización.

1.2 Materiales mesoporosos

De acuerdo a la definición establecida por la IUPAC, los materiales mesoporosos son aquellos cuyos poros poseen un tamaño en el rango de 2-50 nm. Desde que en 1992 Beck *et al.*²¹ desarrollaran una familia de materiales de sílice mesoporosa, denominada M41S (Mobil Corporation), usando cristales líquidos (surfactantes) como moldes, se ha sintetizado una amplia variedad de materiales de diversa geometría de poro (cúbica, hexagonal, laminar, etc.) basados en diferentes composiciones (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc.), con ejemplos como el de la sílice mesoporosa MCM-41 o el CMK-3, basado en carbono. El desarrollo de estos materiales ha supuesto un gran avance en diferentes áreas de la química y de la ciencia de materiales. Sus características estructurales confieren una alta superficie específica, gran volumen de poro, y tamaños de poro controlables desde la unidad a las decenas de nanómetro. Hasta el descubrimiento de la familia M41S, el desarrollo de materiales porosos estaba restringido al límite superior de 1 nm de diámetro de poro impuesto por las zeolitas.²² En un principio, estos materiales se emplearon en diferentes aplicaciones asociadas a la industria petroquímica, ya que podían facilitar la accesibilidad de moléculas de gran tamaño a la estructura porosa para su craqueo catalítico. Sin embargo, en la práctica hay grandes limitaciones para su uso debido a su relativa baja estabilidad térmica. En cualquier caso, la síntesis de estos nuevos materiales supuso la apertura de nuevas posibilidades en la preparación de sistemas catalíticos con poros uniformes en el rango del mesoporo, lo que ha permitido llevar a cabo reacciones catalíticas con moléculas de gran tamaño presentes en el crudo así como sintetizar productos de química fina. Entre los puntos fuertes del método se encuentran su versatilidad, robustez, simplicidad y habilidad para producir estructuras porosas complejas.

Con objeto de explicar la manera en que se forman estos materiales, Beck propuso el mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*),²¹ por el que se explica cómo la estructura del material mesoporoso quedaría definida por la organización de las moléculas de surfactante en disolución. Según este mecanismo, las moléculas de surfactante se disponen en forma de cilindros micelares (*rods*), que se asocian dando lugar a una estructura hexagonal. Esto puede ocurrir previamente o tras la adición del precursor inorgánico (de sílice o sílice-alúmina), que condensa alrededor de las estructuras micelares (Figura 1.1).

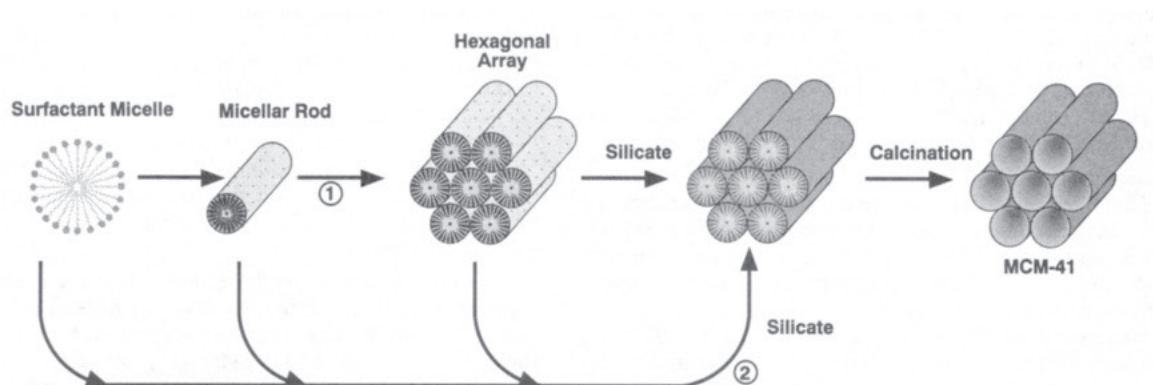


Figura 1.1 Posibles rutas para el mecanismo LCT en la síntesis de la MCM-41 propuestos por Beck.²¹

Este mecanismo diferencia entre dos posibles rutas: la formación del cristal líquido previamente a la adición del precursor inorgánico ① (*True Liquid-Crystal Templating mechanism*), o una segunda ruta, consistente en la formación de la estructura hexagonal por interacción entre el surfactante y el precursor inorgánico ② (*Cooperative Assembly Pathway*).

Las diversas evidencias experimentales han dado lugar a un rechazo general al mecanismo basado en la ruta denominada *True Liquid-Crystal Templating mechanism* ①. Los primeros materiales mesoporos se prepararon a partir de surfactantes iónicos, concretamente de sales amónicas cuaternarias. La influencia electrostática de la interacción entre el surfactante y el precursor inorgánico sobre la conformación final de la mesofase es muy importante, lo que apoyaría la hipótesis del *Cooperative Assembly Pathway* ②. En general, estos materiales no tienen un gran interés catalítico, ya que la accesibilidad a la superficie interna de los mesoporos está restringida por la presencia del surfactante, el cual no puede ser eliminado por calcinación, pues supondría el colapso de la estructura de la mesofase, la cual es térmicamente inestable.²³

Sin embargo, Pinnavia *et al.*²⁴ desarrollaron los materiales denominados HMS y MSU, a partir de aminas primarias y óxidos de polietileno, donde la interacción entre el surfactante y el precursor inorgánico es de tipo no-iónica. La mesofase se estabiliza en este caso a través de enlaces de hidrógeno, por lo que el surfactante puede ser extraído con etanol o agua. Sus propiedades en cuanto a porosidad y área superficial específica son similares a las de la MCM-41, salvo que poseen una mayor dispersión en el tamaño de poro. Sin embargo, este puede ser controlado modificando la longitud de la cadena alquílica del surfactante. Además, la mesoestructura e interconectividad de los poros puede ser controlada usando mesitileno.²⁵

Entre los surfactantes más útiles y de mayor aplicación en los últimos años se encuentran los copolímeros en bloque formados por la asociación de cadenas de polímeros. Los más usados son los de la familia *Pluronic*, formados por poli(óxido de etileno)_x-poli(óxido de propileno)_y-poli(óxido de etileno)_x, que se comportan como cristales líquidos en disolución acuosa. Mediante este tipo de surfactante se pueden preparar materiales mesoporosos en condiciones fuertemente ácidas, donde los monómeros de óxido de etileno y las especies catiónicas de silicato interactúan favoreciendo la formación de la mesofase. En 1998, Zhao *et al.*²⁶ sintetizaron uno de los materiales mesoporosos de mayor fama obtenido a partir de este tipo de surfactante, el material de sílice denominado SBA-15. En 2008, Zholobenko *et al.*²⁷ describieron de forma detallada su formación a partir del mecanismo cooperativo (②), demostrando a través de la técnica de dispersión inelástica de neutrones la formación de micelas esféricas del surfactante, *Pluronic 123*, en los primeros estadios de la síntesis y la consecutiva formación de *rods* promovida por la interacción entre la fase orgánica (surfactante) e inorgánica (precursor silícico) previamente a la precipitación del sólido. Se trata de un material con una estructura hexagonal 2D, que exhibe su porosidad en forma de canales con diámetros ajustables entre 6-15 nm. Además, la pared entre canales posee un espesor de 3-7 nm que, en comparación con otros materiales como la MCM-41 (con espesor de ~1 nm), confiere una mayor estabilidad térmica e hidrotermal. Estas propiedades hacen que materiales como la SBA-15 puedan actuar como soporte catalítico en reacciones exigentes desde el punto de vista hidrotermal (alta temperatura y alta presión de vapor de agua).

Una de las razones que explican un mayor avance en el desarrollo de nuevos materiales mesoporosos es el avance en las técnicas de caracterización, y esto se puede ilustrar mediante el siguiente ejemplo: en 1971, Chiola *et al.*²⁸ patentaron un material para la compañía Sylvania Electric Products Inc. que denominaron como sílice de baja densidad (*low-bulk density silica*). Dos décadas más tarde, la compañía Mobil patentó el material de sílice mesoporosa MCM-41, del cual detallaron sus propiedades mediante diversas técnicas de caracterización. Curiosamente, en 1997, Di renzo *et al.*²⁹ reprodujeron la síntesis del material de Sylvania Electric Products Inc., lo caracterizaron y encontraron que poseía las mismas propiedades que la MCM-41. Como anécdota, en el artículo publicado por Di renzo se compara esta historia con la del descubrimiento de América por parte de Colón en 1492, pues está documentado que 500 años atrás, Leif Erikson, hijo del explorador Erik “el Rojo”, visitó este continente, hecho que algunos consideran menospreciado por la historia contemporánea (de la misma manera que la patente de Chiola *et al.*).

1.2.1 Propiedades y caracterización

La caracterización de materiales mesoporosos, aunque ahora ya sistematizada, posee cierta complejidad. Requiere el uso de un conjunto de técnicas como la difracción de rayos-X, la microscopía electrónica de transmisión o el análisis superficial por fisisorción de gases. Se trata de materiales sin estructura cristalina a nivel atómico, por lo que no muestran picos de difracción a alto ángulo ($2\theta > 5^\circ$). Sin embargo, sí poseen orden estructural, debido a la propia formación ordenada de poros. Esto se traduce en picos de difracción a bajo ángulo (Figura 1.2), que se corresponden con distancias interplanares del orden del nanómetro.

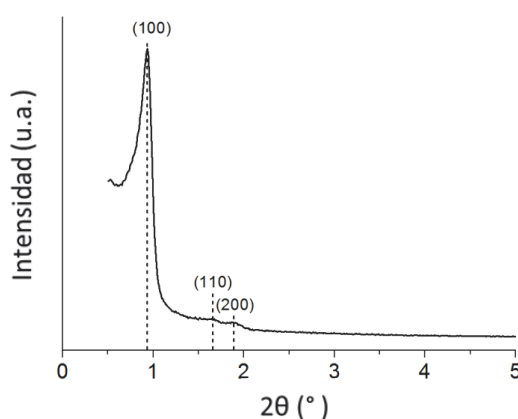


Figura 1.2 Patrón de difracción a bajo ángulo del material mesoporoso SBA-15.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) nos permite identificar esta estructura de una manera visual. En la imagen TEM de la Figura 1.3 se pueden distinguir tanto la disposición hexagonal de los poros de la SBA-15, desde un enfoque transversal (dcha.), como la presencia de canales paralelos entre sí (izda.). La técnica de difracción de rayos-X (DRX)

junto con la microscopía electrónica permite calcular distancias entre canales así como el diámetro de paredes y poros. Sin embargo, no todo el material posee el mismo orden, ya que pueden coexistir partículas con diferente tamaño de poro o disposición de estos, e incluso zonas desordenadas.

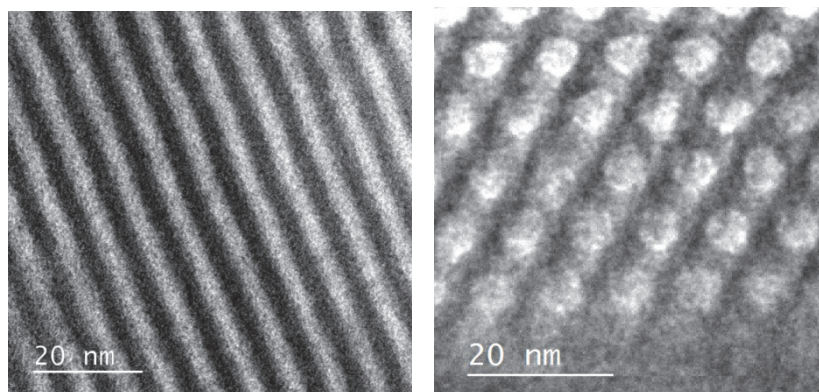


Figura 1.3 Fotografías por microscopía electrónica de transmisión del material mesoporoso SBA-15.

En este sentido, una técnica interesante para la caracterización de materiales porosos es la de fisisorción de un gas inerte (normalmente nitrógeno), la cual nos permite obtener información sobre la superficie específica del material así como de la distribución y tamaño de poro. Esta información se puede obtener mediante el análisis de su isoterma de adsorción-desorción, la cual relaciona la cantidad molar gas que adsorbe-desorbe el material en función de la presión del gas a una temperatura constante. La isoterma de adsorción-desorción de materiales mesoporosos presenta una forma característica (denominada de Tipo IV según la clasificación de Brunauer)³⁰ con la presencia de un ciclo de histéresis a alta presión relativa (Figura 1.4).

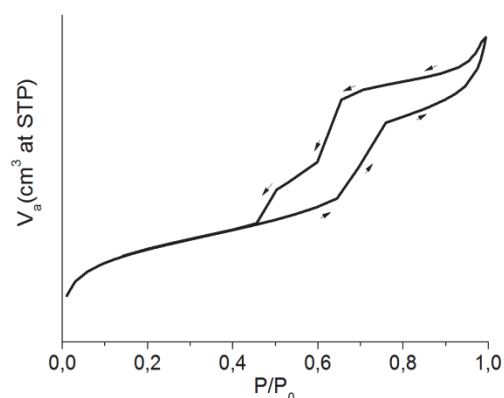


Figura 1.4 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del material mesoporoso SBA-15.

A partir de un análisis matemático de la isoterma basado en la teoría BET (Brunauer, Emmett y Teller)³¹ se puede extraer información sobre la superficie específica del material, la distribución de tamaño y volumen de poro, e incluso de la microporosidad.

1.2.2 Diseño de catalizadores basados en materiales mesoporosos

Los materiales de sílice mesoporosa como tal poseen un número limitado de aplicaciones como catalizador heterogéneo. Son inertes desde el punto de vista químico, aunque poseen cierta acidez en superficie por la presencia de grupos –OH. Sin embargo, es posible aumentar su acidez generando sitios Brønsted en superficie mediante sustituciones isomórficas (incluyendo, por ejemplo, cationes Al^{3+} en la red cristalina de SiO_2) que abren la posibilidad de producir catalizadores monofuncionales para reacciones ácido/base, así como sistemas bifuncionales en los que se incorpore algún óxido metálico para reacciones redox, como las de oxidación selectiva o reducción de contaminantes atmosféricos. Los sitios ácidos pueden ser modificados sustituyendo protones por cationes alcalinos, generando sitios básicos, que modifiquen las propiedades ácido-base del catalizador, adaptándolas a las necesidades concretas de la reacción. Estas nuevas propiedades pueden ser aplicadas al craqueo de hidrocarburos de gran tamaño, que en zeolitas es inviable debido al tamaño reducido de poro, o a reacciones de alquilación tipo Friedel-Crafts de compuestos aromáticos, que requieren sitios moderadamente ácidos.³² Tras el descubrimiento de la familia de materiales mesoporosos M41S, el objetivo de muchas investigaciones fue sustituir a las zeolitas por este tipo de materiales análogos, modificando sus propiedades para adaptarlas a las condiciones de trabajo de estas (estabilidad térmica, propiedades ácido-base, etc.), así como ampliando su marco de aplicación.³³ Sin embargo, actualmente, estos materiales presentan aplicaciones importantes como soporte catalítico. Los sistemas catalíticos basados en metales de transición soportados en sílice mesoporosa han despertado un gran interés debido, entre otras razones, a una alta transferencia de masa, favorecida por un gran tamaño de poro, así como al hecho de que una alta superficie específica facilita la dispersión de la fase activa metálica, aumentando el número de sitios activos del catalizador.

Existen diferentes estrategias para la aplicación de los materiales mesoporosos en el diseño de catalizadores. Atendiendo a la manera en que la fase activa se asocia a estos, pueden distinguirse tres procedimientos diferentes:

(a) *Incorporación de la fase activa en la estructura de la sílice.* Consiste en sustituir átomos de Si por otro metal (Sn, Fe, Ga, Ti, Al, etc.) con el fin de obtener sitios activos ácidos o redox para diferentes tipos de reacciones catalíticas. Esto se puede hacer de forma directa durante la síntesis del propio material mesoporoso, añadiendo el precursor metálico sobre la mezcla sintética previamente a la formación de la mesofase; o de forma indirecta, por *grafting*, normalmente, de alcóxidos metálicos. Estos reaccionan en superficie formando enlaces Si-O-M. La inclusión de heteroátomos en la matriz de sílice confiere nuevas propiedades al sólido mesoporoso tanto catalíticas como mecánicas o térmicas.

(b) *Incorporación de la fase activa sobre la superficie interna de la mesoestructura.*

Entre los métodos para llevarlo a cabo, el más frecuente consiste en impregnar el material mesoporoso con una disolución que contenga al precursor de la fase activa, seguido de la eliminación del disolvente mediante tratamiento térmico. Este procedimiento suele dar lugar a la formación de partículas de una gran variedad de tamaños, localizadas tanto dentro como fuera de la estructura de mesoporos. Entre las estrategias seguidas para controlar este método de una manera más efectiva, como por ejemplo, localizando la fase activa dentro de la estructura mesoporosa, se pueden destacar la impregnación hasta humedad incipiente (IWI) o la impregnación por evaporación a vacío. En ambos casos, la aplicación de ultrasonidos puede favorecer la introducción de la disolución en los mesoporos. El uso de fluidos supercríticos también puede favorecer la disminución de la viscosidad, aumentando la difusión de la fase activa a través del soporte. Una alternativa al método de impregnación es el de deposición-precipitación, que consiste en la precipitación de forma homogénea del precursor de la fase activa mediante la adición de un agente químico. Este, normalmente una base, provoca la deposición de la fase activa sobre el soporte en forma de hidróxido. Por último, existen también métodos más sofisticados como la deposición en fase gas, en los que la fase activa es introducida en el soporte a partir de un precursor volátil.

(c) *Incorporación de la fase activa sobre la superficie interna del soporte modificando la mesoestructura.* Consiste en la modificación previa de las propiedades superficiales del soporte, como la carga eléctrica o su composición, para facilitar la introducción de la fase activa en el interior de la mesoestructura. Una técnica consiste en la funcionalización de la superficie de sílice mediante grupos orgánicos a través de la técnica de *grafting*, que permite la introducción de la fase metálica por interacción electrostática entre el precursor metálico en forma iónica y el grupo orgánico (*template ion-exchange*), actuando este como punto de anclaje de la fase activa. Este método consigue, además de una alta dispersión de la fase activa, la formación de centros activos metálicos aislados atómicamente. Otra técnica consiste en la formación de silicatos metálicos sobre el soporte de sílice mesoporosa por síntesis directa (método sol-gel) o por modificación posterior mediante tratamientos básicos en presencia del precursor metálico. Esta técnica supone, inicialmente, la incorporación de la fase activa a la estructura del soporte, seguido por un tratamiento de reducción, que provoca la migración de la fase metálica reducida a la superficie del soporte. En este caso, normalmente, la fase activa presenta una fuerte interacción con el soporte.

1.2.3 Aplicaciones de los sistemas catalíticos mesoporosos

Como se ha explicado anteriormente, los materiales mesoporosos poseen un gran número de aplicaciones en el campo de la catálisis heterogénea como soporte catalítico, aunque también se utilizan como adsorbentes, sensores químicos, sistemas para la administración de fármacos, así como en celdas solares o baterías.³⁴ García-Martínez *et al.* hacen una revisión sobre su uso en diferentes tecnologías para la obtención de energía *limpia* o menos contaminante.³⁴ En general, su uso más extendido en aplicaciones catalíticas consiste en la producción de biocombustibles así como en la valorización de gases de efecto

invernadero, como son el metano y el dióxido de carbono, para la obtención de productos de valor añadido.

El uso de estos sistemas catalíticos mesoporosos en la producción de bio-combustibles, como alternativa a las zeolitas, ha mejorado tanto la estabilidad como la selectividad de muchos procesos catalíticos, debido principalmente a que permiten trabajar con menores velocidades espaciales, además de mostrar una menor resistencia a la transferencia de masa.³⁵ También han tenido un papel importante en la valorización de gases de efecto invernadero (Figura 1.5), gracias a la estabilidad de los catalizadores frente a la formación de depósitos carbonosos que bloquean los sitios activos del catalizador, como proponen Chu *et al.* para la reacción de aromatización de metano ① con ZSM-5 jerarquizada³⁶, o Botas *et al.*³⁷ en la descomposición catalítica de metano ② con el material de carbón mesoporoso CMK-5. Además, la utilización de soportes mesoporosos como la SBA-15 o la MCM-41 han demostrado ser eficaces en la formación de partículas de tamaño reducido y homogéneo que, junto con el uso de promotores básicos, han dado lugar a sistemas prometedores en reacciones de valorización de CO₂^{38,39,40} ③ y reformado de metano^{41,42} ④, dando lugar a una menor formación de coque^{41,43}. Por último, la fijación de CO₂ sobre moléculas orgánicas ⑤ también ha despertado interés recientemente. Un ejemplo es la funcionalización orgánica de estos materiales con precursores de siloxano, mediante la cual se ha conseguido aumentar el número de sitios activos además de favorecer la difusión de reactivos para la síntesis de carbonatos cíclicos.^{44,45}

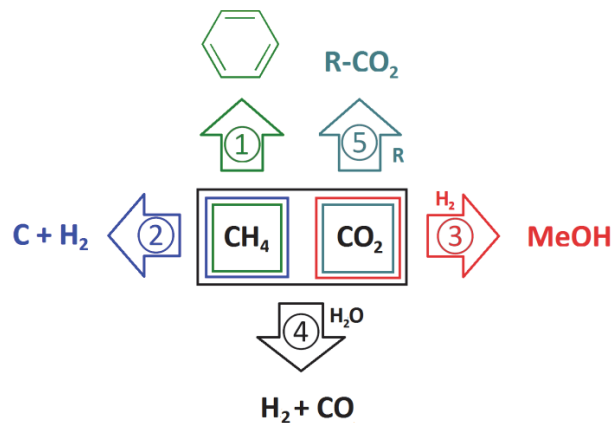


Figura 1.5 Posibilidades en la valorización de gases de efecto invernadero.

1.3 Procesado de hidrocarburos. Obtención de hidrógeno y gas de síntesis

La demanda mundial de energía actual es de ~19 TW/año. Teniendo en cuenta el aumento de la demanda energética *per capita* así como el aumento de población previstos para 2050 (desde los 7500 millones de habitantes actuales a los 9600 millones estimados para entonces), la demanda de energía mundial podría llegar a ser cercana a los 50 TW. Para entonces, teniendo en cuenta el modelo energético actual, las reservas de petróleo estarían seriamente mermadas y solo el carbón seguiría siendo abundante.⁴⁶ Además, el aumento progresivo en la demanda energética mundial, conlleva un aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, procedente de la combustión de estas mismas fuentes fósiles. Estos factores han desencadenado una serie de medidas adoptadas, en mayor o menor medida, por las principales potencias económicas del mundo con objeto de eliminar la dependencia energética sobre estas fuentes perecedoras y contaminantes.

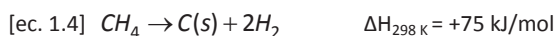
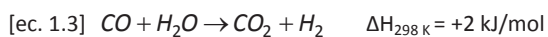
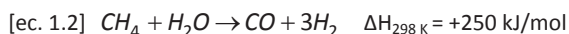
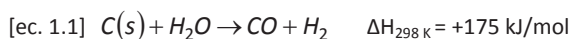
Algunas alternativas como fuentes de energía primaria son la termonuclear, solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica o de corrientes marinas. Sin embargo, solo una parte del consumo energético mundial proviene directamente de la red eléctrica, procediendo la mayor parte de sustancias portadoras de energía, combustibles, tanto en el ámbito doméstico como en los medios de transporte.⁴⁷ Por tanto, las fuentes de energía primaria deben poder ser almacenadas en forma de portadores de energía (vectores energéticos). Barbir y Veziroglu⁴⁷ [1992] discutieron sobre los posibles candidatos que podrían sustituir a las fuentes fósiles como portadores de energía. Entre ellos (metanol, metano, gasolina sintética, etanol, etc.), el hidrógeno molecular sería el que mejor cumple con una serie de criterios: facilidad en su transporte, versatilidad, eficiencia energética, compatibilidad con el medio ambiente, seguridad y coste total.

J.A. Turner define la *economía del hidrógeno* como “la producción, almacenaje, distribución y uso de hidrógeno como portador de energía”.⁴⁸ Este concepto ha crecido de forma importante desde la crisis energética de 1973, que puso de relieve la importancia de administrar las reservas de combustibles fósiles. Algunas asociaciones como *The International Association of Hydrogen Energy* (IAHE) han promovido la idea de una economía basada en el hidrógeno, manteniendo una intensa actividad divulgativa desde 1976, cuando se celebró por primera vez la *World Hydrogen Energy Conference* (WHEC) en Miami, que se ha mantenido con carácter bianual, realizándose por última vez en Zaragoza en 2016.⁴⁹ El objetivo de asociaciones de este tipo es acelerar el proceso por el cual el hidrógeno se convierta en el principal medio por el cual la humanidad obtenga energía de una manera menos perjudicial para el medio ambiente.

Muradova y Veziroglu⁵⁰ proponen un modelo de producción de energía sostenible basado en diferentes tecnologías existentes en un mayor o menor estado de desarrollo, entre las que se encuentran las fuentes de energía nuclear o las fuentes de energía renovable. De entre las diferentes alternativas tecnológicas, en la Figura 1.6 se describen aquellas asociadas a la producción de hidrógeno como vector energético.

① **Producción de hidrógeno mediante fuentes fósiles:** esta opción tiene atractivo en cuanto al uso de una infraestructura basada en el carbón fósil para la obtención de un portador de energía menos nocivo para el medio ambiente, como es el hidrógeno. Pero para que esto sea así, la producción de hidrógeno debe estar acoplada al control de las emisiones de CO₂. Tanto la gasificación de carbón [ec. 1.1] como el reformado de metano (principal componente del gas natural) con vapor de agua [ec. 1.2] dan lugar a la formación de monóxido de carbono como subproducto. Este puede ser oxidado con agua para formar CO₂ (*water gas shift*) [ec. 1.3], el cual debe ser secuestrado para evitar su subsecuente emisión a la atmósfera.

Otra alternativa para el procesado de metano es su descomposición [ec. 1.4]. De esta manera se obtiene hidrógeno y carbón como subproducto que, a diferencia del CO₂, es almacenado fácilmente. Tanto este proceso como los de gasificación de carbono y reformado de metano consumen altas cantidades de energía, por lo que su viabilidad depende en gran medida de su diseño y optimización, así como del desarrollo de catalizadores.



② **Producción de hidrógeno mediante energía nuclear:** las plantas nucleares pueden abastecer de energía eléctrica para uso industrial y doméstico. Su uso en medios de locomoción u otras aplicaciones no estacionarias, es aún muy limitado. Existen diferentes tecnologías para obtener hidrógeno mediante energía nuclear que, en todos los casos, se basan en la ruptura de la molécula de agua: radiólisis, electrólisis a alta/baja temperatura mediante el acoplamiento a reactores nucleares, o mediante ciclos termoquímicos. La aplicación de estos últimos en reactores nucleares de alta temperatura, necesarios para una alta eficiencia (40-60%), requiere materiales con alta resistencia a la corrosión química y estabilidad a altas temperaturas, por lo que es una tecnología aún en desarrollo.

③ **Producción de hidrógeno mediante fuentes de energía renovable:** entre las diferentes alternativas se encuentran la biomasa, la energía solar, la hidráulica o la eólica. A partir de la biomasa se pueden obtener productos como el biogás, bioetanol, biodiesel, etc., que pueden ser gasificados o reformados para la obtención de hidrógeno. A diferencia de los combustibles fósiles, en las fuentes de energía renovable, la cantidad neta de CO₂ producido se puede equiparar a la que consumen los propios vegetales, ya que la regeneración de biomasa supone la asimilación de CO₂. Por otro lado, entre las fuentes renovables no carbogénicas el sistema de obtención de hidrógeno es muy similar. Mediante la energía solar, eólica o hidráulica se obtiene electricidad, que puede ser usada para electrolizar agua. Por último, en el caso de la energía solar, existen otras alternativas para la obtención de hidrógeno a partir del agua, como son los métodos de fotoconversión directa (fotocatalítica, fotoelectroquímica o fotobiológica).

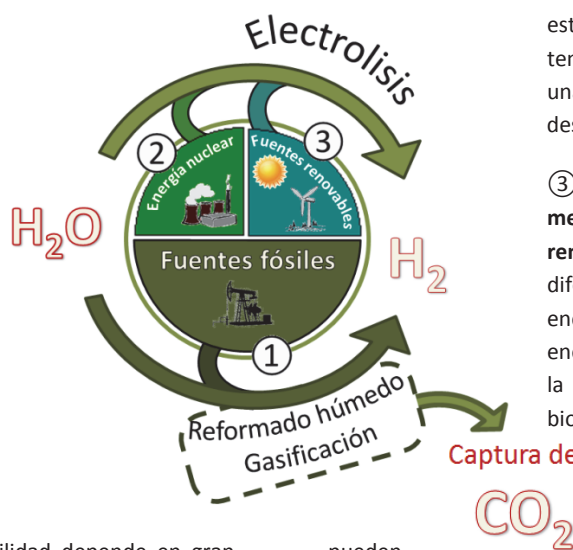


Figura 1.6 Propuesta de tecnologías para una producción sostenible de hidrógeno.

Uno de los objetivos desde el punto de vista medioambiental consiste en establecer sistemas de energía renovable para la producción de hidrógeno. La principal dificultad para tal fin es la limitación técnica actual, lo que conlleva una baja eficiencia en la mayoría de los casos, bloqueando el desarrollo de infraestructuras específicas. El desarrollo de infraestructuras para

la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, como el carbón o el gas natural, podría ser un punto de partida en un modelo de transición que vaya integrando progresivamente sistemas de energía sostenible.⁴⁸ La Figura 1.7 ilustra este modelo desde una perspectiva a largo plazo.

Main hydrogen pathways: the long term perspective

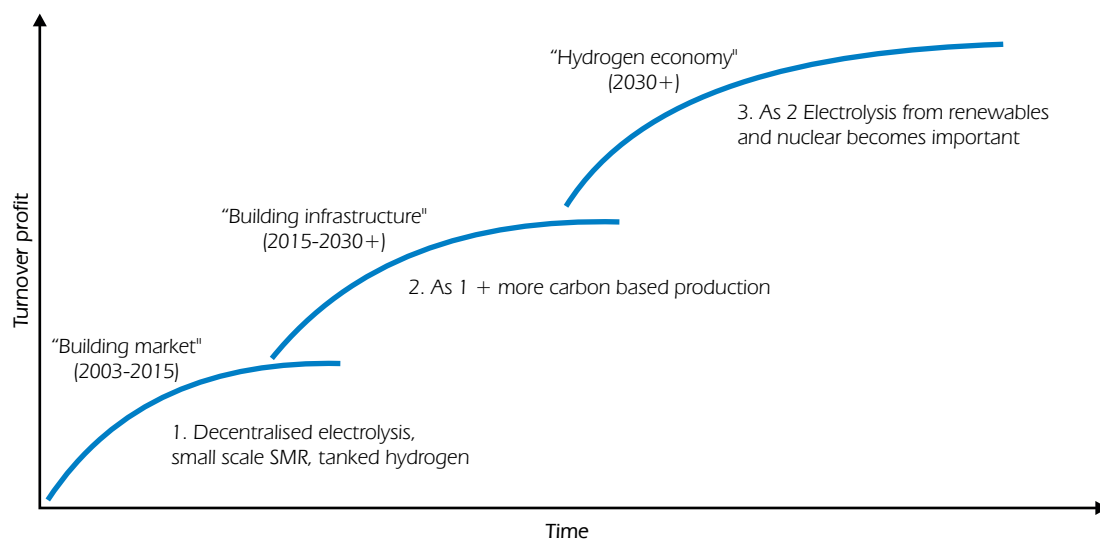


Figura 1.7 Descripción gráfica del modelo evolución para el establecimiento de una economía del hidrógeno según la *International Energy Agency*.⁵¹

Según este modelo, actualmente podríamos encontrarnos en una etapa de transición entre la sistematización a pequeña escala y la implementación de infraestructuras a mayor nivel. Actualmente, la electrolisis del agua y el reformado de gas natural a pequeña escala están siendo las principales vías para la producción de hidrógeno, facilitando el desarrollo de infraestructuras para un mayor consumo de este en el futuro. A medio plazo, la electrolisis del agua parece ser la mejor opción si consideramos la obsolescencia de las fuentes de energía fósil. Sin embargo, actualmente solo el 4% de la producción mundial de hidrógeno es obtenida por electrolisis, y esto es debido al alto coste energético que supone generar electricidad. La manera más económica (además de menos perjudicial para el medio ambiente) consiste en su obtención a partir de fuentes primarias como la solar o hidroeléctrica, cuya rentabilidad depende de factores climatológicos y de localización.⁵² Por otro lado, la producción de hidrógeno basada en combustibles fósiles con captura y almacenamiento de CO₂ es factible, aunque requiere aun importantes avances técnicos.

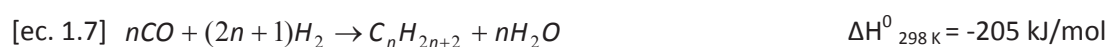
1.3.1 Procesado del gas natural. Reformado de metano con CO₂

El procesado del gas natural, cuyo principal componente es metano (~90%), es actualmente el medio más común de obtención de hidrógeno para uso comercial, sobre todo debido a su alta abundancia a nivel mundial. Es la principal fuente de hidrógeno para la

producción de amoníaco (Proceso de Haber-Bosch), así como de gas de síntesis (*syngas*) para la producción de metanol, dimetiléter (DME) y para las reacciones del proceso Fischer-Tropsch.⁵³ Desde un punto de vista medioambiental, de entre los combustibles de origen fósil, el metano es el compuesto con mayor densidad energética, por lo que su aprovechamiento como fuente de energía puede amortiguar en parte las emisiones de CO₂. Entre las técnicas utilizadas para su procesamiento se encuentran el reformado con vapor de agua (SRM)[ec. 1.1], la oxidación parcial (POX)[ec. 1.5] y el reformado autotérmico (ATR)[ec. 1.6].



El reformado de metano con vapor de agua es un proceso endotérmico, por lo que requiere un suministro externo de energía. Se realiza mediante el uso de catalizadores a temperaturas de entre 700-850 °C, y produce gas de síntesis con una relación molar H₂/CO≈3, lo que significa que opera a temperaturas más moderadas que la reacción de oxidación parcial (950-1100 °C), y produce gas de síntesis más enriquecido en hidrógeno. La oxidación parcial [ec. 1.5], en cambio, no requiere suministro de calor externo, ya que este se obtiene por la propia combustión controlada del metano. Además, no necesita el uso de catalizadores (aunque su uso posibilita trabajar a menores temperaturas) y produce gas de síntesis con una relación molar H₂/CO≈2, útil en la síntesis de alcanos de cadena larga por el proceso de Fischer-Tropsch [ec. 1.7]:



Por último, el reformado autotérmico combina ambos procesos (SRM y POX), de manera que la oxidación parcial aporta el calor necesario para el reformado con vapor de agua, resultando en un proceso térmicamente neutro (modificando la estequiometría de la ecuación [ec. 1.6] para tal fin). Tanto la oxidación parcial de metano como el reformado autotérmico requieren instalaciones complejas y costosas, ya que es necesaria la purificación previa del oxígeno que va a ser usado en la reacción (el ~40% del coste de una planta de producción de gas de síntesis a través de estos procesos se asocia a la planta de oxígeno),⁵⁴ lo que convierten al reformado de metano con vapor de agua en el proceso preferido industrialmente para la producción de hidrógeno. Una de las aplicaciones del gas de síntesis enriquecido en hidrógeno obtenido por esta reacción es la de su uso en las PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), dispositivos para la obtención de energía eléctrica mediante la rotura de la molécula de hidrógeno. Estos dispositivos, que operan a baja temperatura, podrían sustituir a los motores de combustión convencionales para su aplicación en medios de transporte. Sin embargo, sus condiciones de operación a baja temperatura, hacen que la presencia de CO en concentraciones superiores a las 10 ppm de lugar al envenenamiento del ánodo, generalmente de platino, usado para generar corriente eléctrica.⁵⁵ Así, la generación de hidrógeno por reformado de metano requiere normalmente sucesivos pasos de eliminación de CO (*water gas shift*, *PROX*, metanación).

Uno de los aspectos más importantes a considerar en la explotación de muchos de los depósitos de gas natural es que encuentran en lugares alejados de zonas pobladas, lo que supone un problema adicional, ya que es necesario su transporte a los lugares de destino

donde va a ser procesado. La licuefacción de gas natural (LNG) es una alternativa para la solución de este problema, pero tiene el inconveniente de que es muy costosa. Otra opción más práctica consiste en su conversión a gas de síntesis mediante la anteriormente descrita reacción de reformado, y transformarlo posteriormente en combustibles líquidos (*synfuels*) de alta densidad energética utilizando el proceso de Fischer-Tropsch. Estos compuestos poseen un considerable valor añadido debido, entre otras razones, a su alto índice de octano, así como a la ausencia de azufre y compuestos aromáticos en su composición.⁵⁴

Una dificultad de este proceso de transformación viene dado por el hecho de que la síntesis de Fischer-Tropsch requiere gas de síntesis con relación molar $H_2/CO \leq 2$, mientras que en el reformado de metano con vapor de agua se produce *syngas* con valores $H_2/CO \approx 3$. Por tanto, se necesitan pasos adicionales para ajustar este valor al requerido. Esto se puede solucionar utilizando el denominado *bi-reforming*, una combinación entre el reformado de metano con vapor de agua con el reformado seco de metano (DRM)[ec. 1.8], que usa CO_2 como reactivo, una opción que además tiene un gran atractivo teniendo en cuenta las previsiones de la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) de un aumento de las emisiones de CO_2 en un 50% para 2050.⁵⁶



El *bi-reforming* acopla ambos procesos con una relación $CH_4/CO_2/H_2O = 3/1/2$, obteniendo así gas de síntesis con una relación molar $H_2/CO \approx 2$, propia para la síntesis de metanol y, consecuentemente, de hidrocarburos derivados. Se han publicado un gran número de trabajos en los que se asocian las ventajas del *bi-reforming* a la posibilidad de ajuste de la relación molar H_2/CO (variando la relación $H_2O/(H_2O+CO_2)$) para poder adaptarla a diferentes requerimientos industriales.^{57,56} Este proceso tiene como ventaja adicional la transformación simultánea de ambos gases de efecto invernadero en productos de valor añadido. Además, la presencia de altas concentraciones de CO_2 en numerosos yacimientos de gas natural, como el yacimiento East Natuna en Indonesia, con un 70%,⁵⁸ o los de Malasia, que poseen entre un 28-87%,⁵⁹ hace atractiva la idea de tratarlo como un recurso en vez de como un subproducto indeseable. Igualmente, el denominado biogás (*landfill gas*), producido por descomposición anaeróbica de materia orgánica, se ha convertido en una posible alternativa al gas natural, pues contiene CH_4 y CO_2 en concentraciones similares (45-55% de CH_4 y un 30-40% de CO_2 , usualmente). Aunque aún estamos lejos de la implementación de tecnologías para el aprovechamiento de este, su potencial es elevado si tenemos en cuenta que en los vertederos, la principal fuente de biogás, se produce una gran parte de las emisiones de metano a la atmósfera (13-20% en EEUU durante 2006),⁶⁰ situándose en tercer lugar tras la agricultura y las minas de carbón,⁶¹ por lo que resulta atractivo desde el punto de vista medioambiental al tratarse, a diferencia del gas natural, de una fuente de energía renovable.

1.3.1.1 Catalizadores para el reformado de metano con CO_2

Franz Fischer y Hans Tropsch realizaron los primeros estudios sobre el reformado de metano con CO_2 en presencia de catalizadores de níquel y cobalto en 1928.⁶² Desde entonces hasta hoy, los catalizadores basados en níquel y cobalto siguen siendo los sistemas catalíticos

más utilizados a nivel industrial en las reacciones de reformado de hidrocarburos, debido principalmente a su relativo bajo coste. Elementos como el Rh, Pt, Ru o Pd han demostrado ser altamente activos y estables en SRM/DRM, pero poseen precios prohibitivos para la industria.

La problemática asociada al uso de catalizadores basados en níquel o cobalto en las reacciones de reformado de hidrocarburos, y de manera más importante en el reformado seco de metano, estriba en la formación de coque, que en algunos casos supone la desactivación parcial o total del catalizador, así como el bloqueo del lecho catalítico. Este coque se produce, principalmente, a través de dos procesos: la descomposición de metano [ec. 1.9] y la desproporción de CO (reacción de Boudouard)[ec. 1.10].



Termodinámicamente, la reacción de Boudouard está poco favorecida por encima de 700 °C, por lo que la formación de coque se atribuye principalmente a la descomposición de metano.⁶³ Dependiendo del mecanismo por el que ocurra esta descomposición se van a formar diferentes tipos de coque: pirolítico, de encapsulación o filamentosos. El coque pirolítico se produce por craqueo térmico de metano a temperaturas por encima de 600 °C, lo que suele producir tanto el encapsulamiento de catalizador, por la consecuente desactivación de los sitios activos, como la obstrucción del lecho catalítico. Por otro lado, la formación catalítica de coque es un proceso complejo, y su acumulación sobre la superficie del catalizador se determina por un balance entre su formación y su gasificación. En este proceso, el carbón se forma sobre el propio catalizador por adsorción disociativa de metano, la cual es sensible a la estructura de la partícula metálica, formándose carbono atómico altamente reactivo (C_α),⁶³ que es gasificado favorablemente con H_2O , CO_2 o H_2 . Sin embargo, su alta inestabilidad favorece también la formación de C_β , menos reactivo, que puede llegar a encapsular al metal o incluso disolverse en este (formando carburo metálico). La disolución induce el crecimiento por polimerización de filamentos de carbón que pueden llegar a destruir el catalizador así como a bloquear el reactor.⁶⁴

Existen numerosas estrategias para controlar en mayor o menor grado la formación de coque. Entre las más extendidas se encuentran el uso de promotores redox, como el CeO_2 o $Ce-ZrO_2$,^{65,66,67} cuya alta capacidad de almacenamiento de oxígeno favorece la oxidación superficial de coque; o la adición de promotores básicos, como MgO , CaO o MnO ,^{68,69} y tierras raras, como el La_2O_3 ,⁷⁰ que facilitan la activación de H_2O y CO_2 , y la consecuente eliminación de carbono por oxidación, previniendo la formación de especies C_β . También, el dopado con metales nobles (principalmente Pt, Ru o Rh) favorece la resistencia a la formación de coque debido a una mayor dispersión de la fase activa.^{71,72,73} Una mayor dispersión da lugar a partículas metálicas de menor tamaño, las cuales son menos activas en la formación de coque a la vez que poseen más centros activos para el reformado de metano.^{74,75} Sin embargo, la obtención de partículas de tamaño reducido (<10 nm) debe ir acompañada de su estabilización, ya que el sinterizado del níquel a temperaturas por encima de la temperatura de Tamman⁷⁶ (590 °C) puede llegar a ser importante en las condiciones de reacción del reformado de metano (>700 °C). El grado de estabilización de la fase metálica depende de las

propiedades del soporte catalítico, del método de preparación y de la interacción metal-soporte. En este aspecto, el uso de materiales mesoporosos puede favorecer la estabilidad del catalizador debido tanto a su alta superficie específica, lo que permite una mayor dispersión de la fase metálica, como a la presencia de poros de tamaño ajustable en el rango del nanómetro, que limitan el tamaño de partícula de la fase activa al del propio mesoporo.⁷⁷ Sin embargo, el aprovechamiento de estas propiedades requiere el uso de métodos de síntesis que provean la estabilización de la fase activa en el interior de la estructura mesoporosa. Un método convencional como el de impregnación hasta humedad incipiente proporciona una dispersión limitada de la fase activa debido principalmente a la dificultad que presenta la difusión del disolvente a través de los mesoporos en un corto período de tiempo, por lo que da lugar a la formación de partículas de tamaño y localización (fuera o dentro de los mesoporos) muy diversos. Otros métodos, como el de deposición-precipitación, el de *grafting* con precursores organometálicos o el método sol-gel, generan sistemas mucho más homogéneos y con mayor interacción metal-soporte, lo que supone, además de una reducción importante en la cantidad de coque, una mayor estabilidad térmica de la fase activa metálica en condiciones de reacción.

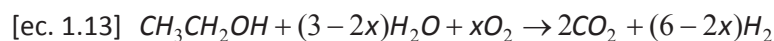
Otras causas de desactivación de los catalizadores en DRM son las variaciones en el estado químico de estos durante el proceso catalítico. La fase activa en las reacciones de reformado es el metal en estado metálico, por lo que, generalmente, los catalizadores son reducidos en hidrógeno previamente a su uso. Como ya se mencionó, níquel y cobalto son los metales preferidos para las reacciones de reformado de hidrocarburos debido a su bajo coste y relativamente alta actividad catalítica. Sin embargo, se ha observado la desactivación súbita de catalizadores de cobalto en condiciones de DRM debido a una rápida oxidación superficial de este. Takanabe *et al.*⁷⁸ realizaron un estudio por TPO con dióxido de carbono en catalizadores de níquel y cobalto soportados en óxido de titanio. Vieron cómo a la temperatura de 800 °C se producía la oxidación del catalizador de cobalto, la misma temperatura a la que llevaron a cabo el experimento de DRM. Por otro lado, el níquel mantenía su estado químico incluso por encima de 950 °C, lo que se traducía en una actividad estable durante 25 horas. La adición de una pequeña cantidad de níquel (sustituyendo un 10% del cobalto) supuso un importante aumento en actividad inicial así como en estabilidad. Por lo general, en las condiciones oxidantes del DRM, el cobalto solo es útil en sistemas bimetalicos, actuando como dopante o estabilizando su estado químico mediante algún promotor.^{78,79,}

1.3.2 Procesado de bioetanol. Reformado de etanol con vapor de agua

Como se ha comentado en el apartado anterior, el objetivo final de crear una economía basada en el hidrógeno es que este sea obtenido a través de fuentes renovables. Sin embargo, desarrollar tecnologías nuevas para tal fin requiere tiempo e infraestructura. En este sentido, los bio-combustibles líquidos obtenidos a partir de biomasa son una alternativa relativamente viable debido a su similitud con las fuentes fósiles. De hecho, hoy en día ya se usa bioetanol y biodiesel como aditivos en gasolina y gasoil.⁸⁰ Se pueden considerar tres clases de materias primas derivadas de la biomasa: derivados amiláceos (como los azúcares), triglicéridos y lignocelulosa. Actualmente, la producción de bio-etanol proviene principalmente de la

fermentación de almidón, así como de otros azúcares. Sin embargo, debido a su gran abundancia, parece más atractivo el uso de lignocelulosa (~50% del total de la biomasa).⁸¹ Se trata además de una materia prima que, a diferencia del maíz o el trigo (principales reservas de almidón), no compite con su uso como recurso alimenticio, lo que reduce su precio.

El procesado de bio-etanol para la producción de hidrógeno tiene otras ventajas frente al gas natural o el petróleo, como su fácil disponibilidad (su obtención a partir de biomasa es sencilla), la seguridad en su manipulación y transporte, o su baja toxicidad. Además, puede ser reformado a baja temperatura con un alto rendimiento de hidrógeno. En función de la composición de entrada al reformador, existen diferentes modos de operación para la obtención de hidrógeno a partir de bio-etanol, al igual que ocurre en el caso del metano: reformado con vapor de agua [ec. 1.11], oxidación parcial [ec. 1.12] y reformado autotérmico [ec. 1.13]:



Frente a los procesos de oxidación parcial o reformado autotérmico, el reformado con vapor de agua es el que ha acaparado mayor atención debido a su mayor rendimiento a hidrógeno. Así, su uso como fuente de hidrógeno en las PEMFCs ha sido extensamente estudiado.^{82,83,84} Como ya describimos anteriormente, tal aplicación requiere la eliminación previa de CO, en este caso un producto secundario de la reacción, generalmente mediante su oxidación a CO₂. Además de su transformación química, Koch *et al.* describen una alternativa, que consiste en usar un sistema de purificación consistente en membranas permeoselectivas a hidrógeno, que separa a este del resto de productos gaseosos de la reacción,⁸⁵ cuyo funcionamiento se esquematiza en la Figura 1.8. Sin embargo, estas membranas están compuestas de Pd-Ag y requieren ser reemplazadas periódicamente, lo que encarece el sistema.

Normalmente, la producción selectiva de hidrógeno requiere altas relaciones H₂O/CH₃CH₂OH, ya que una insuficiente alimentación de agua en el reactor puede dar lugar a una baja producción de hidrógeno e importantes concentraciones de CO [ec. 1.14]. También es importante diseñar catalizadores que funcionen a baja temperatura y sean altamente selectivos en la producción de hidrógeno, evitando reacciones secundarias como la descomposición [ec. 1.15], generando CH₄ y CO, o la deshidratación de etanol hacia etileno [ec. 1.16], principal precursor de coque.



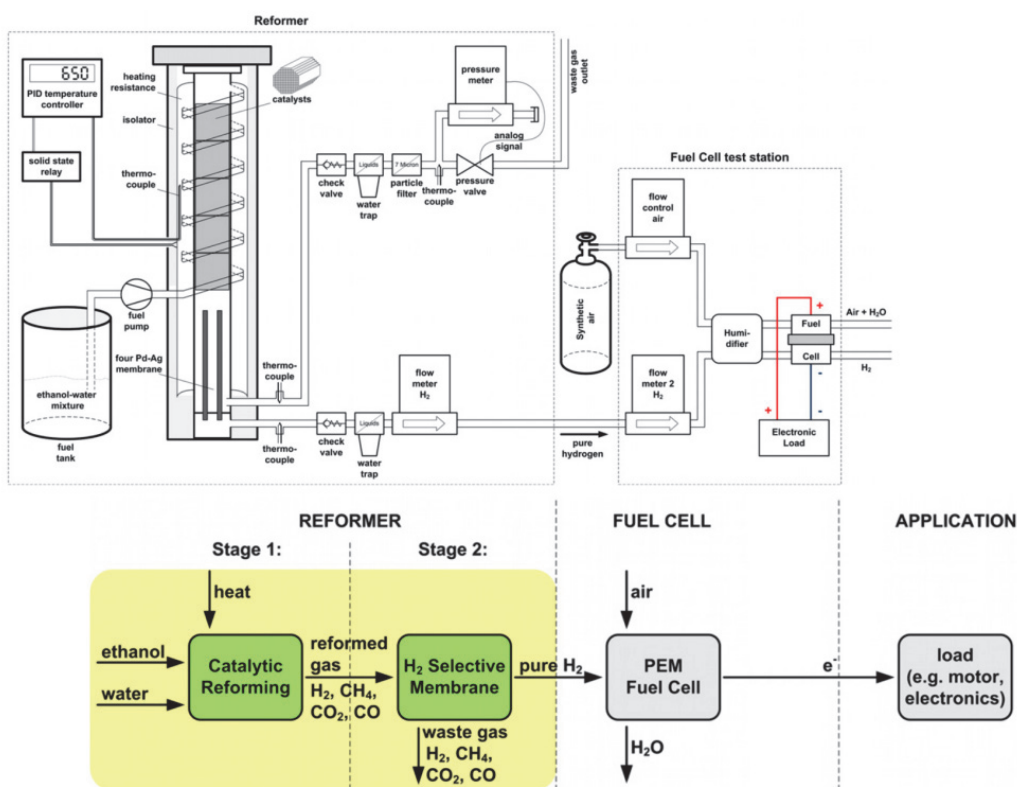


Figura 1.8 Esquema de un reformador de etanol de membrana acoplado a una estación PEMFC.⁸⁵

1.3.2.1 Catalizadores para el reformado de etanol con vapor de agua

Los sistemas catalíticos para el reformado de etanol deben promover la ruptura de enlaces C-H, C-C y O-H, así como su recombinación para producir moléculas como CO, CO₂ e H₂. Los que potencialmente funcionan mejor son aquellos basados en metales nobles, principalmente Rh, y en menor medida Ru, Pd o Pt. Como ya se apuntó anteriormente para la reacción de reformado de metano, su viabilidad es cuestionada debido a su alto coste. Además, aunque estos metales son muy estables y altamente activos, solo son selectivos a alta temperatura (>650 °C). La razón es que el mecanismo de reacción favorecido en estos sistemas supone la descomposición de etanol en CO, H₂ y CH₄⁸⁶ [ec. 1.15], seguido de la reacción de WGS [ec. 1.3], y reformado de metano [ec. 1.2].⁸⁷ La Figura 1.9 ilustra las diferentes rutas posibles para el reformado de etanol con vapor de agua.

Para trabajar a baja temperatura es necesario encontrar catalizadores que favorezcan la deshidrogenación de etanol frente a su descomposición, evitando la formación de CH₄, y su deshidratación a etileno, principal precursor de coque (reacción promovida sobre soportes con sitios ácidos).

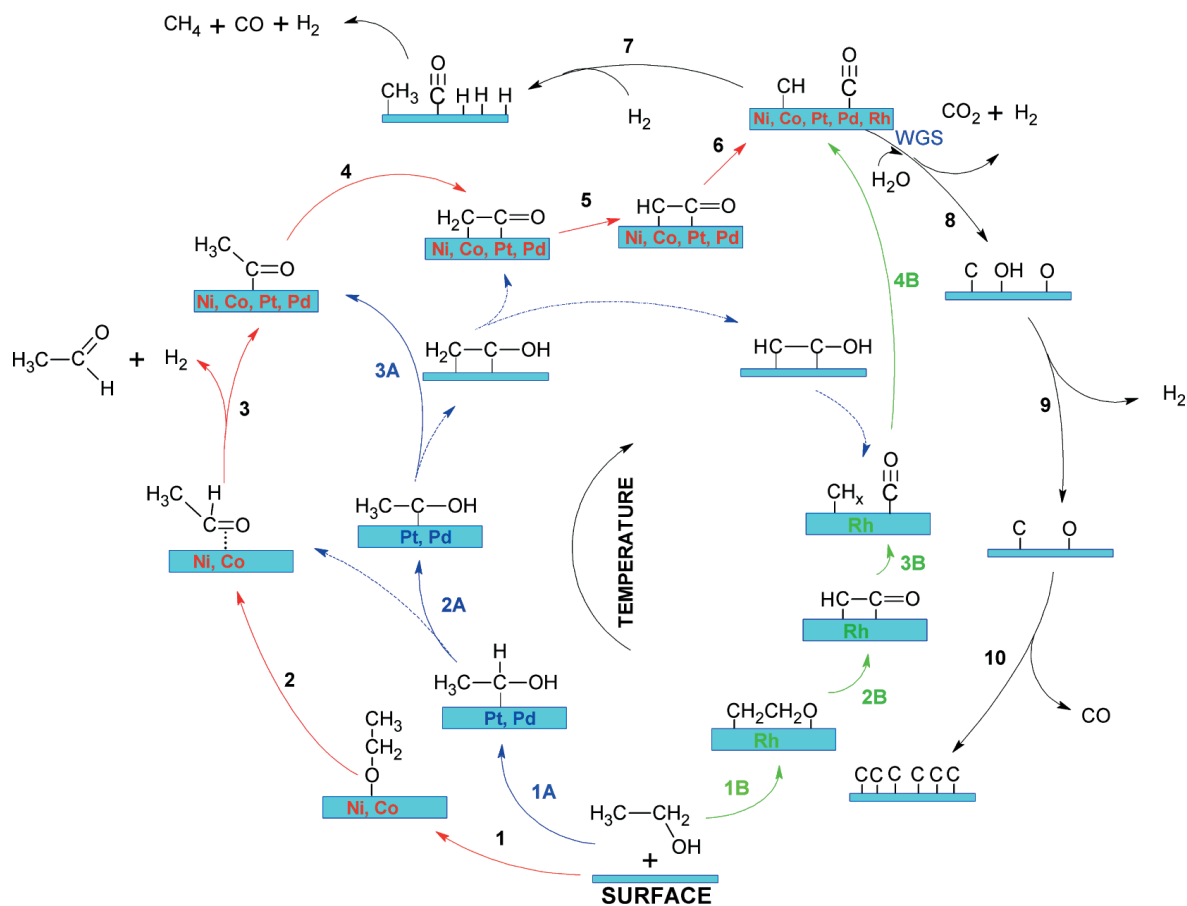


Figura 1.9 Representación de las posibles rutas en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en función de la temperatura para diferentes catalizadores.⁸⁸

De nuevo, los sistemas catalíticos basados en níquel y cobalto son una alternativa adecuada a los metales nobles, ya que presentan buenas prestaciones catalíticas y un relativo bajo coste. El mecanismo de reacción sobre este tipo de catalizadores ha sido extensamente estudiado en las últimas décadas. Ya en 1986, Gates *et al.*⁸⁹ estudiaron la descomposición de etanol en un monocristal de níquel, y sugirieron como ruta preferente la deshidrogenación a H_2 y acetaldehído [ec. 1.17] seguido de la descomposición de este a CO y CH_4 [ec. 1.18], lo cual sigue hoy siendo aceptado como principal mecanismo. Sin embargo, la indeseable formación de CH_4 , proveniente de la hidrogenación de intermediarios CH_x tras la escisión del enlace C-C, puede ser inhibida en sitios metálicos de baja coordinación, formándose especies C_α que pueden ser oxidadas a CO_x o depositadas como coque.⁸⁸ La distribución de productos obtenidos a baja temperatura (<450 °C) con sistemas catalíticos basados en níquel y cobalto son similares, salvo que en cobalto la relación $(\text{CO}_2+\text{CO})/\text{CH}_4$ es mucho mayor que 1, pues su actividad en hidrogenación es mucho más baja.



Otro aspecto importante a considerar para obtener un alto rendimiento en hidrógeno se asocia a la activación de la molécula de agua, ya que la oxidación de CO depende de la formación de especies HO_{ads} . Tras la escisión del enlace C-C se forma CO, que es adsorbido en el metal y oxidado por el agua (previamente activada) a través de la reacción de WGS, produciendo H_2 y CO_2 .

Tanto la deshidrogenación de especies CH_x como la oxidación con agua de especies C_x están favorecidas en sitios de baja coordinación de la fase metálica, presentes en mayor medida en partículas de menor tamaño, con una alta superficie específica y por tanto mayor número de sitios activos, mientras que la formación de CH_4 y coque está favorecida en partículas de mayor tamaño. Por tanto, los sistemas con menores tamaños de partícula favorecen una mayor conversión así como una mayor selectividad a hidrógeno,⁹⁰ siendo sin embargo más proclives a la oxidación superficial de la fase metálica en condiciones de reacción debido a la presencia de agentes oxidantes, como el agua o el CO_2 , lo que supone en muchos casos la desactivación del catalizador. Además, la oxidación de los sitios metálicos activos en el caso del cobalto supone una disminución en selectividad a hidrógeno y un aumento en la formación de acetaldehído, producto de la deshidrogenación de etanol [ec. 1.17]. Numerosos autores han estudiado el rol de especies Co^{2+} en catalizadores de cobalto parcialmente oxidados. Karim *et al.*⁹¹ han realizado un estudio sobre un catalizador de Co/MgO con diferentes grados de reducción y concluyen que al aumentar la relación Co^{2+}/Co disminuye la conversión de etanol, debido a una menor capacidad de romper enlaces C-C, así como la actividad en la reacción de WGS. Además, identifican al Co^{2+} como sitio activo de la descomposición del etanol y la consecuente formación de CH_4 . Por otro lado, Ávila-Neto *et al.*⁹² proponen que el control de la relación Co^{2+}/Co puede promover el equilibrio entre la activación de etanol y la oxidación de especies C_{ads} , disminuyendo la formación de coque y estabilizando la actividad del catalizador. En el mismo sentido, Llorca *et al.*⁹³ atribuyen a especies Co^{2+} un importante papel en la estabilización de un catalizador derivado de hidrotalcita. Sin embargo, aunque el dopaje con Rh y Pt supuso un aumento de actividad, asociado a la reducción química del cobalto por el efecto *spillover*, la estabilidad del catalizador disminuyó debido a la formación de coque. En cualquier caso, el estado físico-químico del cobalto parece jugar un papel crucial en la selectividad del proceso. Como veremos, la presente Tesis Doctoral arroja algo más de luz en este sentido con un estudio de caracterización *in situ* en condiciones de reacción de catalizadores de Ni-Co soportados en sílice mesoporosa por las técnicas de XPS, XPS, TPR, etc., mediante el cual identificamos la formación de una fase de carburo metálico como responsable de un aumento en selectividad a acetaldehído, principal producto secundario en catalizadores de cobalto (vid. Capítulos 6 y 7).

La elección del soporte catalítico es también muy importante, pues este juega un papel crucial en la ruta que toma la reacción. En soportes ácidos como Al_2O_3 o ZrO_2 , donde la formación de etileno, principal precursor de coque, está favorecida,^{94,95} el uso de promotores como CeO_2 o La_2O_3 ayuda a minimizar su formación. También, la adición de cationes alcalinos^{96,97} y alcalinotérreos⁹⁸ da lugar a la inhibición de estos sitios ácidos, con la consecuente reducción en la formación de coque. Por otro lado, soportes con propiedades rédox, como el CeO_2 , han demostrado ser adecuados para la obtención de productos oxigenados del reformado (CO , CO_2) gracias a su capacidad de almacenamiento y movilidad de oxígeno, lo que permite la gasificación/oxidación de especies C_{ads} en superficie, a la vez que

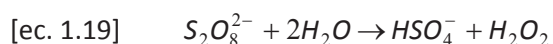
favorece la reacción de WGS.⁹⁹ Otros soportes químicamente inactivos, como la sílice, han demostrado tener buenas prestaciones en el reformado de etanol. Una de las ventajas de la sílice es su baja actividad en la deshidratación de etanol [ec. 1.16] (en ausencia de centros ácidos), así como su estabilidad térmica.¹⁰⁰ Por contra, un soporte inactivo como la sílice favorece el sinterizado de la fase activa durante la reacción debido a la baja interacción metal-soporte. Sin embargo, soportes mesoporosos, como la MCM-41 o la SBA-15, limitan el tamaño de partícula por efecto de confinamiento de la fase metálica a la vez que favorecen la dispersión de esta debido a sus altas superficies específicas, lo que, como ya explicamos anteriormente, disminuye la formación de coque.¹⁰¹

Como se comentó previamente, níquel y cobalto son actualmente los elementos más prometedores en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Los catalizadores de níquel son altamente activos en la ruptura de enlaces C-C, O-H y C-H, pero son poco efectivos en la WGS, lo que impide la eliminación de CO.¹⁰² Por otro lado, los sistemas basados en cobalto son muy activos en la reacción de WGS, además de producir menores cantidades de CH₄ y coque. Sin embargo, son menos activos en la ruptura de enlaces C-C, lo que en algunos casos supone la formación de cantidades importantes de acetaldehído, producto de la deshidrogenación de etanol [ec. 1.17]. Muchos autores han mostrado los beneficios de combinar níquel y cobalto en un mismo catalizador para reacciones de reformado de hidrocarburos.^{102,103,104,105,106} En el reformado de etanol existen diferentes aspectos en los que la combinación de ambos metales puede influir: dispersión metálica, resistencia al sinterizado, resistencia a la oxidación de la fase activa, selectividad a diferentes productos de reacción y formación de coque. Zhao y Lu¹⁰³ muestran cómo una mayor dispersión de la fase activa de Ni-Co disminuye la cantidad de coque formado y aumenta la selectividad a H₂ y CO₂, reduciendo la de CO y CH₄. Por otro lado, Andonova *et al.*¹⁰⁷ muestran cómo la adición de cobalto en un catalizador de Ni/Al₂O₃ aumenta la estabilidad frente a la oxidación de la fase metálica durante la reacción, debido principalmente a una mayor reducibilidad de esta, lo que a su vez favorece la reacción de WGS. También, Muñoz *et al.*¹⁰⁸ encontraron una disminución en la formación de coque por la adición de cobalto en una hidrotalcita de níquel, que podría estar relacionado con una disminución en la relación (CO+CH₄)/CO₂, ya que tanto CH₄ como CO son moléculas precursoras de coque (descomposición de metano [ec. 1.9] y reacción de Boudouard [ec. 1.10]).

Por último, es importante resaltar que los trabajos citados anteriormente están llevados a cabo en condiciones de reacción muy diversas, por lo que tanto las estrategias para la supresión en la formación de coque como para aumentar la selectividad del proceso de reformado deben ser adaptadas a las condiciones concretas de la reacción así como al tipo de catalizador utilizado.

1.4 Producción de peróxido de hidrógeno: síntesis directa a partir de H₂ y O₂

Otro proceso catalítico de interés en la industria es la síntesis de peróxido de hidrógeno. Desde que el químico francés Louis-Jacques Thenard descubriera esta molécula en 1818, su uso como agente blanqueador se hizo popular. Es considerado como uno de los cien compuestos químicos más importantes a nivel mundial,¹⁰⁹ y su uso más común está relacionado con la síntesis de detergentes, así como en el blanqueamiento de papel y otros tejidos, siendo su demanda anual estimada en 4,3 millones de toneladas en 2015.¹¹⁰ Desde el punto de vista de la *química verde* es considerado un reactivo “respetuoso” con el medio ambiente, ya que solo genera agua como residuo cuando es usado como agente oxidante. Inicialmente, el peróxido de hidrógeno se obtenía a partir de la disolución de sales de bario, pero a partir de 1920 se empezó a producir por electrólisis, proceso por el que se hacía pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de ácido sulfúrico para generar S₂O₈²⁻, el cual era hidrolizado a H₂O₂ [ec. 1.19].



El uso de grandes cantidades de electricidad lo convertían en un proceso altamente costoso. Por tanto, a partir de 1940 se desarrolló un nuevo proceso que sigue siendo hoy el más ampliamente utilizado para la producción a gran escala, denominado *proceso antraquinona*, aplicado por primera vez en la industria por IG Farbenindustrie Corporation.^{110,111} La mayoría de autores lo denominan como un proceso de autooxidación (Figura 1.10) de una 2-alkil-antraquinona (normalmente, 2-etil-antraquinona), que incluye al menos cuatro etapas: hidrogenación de la antraquinona (AQ), oxidación de la antraquinona hidrogenada (AHQ), extracción del peróxido de hidrógeno y purificación.¹¹¹

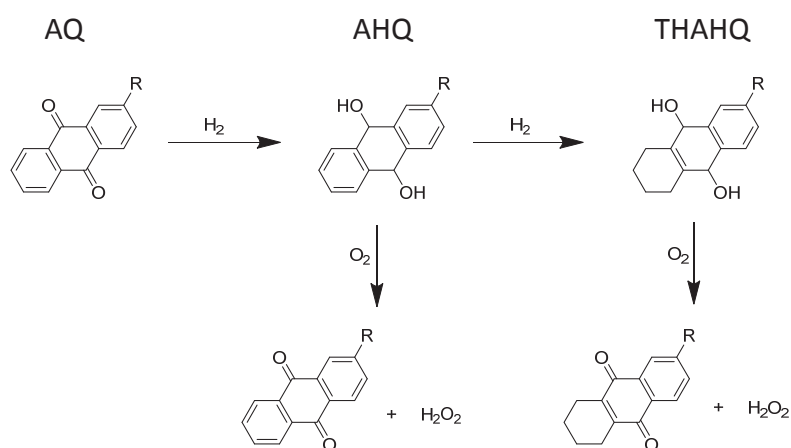


Figura 1.10 Esquema de reacción en el proceso cíclico de la antraquinona.

La etapa de hidrogenación requiere del uso de catalizadores, normalmente basados en níquel o paladio. Los más comunes son los de paladio soportado en óxidos como el SiO₂ o el Al₂O₃. El problema asociado a los catalizadores de níquel es su baja estabilidad y selectividad, ya que favorecen la hidrogenación de los anillos aromáticos de la antraquinona para formar

5,6,7,8-tetrahidroantraquinona (THAHQ), producto indeseado, ya que supone un consumo extra de hidrógeno. Por otro lado, la etapa de regeneración de la antraquinona por oxidación, con la consecuente formación de peróxido de hidrógeno, se lleva a cabo sin catalizador. Requiere el burbujeo de aire para suministrar la cantidad de oxígeno suficiente. Por último, el proceso requiere una etapa de extracción con agua, obteniéndose finalmente un producto concentrado en H_2O_2 del orden del 25-45%. Su uso tanto comercial como industrial requiere diversos pasos de purificación y concentración/dilución, en función de la aplicación deseada.

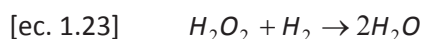
Entre las razones por las que el *proceso de antraquinona* predomina en la producción mundial de peróxido de hidrógeno (>95%) está el requerimiento de condiciones suaves tanto de presión como de temperatura acompañado de eficiencias elevadas. Adicionalmente, este proceso no implica el uso de mezclas físicas entre hidrógeno y oxígeno, potencialmente explosivas. Sin embargo, tiene algunas desventajas como el impacto de las reacciones secundarias, que obligan a regenerar la disolución de trabajo, pero sobre todo los diferentes pasos de purificación requeridos tras la extracción, ya que la disolución de peróxido de hidrógeno contiene altas concentraciones de impurezas orgánicas. Una solución al problema de las reacciones secundarias es la optimización de la relación H_2/AQ de manera que se minimice la hidrogenación del disolvente o de los anillos aromáticos de la antraquinona. En cualquier caso, estos inconvenientes son solventados desde el punto de vista económico en una producción a gran escala.

Sin embargo, el uso de peróxido de hidrógeno en el ámbito doméstico, en síntesis inorgánica o en la industria electrónica, requiere cantidades y concentraciones reducidas. Entre las alternativas para una producción a menor escala se encuentran la fotocatalisis, a partir de agua y oxígeno, usando catalizadores de Cu/TiO_2 ; celdas de combustible alcalinas, en las que el O_2 es reducido en el cátodo a la vez que radicales OH_{ads} son oxidados en el ánodo; o la síntesis directa a partir de H_2 y O_2 . Teniendo en cuenta la baja eficiencia actual de la fotocatalisis en la producción de peróxido de hidrógeno así como el alto coste de las celdas de combustible, una alternativa a corto plazo es la síntesis directa a partir de H_2 y O_2 [ec. 1.20], en presencia de un catalizador.



Esta reacción es la ruta más simple para la producción de peróxido de hidrógeno, y permitiría reducir los costes de producción actuales de forma importante al disminuir el número de etapas, permitiendo la viabilidad de algunos procesos industriales como la oxidación de propileno (proceso HPPO)¹¹² o la producción de fenol a partir de benceno.¹¹³ Sin embargo, aunque la ruta de síntesis directa sea simple, existen diferentes reacciones secundarias que afectan de forma importante a la selectividad del proceso. Entre ellas, pueden citarse la combustión de hidrógeno [ec. 1.21], la descomposición del propio peróxido [ec. 1.22] o su hidrogenación [ec. 1.23] para generar agua como subproducto.





$$\Delta H^0_{298K} = -386 \text{ kJ/mol}$$

Por otro lado, el uso de mezclas concentradas de H_2/O_2 , potencialmente explosivas, suponen una seria barrera en materia de seguridad para su implementación en la industria. Este problema puede ser atajado usando mezclas de H_2/O_2 diluidas en gases inertes (o poco reactivos) como nitrógeno o dióxido de carbono (Figura 1.11),¹¹⁴ o mediante el uso de catalizadores de membrana, que mantengan separado al hidrógeno del oxígeno.¹¹⁵

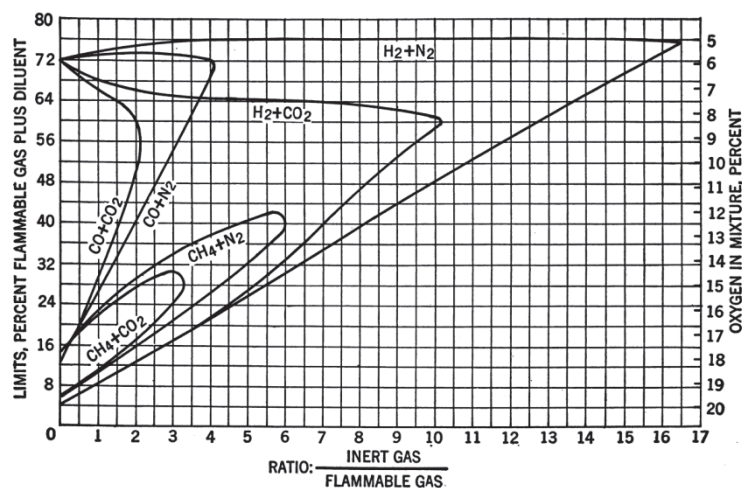


Figura 1.11 Límites de inflamabilidad del hidrógeno, monóxido de carbono y metano, usando dióxido de carbono y nitrógeno como diluyentes.¹¹⁴

Sin embargo, estas condiciones limitan la eficiencia del proceso, lo que obliga a mejorar ostensiblemente la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos. Hasta el momento, la máxima cantidad de peróxido de hidrógeno obtenida por síntesis directa no supera el 1-2% en concentración, mientras que en su uso más común como desinfectante, agente blanqueador o en electrónica, se requieren concentraciones cercanas al 10%.

El método catalítico para la síntesis directa fue descrito por primera vez en 1914, utilizando un catalizador de paladio.¹¹⁶ A día de hoy, los sistemas catalíticos basados en paladio siguen siendo los preferidos para esta reacción. En relación con las reacciones secundarias mencionadas anteriormente, es importante señalar que todos los sistemas catalíticos activos para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno lo son también para su hidrogenación/descomposición.¹¹⁷ De hecho, ese es el principal obstáculo para la implementación de este proceso en la industria, por lo que la mayoría de artículos relacionados con la síntesis directa de peróxido de hidrógeno están enfocados en aumentar la selectividad de la reacción a través de un mayor conocimiento de los factores que la afectan.

1.4.1 Mecanismo de reacción y reacciones secundarias

El mecanismo propuesto por Wilson y Flaherty¹¹⁸ en catalizadores de paladio (Figura 1.12) consiste en la adsorción de oxígeno e hidrógeno sobre la superficie del metal seguido por la disociación de la molécula de hidrógeno y la formación de especies H^+ . Esto genera una transferencia de electrones hacia el oxígeno (O_2^{2-}) con la consiguiente formación de la especie intermedia HO_2^- por la captura de un protón, y finalmente de H_2O_2 por la captura de un segundo protón. El último paso es la desorción del peróxido de hidrógeno. Por tanto, esta reacción podría ser considerada como un proceso de hidrogenación de oxígeno para generar H_2O_2 .



Figura 1.12 Esquema del mecanismo de reacción en la síntesis directa de peróxido de hidrógeno sobre un catalizador metálico.¹¹⁸

Una dificultad añadida de este proceso viene dada por el hecho de que el oxígeno es una molécula bi-radical (posee dos electrones desapareados), por lo que su alta reactividad solo puede ser controlada por la temperatura.¹¹⁹ Así, para evitar la formación de agua por combustión de hidrógeno [ec. 1.21], la síntesis directa de H_2O_2 debe realizarse a baja temperatura. Adicionalmente y teniendo en cuenta que la síntesis del peróxido es una reacción de hidrogenación, es fácil entender que la hidrogenación del propio peróxido esté favorecida en cierto grado. Por ello, algunos autores sostienen que la selectividad del proceso viene determinada por la competencia entre la disociación del peróxido, que supone el inicio de la hidrogenación (también de su descomposición), y su desorción del sitio activo.^{120,121}

1.4.2 Catalizadores para la síntesis directa de H_2O_2

Como se ha comentado previamente, la mayoría de los sistemas catalíticos estudiados para esta reacción se basan en paladio. Algunos de estos estudios sugieren que los sitios de baja coordinación en la superficie de las nanopartículas de paladio son especialmente energéticos para la activación de H_2 y O_2 , y por tanto para la síntesis de peróxido de hidrógeno. Sin embargo, también lo son para la sucesiva hidrogenación/descomposición de este debido a la rotura del enlace O-O. Por tanto, es necesario modificar las propiedades del catalizador en el sentido de conseguir desacoplar la escisión del enlace O-O de la síntesis del peróxido. Entre las

diferentes estrategias llevadas a cabo para tal fin se encuentran el uso de promotores ácidos así como haluros,^{122,123,124,125} la modificación de las propiedades del soporte,^{126,127} el control del tamaño de partícula^{128,129} o la formación de aleaciones entre paladio y otros metales nobles (Au, Pt, Ag).^{130,131,132}

Deguchi e Iwamoto¹³³ proponen un modelo a partir de un estudio técnico del proceso mediante DFT (*Density Functional Theory*) por el cual se explica el aumento de la selectividad con la adición de promotores ácidos y haluros en el medio de reacción, concluyendo que tanto protones como iones bromuro poseen mayor afinidad por los sitios de baja coordinación del catalizador (más energéticos) que el oxígeno o el hidrógeno, quedando así desplazados, mientras que estos son adsorbidos preferentemente en sitios menos energéticos, donde la ruptura del enlace O-O está poco favorecida, aumentando la formación neta de peróxido de hidrógeno. El problema es que el uso de haluros o ácidos en el medio de reacción puede producir la corrosión del reactor o incluso la lixiviación del catalizador.¹³⁴ Además, la presencia de estos en el producto de reacción es indeseable, por lo que se requiere su eliminación mediante un paso de purificación posterior.

Una alternativa a la adición de promotores en el medio de reacción consiste en el uso de soportes catalíticos que incorporen en su estructura grupos ácidos o halógenos. Edwards *et al.*¹³⁵ muestran cómo al disminuir el punto isoeléctrico del soporte catalítico disminuye la actividad en la hidrogenación del peróxido de hidrógeno. Park *et al.*,¹³⁶ de la misma manera que Blanco-Brieva *et al.*,¹³⁷ publicaron sendos artículos en los que usaban un catalizador de paladio soportado en óxido de silicio funcionalizado con grupos -SO₃H, aumentando de forma importante la selectividad del proceso frente a sistemas no funcionalizados en ambos casos. Por otro lado, Choudhary *et al.*¹³⁸ sintetizaron un catalizador de Br-F-Pd soportado en alúmina que inhibía casi completamente la hidrogenación de peróxido de hidrógeno.

Otra estrategia para inhibir la actividad en hidrogenación/descomposición, y quizás la que mayor impacto ha tenido en lo que refiere a publicaciones en revistas científicas, es el dopado con otros metales nobles, principalmente oro.^{130,139,140,141} Los catalizadores de oro se han descartado como útiles para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno debido a su elevada actividad en la reacción de hidrogenación/descomposición. Sin embargo, su combinación con paladio supone una mejora en producción neta de peróxido debido a un aumento en selectividad con respecto a sistemas monometálicos de ambos metales. La razón de esta mejora no está del todo clara. Algunos autores proponen diferentes explicaciones relacionadas principalmente con cambios en la composición, estado químico y morfología de la fase metálica así como en la inhibición de sitios específicos en el paladio. Menegazzo *et al.*¹⁴² proponen que la formación de enlaces Au-Pd supone la oxidación del paladio, favoreciendo la activación del oxígeno molecular, a la vez que los sitios de Pd⁰ son aislados, desfavoreciendo la ruptura de enlaces O-O. Esto se traduce tanto en un aumento en la velocidad de formación de peróxido de hidrógeno como en una disminución en su hidrogenación/descomposición. Li *et al.*¹⁴³ han realizado un estudio teórico mediante DFT (*Density Functional Theory*) de la energía de activación asociada a la disociación del peróxido de hidrógeno y a la de su desorción de la superficie metálica. Concluyen que en sistemas monometálicos de paladio la primera es menor y por tanto favorecen la disociación, mientras que en sistemas bimetálicos ocurre al contrario,

es decir, la interacción del peróxido de hidrógeno con la fase metálica es más débil, lo que favorece su desorción.

Por último, un factor que ha demostrado también ser de importancia es el control del tamaño de partícula. Kim *et al.*¹⁴⁴ muestran cómo la producción de peróxido de hidrógeno aumenta a la vez que el tamaño de partícula en sistemas Pd/SiO₂ en un rango de tamaños medio de 3-5 nm, lo que estaría relacionado a un menor número de sitios energéticos (defectos, esquinas o bordes) en partículas de mayor tamaño, donde la hidrogenación/descomposición de peróxido de hidrógeno está favorecida. Menegazzo *et al.*¹⁴⁵ proponen, en el mismo sentido, que la mejor actividad en producción de peróxido de hidrógeno por síntesis directa requiere un compromiso entre una alta dispersión, que aumente el número de sitios activos, y una baja concentración de sitios energéticos. Por tanto, es necesario encontrar un tamaño de partícula óptimo que, de acuerdo con la literatura, podría estar en torno a los 4 nm. Teniendo en cuenta esto, tanto el método de preparación del catalizador como las propiedades texturales del soporte catalítico poseen una gran relevancia en la actividad final. Ghedini *et al.*¹⁴⁶ compararon la actividad de un sistema Pd/MCM-41 y otro Pd/SBA-15. En ambos casos, la fase metálica fue introducida por impregnación hasta humedad incipiente, obteniendo partículas de, aproximadamente, 2 nm sobre la MCM-41 y de 4,5 nm en la SBA-15, valores que podrían asociarse al diámetro de poro en cada caso (Figura 1.13). Los resultados de actividad catalítica mostraron mejoras tanto en productividad como en selectividad para el sistema Pd/SBA-15.

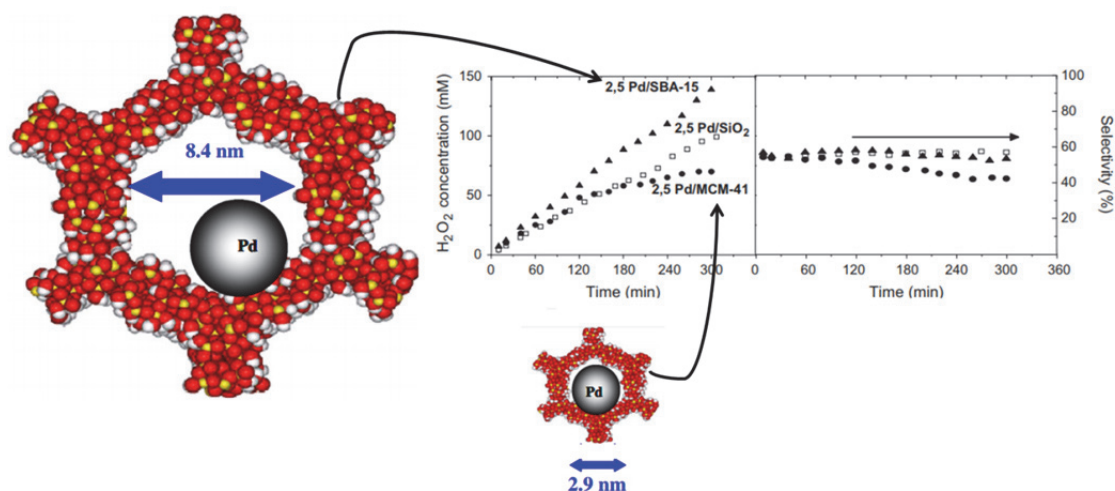


Figura 1.13 Influencia de los soportes SBA-15 y MCM-41 sobre el tamaño de partícula del Pd y la actividad catalítica en la reacción de DSHP.¹⁴⁶

1.4.3 Otros factores: temperatura, presión y disolvente

Como en cualquier reacción en catálisis heterogénea, factores como la transferencia de masa, la difusión de reactivos y el contacto de estos con el catalizador son muy importantes.

En la síntesis directa de peróxido de hidrógeno, estos factores toman mayor relevancia en cuanto a que la reacción implica a las fases sólida (superficie del catalizador), líquida (medio de reacción) y gas (reactivos). Por tanto, variables como el tipo de disolvente o la presión juegan un papel importante en la reacción. Generalmente, al aumentar la presión aumenta la solubilidad de los reactivos y disminuye el tamaño de las burbujas de gas, lo que incrementa la eficiencia de los procesos de transferencia de masa. Por tanto, un aumento de presión implica una mayor reactividad. Pero esto depende además de la solubilidad de los reactivos (H_2 y O_2) en el medio de reacción, baja en el caso del agua.* Por el contrario, la solubilidad es mayor en disolventes orgánicos como el metanol, etanol o acetona. En general, las mezclas alcohol-agua son la mejor opción, ya que se favorece la disolución de los gases así como la de los promotores de la reacción (haluros o ácidos). El uso de dióxido de carbono ha demostrado también ser muy efectivo. Por un lado, sirve como diluyente de la mezcla H_2/O_2 , manteniéndola en el rango de concentración no explosivo. Por otro lado, su presencia en el medio de reacción tiene un efecto importante sobre la reactividad. Este forma ácido carbónico al disolverse en agua que, como es bien sabido, mejora la selectividad en la síntesis así como la estabilidad del peróxido de hidrógeno en disolución.¹⁴⁷ Además, tiene un efecto expansivo sobre el disolvente, llegando a aumentar su volumen en casi el doble. Tras la descompresión de este, la concentración del producto aumenta. Así, teniendo en cuenta que la actividad en descomposición aumenta con la concentración de peróxido de hidrógeno, el uso de dióxido de carbono frente a otros como nitrógeno o argón, aumenta la productividad en casi el doble.^{148,149}

Un último factor a considerar es la temperatura, ya que esta influye sobre la velocidad de reacción así como sobre la solubilidad de los gases reactivos en la fase líquida. El aumento en la temperatura supone un aumento en la conversión de hidrógeno, pero a la vez un descenso en selectividad. Una de las razones puede ser la disminución en solubilidad del O_2 en agua y metanol, mientras aumenta la del H_2 , favoreciendo la hidrogenación del H_2O_2 .¹⁵⁰ Además, la energía de activación de la síntesis de peróxido de hidrógeno (~ 24 kJ/mol) es menor que la de la hidrogenación/descomposición (~ 45 kJ/mol), por lo que al aumentar la temperatura disminuye la selectividad.¹⁵¹ Por tanto, una baja temperatura favorece la selectividad del proceso catalítico, mientras que un aumento de esta supone una mayor conversión, aunque con una pérdida aún mayor en selectividad y, por tanto, en la producción de H_2O_2 .

* $K_H^{pc}(H_2)=1282$ atm·L·mol⁻¹, $K_H^{pc}(O_2)=769$ atm·L·mol⁻¹, siendo K_H^{pc} la constante de Henry medida a 25 °C. Cuanto mayor es este valor menor será la solubilidad del gas. Como referencia, el valor de K_H^{pc} para el CO_2 es de 29 atm·L·mol⁻¹, considerándose un gas soluble en agua.

1.5 Objetivos y organización de la Tesis

Como se ha indicado en la sección anterior, la presente Tesis Doctoral está planteada desde varias perspectivas, que incluye en primer lugar el desarrollo de sistemas catalíticos para el estudio de reacciones de interés energético y medioambiental, como son el reformado de metano y de bio-etanol, y de interés industrial, como es la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno. Un segundo punto de vista es el del diseño de catalizadores metálicos soportados utilizando diferentes metodologías para el control del tamaño y la dispersión de la fase metálica, la localización de la fase activa en el soporte, y la estabilización de su estado físico-químico en condiciones de reacción.

En lo que respecta al estudio catalítico de reacciones de interés energético, medioambiental e industrial, se han seleccionado un conjunto de reacciones con gran importancia en las últimas décadas. Entre ellas, la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono se postula, más que como una alternativa, como un proceso complementario al reformado de metano con vapor de agua (implementado industrialmente para la producción de hidrógeno) y que permite ajustar los valores estequiométricos del gas de síntesis (H_2+CO) obtenido como producto de la reacción a los requeridos en los procesos de Fischer-Tropsch. Por otro lado, el reformado de etanol, permite la obtención de hidrógeno a partir de una materia prima renovable como el etanol, con un balance nulo de CO_2 . Por último, la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno es, como se ha indicado, un proceso de gran interés en cuanto a los posibles beneficios económicos que podría suponer su producción a pequeña escala para su utilización en la industria electrónica, en síntesis química o en el uso doméstico, en contraposición a los métodos de obtención actuales, enfocados a una producción a gran escala.

Para el diseño de los catalizadores se ha utilizado en todos los casos un soporte de sílice mesoporosa de alta superficie específica, la SBA-15, cuyas propiedades permiten obtener sistemas metálicos soportados altamente dispersos además de poder controlar el tamaño y localización de la fase activa. Sin embargo, esto solo es posible optimizando el método de síntesis del sistema catalítico, que incluye la preparación del soporte y la deposición de la fase activa. En nuestro caso hemos utilizado métodos de impregnación hasta humedad incipiente, de deposición-precipitación con urea y de intercambio iónico. En cada caso, las estrategias elegidas se han basado tanto de las propiedades requeridas para cada reacción en concreto, como de las propiedades del precursor metálico utilizado.

Para todos los estudios catalíticos, las fases metálicas seleccionadas en cada caso se corresponden con las más habitualmente presentes en la bibliografía. Así, en el estudio de las reacciones de reformado de metano y etanol se han usado sistemas catalíticos con níquel y/o cobalto, mientras que para la síntesis directa de peróxido de hidrógeno se han preparado sistemas bimetálicos de oro-paladio. Aunque existen numerosos tipos de soporte posibles en cada caso, uno de los objetivos de la tesis era poner en valor las propiedades y la versatilidad del soporte de sílice mesoporosa SBA-15, por lo que su empleo en todos los casos responde a esta motivación.

La presente Tesis Doctoral se ha estructurado como un compendio de artículos, de manera que en los Capítulos 3-8 se resumen los resultados de los artículos que se presentan

en los Anexos (I-VI). En concreto, los Capítulos 3-5 se corresponden con los resultados de los estudios de catalizadores de níquel y/o cobalto, así como de la influencia del soporte de sílice mesoporosa, en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. En los Capítulos 6 y 7 se recogen los resultados de catalizadores de cobalto y/o níquel en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, haciendo hincapié en el estudio *in situ* del catalizador en condiciones de reacción. Por último, en el Capítulo 8 se estudia el comportamiento y el estado físico-químico de una serie de catalizadores bimetálicos de oro-paladio activos en la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno, atendiendo a diferencias en la composición superficial del catalizador, con la inclusión de grupos funcionales orgánicos. La parte experimental relacionada con la preparación de los distintos sistemas catalíticos y los estudios de actividad se encuentra detallada en el Capítulo 2, donde además se detallan los fundamentos teóricos e instrumentales de las diferentes técnicas de caracterización empleadas. Por último, en el Capítulo 9 se exponen las conclusiones globales de la Tesis Doctoral.

A continuación se incluye un sumario de los diferentes sistemas metálicos preparados para los estudios catalíticos que determinan cada capítulo de la presente Tesis Doctoral.

	Soporte	Fase activa	Método de preparación	Sistemas catalíticos
Capítulo 3. Caracterización físico-química de sistemas metálicos soportados en materiales mesoporosos: estudio del sistema Ni/SBA-15	SBA-15	Ni	Impregnación hasta humedad incipiente, deposición-precipitación	Ni/SBA-15 ImU, Ni/SBA-15 DP
Capítulo 4. Estudio del efecto de confinamiento del níquel en un soporte mesoporoso en la reacción de reformado seco de metano (DRM)	SBA-15, SiO ₂	Ni	Impregnación hasta humedad incipiente, deposición-precipitación	Ni/SBA-15 ImU, Ni/SBA-15 DP, Ni/SiO ₂ ImU, Ni/SiO ₂ DP
Capítulo 5. Influencia de la adición de cobalto al sistema Ni/SBA-15 en la reacción de DRM	SBA-15	Ni, Co, Ni-Co	Deposición-precipitación	Ni _x Co _(10-x) /SBA-15 (x=0, 5, 10)
Capítulo 6. Identificación de carburo de cobalto como sitio activo en la reacción de deshidrogenación catalítica de etanol a acetaldehído.	SBA-15, SiO ₂	Co	Deposición-precipitación	Co/SBA-15, Co/SiO ₂
Capítulo 7. Estudio de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE) mediante el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Co/SBA-15	SBA-15	Ni, Co, Ni-Co	Deposición-precipitación	Ni _x Co _(10-x) /SBA-15 (x=0, 2, 5, 8, 10)
Capítulo 8. Estudio de la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP) sobre catalizadores Au-Pd/SBA-15 funcionalizados en superficie	SBA-15-M (M= OH, SH, SO ₃ H, SH-NH ₂ , SO ₃ H-NH ₂)	Au-Pd	Intercambio iónico, impregnación hasta humedad incipiente	Au-Pd/SBA-15-M (M= OH, SH, SO ₃ H, NH ₂)

1.6 Referencias bibliográficas

- ¹ Centi, G. y S. Perathoner, *Catalysis and Sustainable (green) Chemistry*. Catalysis Today, 2003, **77**(4): 287-297.
- ² Sheldon, R. A., *The E Factor: Fifteen Years On*. Green Chemistry, 2007, **9**(12): 1273-1283.
- ³ Sheldon, R. A., *Organic-Synthesis - Past, Present and Future*. Chemistry & Industry, 1992, (23): 903-906.
- ⁴ Trost, B. M., *The Atom Economy - A Search for Synthetic Efficiency*. Science, 1991, **254**(5037): 1471-1477.
- ⁵ Zaera, F., *Nanostructured Materials for Applications in Heterogeneous Catalysis*. Chemical Society Reviews, 2013, **42**(7): 2746-2762.
- ⁶ Bell, A. T., *The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis*. Science, 2003, **299**(5613): 1688-1691.
- ⁷ Bond, G. C., P. A. Sermon, et al., *Hydrogenation over Supported Gold Catalysts*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 1973, (13): 444-445.
- ⁸ Haruta, M., T. Kobayashi, et al., *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide at a Temperature far Below 0-Degrees-C.* Chemistry Letters, 1987, (2): 405-408.
- ⁹ Schubert, M. M., A. Venugopal, et al., *Influence of H₂O And CO₂ on the Selective CO Oxidation in H-2-Rich Gases over Au/Alpha-Fe₂O₃*. Journal of Catalysis, 2004, **222**(1): 32-40.
- ¹⁰ Landon, P., J. Ferguson, et al., *Selective Oxidation of CO in the Presence of H-2, H₂O and CO₂ via Gold for Use in Fuel Cells*. Chemical Communications, 2005, (27): 3385-3387.
- ¹¹ Cargnello, M., C. Gentilini, et al., *Active and Stable Embedded Au@CeO₂ Catalysts for Preferential Oxidation of CO*. Chemistry of Materials, 2010, **22**(14): 4335-4345.
- ¹² Kahlich, M. J., H. A. Gasteiger, et al., *Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H-2-Rich Gas over Au/Alpha-Fe₂O₃*. Journal of Catalysis, 1999, **182**(2): 430-440.
- ¹³ Lomello-Tafin, M., A. A. Chaou, et al., *Preferential Oxidation of CO in H-2 over Highly Loaded Au/ZrO₂ Catalysts Obtained by Direct Oxidation of Bulk Alloy*. Chemical Communications, 2005, (3): 388-390.
- ¹⁴ Tanaka, H., S. Ito, et al., *Catalytic Performance of K-Promoted Rh/USY Catalysts in Preferential Oxidation of CO in Rich Hydrogen*. Applied Catalysis A-General, 2003, **250**(2): 255-263.
- ¹⁵ Guerrero, S., J. Miller, et al., *Activity and Selectivity Control by Niobium for the Preferential Oxidation of CO on Pt Supported Catalysts*. Ibid., 2007, **328**(1): 27-34.
- ¹⁶ Bion, N., F. Epron, et al., *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks*. Topics in Catalysis, 2008, **51**(1-4): 76-88.
- ¹⁷ Forzatti, P., *Present Status and Perspectives in de-NO_x SCR Catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2001, **222**(1-2): 221-236.
- ¹⁸ Grossale, A., I. Nova, et al., *The Chemistry of the NO/NO₂-NH₃ "Fast" SCR Reaction over Fe-ZSM5 Investigated by Transient Reaction Analysis*. Journal of Catalysis, 2008, **256**(2): 312-322.
- ¹⁹ Hutchings, G. J., *Heterogeneous Catalysts-Discovery and Design*. Journal of Materials Chemistry, 2009, **19**(9): 1222-1235.

- ²⁰ Ying, J. Y., *Design and Synthesis of Nanostructured Catalysts*. Chemical Engineering Science, 2006, **61**(5): 1540-1548.
- ²¹ Beck, J. S., J. C. Vartuli, et al., *A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992, **114**(27): 10834-10843.
- ²² Kresge, C. T. y W. J. Roth, *The Discovery of Mesoporous Molecular Sieves from the Twenty Year Perspective*. Chemical Society Reviews, 2013, **42**(9): 3663-3670.
- ²³ Taguchi, A. y F. Schuth, *Ordered Mesoporous Materials in Catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, **77**(1): 1-45.
- ²⁴ Bagshaw, S. A., E. Prouzet, et al., *Templating of Mesoporous Molecular-Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants*. Science, 1995, **269**(5228): 1242-1244.
- ²⁵ Zhang, W. Z., T. R. Pauly, et al., *Tailoring the Framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves Through an Electrically Neutral (S Degrees I Degrees) Assembly Pathway*. Chemistry of Materials, 1997, **9**(11): 2491-2498.
- ²⁶ Zhao, D. Y., J. L. Feng, et al., *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, 1998, **279**(5350): 548-552.
- ²⁷ Zholobenko, V. L., A. Y. Khodakov, et al., *Initial Stages of SBA-15 Synthesis: an Overview*. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, **142**(1): 67-74.
- ²⁸ V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool, **US Patent 3 556 725**, 1971.
- ²⁹ Di Renzo, F., H. Cambon, et al., *A 28-Year-Old Synthesis of Micelle-Templated Mesoporous Silica*. Microporous Materials, 1997, **10**(4): 283-286.
- ³⁰ Brunauer, S., *The Adsorption of Gases and Vapors ...: Physical adsorption*. Princeton University Press, 1943; H. Milford, Oxford University Press.
- ³¹ Brunauer, S., P. H. Emmett, and Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, **60**: 309-319.
- ³² Taguchi, A. y F. Schüth., *Ordered Mesoporous Materials in Catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, **77**(1): 1-45.
- ³³ Corma, A., *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. Chemical Reviews, 1997, **97**(6): 2373-2419.
- ³⁴ Linares, N., A. M. Silvestre-Albero, et al., *Mesoporous Materials for Clean Energy Technologies*. Chemical Society Reviews, 2014, **43**(22): 7681-7717.
- ³⁵ Karger, J. y R. Valiullin, *Mass Transfer in Mesoporous Materials: the Benefit of Microscopic Diffusion Measurement*. Chemical Society Reviews, 2013, **42**(9): 4172-4197.
- ³⁶ Chu, N., J. Yang, et al., *An Unusual Hierarchical ZSM-5 Microsphere with Good Catalytic Performance in Methane Dehydroaromatization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, **118**(1-3): 169-175.
- ³⁷ Botas, J. A., D. P. Serrano, et al., *Methane Catalytic Decomposition over Ordered Mesoporous Carbons: A Promising Route for Hydrogen Production*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, **35**(18): 9788-9794.

- ³⁸ Koizumi, N., X. Jiang, et al., *Effects of Mesoporous Silica Supports and Alkaline Promoters on Activity of Pd Catalysts In CO₂ Hydrogenation for Methanol Synthesis*. *Catalysis Today*, 2012, **194**(1): 16-24.
- ³⁹ Kiatphuengporn, S., M. Chareonpanich, et al., *Effect of Unimodal and Bimodal MCM-41 Mesoporous Silica Supports on Activity of Fe–Cu Catalysts for CO₂ Hydrogenation*. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **240**: 527-533.
- ⁴⁰ Wittoon, T., S. Bumrungsalee, et al., *Effect of Hierarchical Meso–Macroporous Alumina-Supported Copper Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation*. *Energy Conversion and Management*, 2015, **103**: 886-894.
- ⁴¹ Shanmugam, V., R. Zapf, et al., *Effect Of Ceria And Zirconia Promoters on Ni/SBA-15 Catalysts for Coking and Sintering Resistant Steam Reforming of Propylene Glycol in Microreactors*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **203**: 859-869.
- ⁴² Jabbour, K., P. Massiani, et al., *Ordered Mesoporous “One-Pot” Synthesized Ni-Mg(Ca)-Al₂O₃ as Effective and Remarkably Stable Catalysts for Combined Steam and Dry Reforming of Methane (CSDRM)*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**: 527-542.
- ⁴³ Zhao, X. Y., H. R. Li, et al., *Design and Synthesis of NiCe@M-SiO₂ Yolk-Shell Framework Catalysts with Improved Coke- and Sintering-Resistance in Dry Reforming of Methane*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(4): 2447-2456.
- ⁴⁴ Lu, X.-B., J.-H. Xiu, et al., *Chemical Fixation of CO₂ to Ethylene Carbonate under Supercritical Conditions: Continuous and Selective*. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **275**(1–2): 73-78.
- ⁴⁵ Cheng, W. G., X. Chen, et al., *SBA-15 Supported Triazolium-Based Ionic Liquids as Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Fixation of CO₂ with Epoxides*. *Catalysis Today*, 2013, **200**: 117-124.
- ⁴⁶ Turner, J. A., *Sustainable Hydrogen Production*. *Science*, 2004, **305**(5686): 972-974.
- ⁴⁷ <http://www.iahe.org/>
- ⁴⁸ Dincer, I. y C. Zamfirescu, *Chapter 2 - Hydrogen and Its Production*. *Sustainable Hydrogen Production*, 2016, Elsevier: 65-97.
- ⁴⁹ Veziroglu, T. N. y F. Barbir, *Hydrogen - The Wonder Fuel*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1992, **17**(6): 391-404.
- ⁵⁰ Muradov, N. Z. y T. N. Veziroglu, *“Green” Path from Fossil-Based to Hydrogen Economy: an Overview of Carbon-Neutral Technologies*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(23): 6804-6839.
- ⁵¹ <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>
- ⁵² Ferreira-Aparicio, P., M. J. Benito, et al., *New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers*. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2005, **47**(4): 491-588.
- ⁵³ Olah, G. A., A. Goeppert, et al., *Single Step Bi-Reforming and Oxidative Bi-Reforming of Methane (Natural Gas) With Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2H₂) for Methanol Synthesis: Self-Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(27): 8720-8729.
- ⁵⁴ Rostrup-Nielsen, J. R., J. Sehested, et al., *Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming*. *Advances in Catalysis*, 2002, **47**: 65-139.
- ⁵⁵ Joensen, F. y J. R. Rostrup-Nielsen, *Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells*. *Journal of Power Sources*, 2002, **105**(2): 195-201

- ⁵⁶ Kumar, N., M. Shojaei, et al., *Catalytic Bi-Reforming of Methane: from Greenhouse Gases to Syngas*. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015, **9**: 8-15.
- ⁵⁷ Roh, H. S., K. Y. Koo, et al., *Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane over Ni-Ce-ZrO₂ Catalysts for Gas To Liquids (GTL)*. *Catalysis Letters*, 2008, **125**(3-4): 283-288.
- ⁵⁸ Suhartanto, T., A. P. E. York, et al., *Potential Utilisation of Indonesia's Natuna Natural Gas Field via Methane Dry Reforming to Synthesis Gas*. *Catalysis Letters*, 2001, **71**(1-2): 49-54.
- ⁵⁹ Tan, L. S., K. K. Lau, et al., *Removal of High Concentration CO₂ from Natural Gas at Elevated Pressure via Absorption Process in Packed Column*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, **21**(1): 7-10.
- ⁶⁰ Bion, N., F. Epron, et al., *Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks*. *Topics in Catalysis*, 2008, **51**(1-4): 76-88.
- ⁶¹ Chai, X., D. J. Tonjes, et al., *Methane Emissions as Energy Reservoir: Context, Scope, Causes and Mitigation Strategies*. *Progress in Energy and Combustion*, 2016, *Science* **56**: 33-70.
- ⁶² F. Fischer y H. Tropsch, *Conversion of Methane into Hydrogen and Carbon Monoxide*. *Brennst. Chemie*, 1928, **3**(9): 39-46.
- ⁶³ Trimm, D. L., *Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming*. *Catalysis Today*, 1999, **49**(1-3): 3-10.
- ⁶⁴ Liu, C. J., J. Y. Ye, et al., *Progresses in the Preparation of Coke Resistant Ni-based Catalyst for Steam and CO₂ Reforming of Methane*. *ChemCatChem*, 2011, **3**(3): 529-541.
- ⁶⁵ Li, S. R. y J. L. Gong, *Strategies for Improving the Performance and Stability of Ni-Based Catalysts for Reforming Reactions*. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(21): 7245-7256.
- ⁶⁶ Zhang, S. H., S. Muratsugu, et al., *Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane*. *ACS Catalysis*, 2013, **3**(8): 1855-1864.
- ⁶⁷ Gonzalez-DelaCruz, V. M., J. P. Holgado, et al., *Morphology Changes Induced by Strong Metal-Support Interaction on a Ni-Ceria Catalytic System*. *Journal of Catalysis*, 2008, **257**(2): 307-314.
- ⁶⁸ Choudhary, V. R., B. S. Uphade, et al., *Large Enhancement in Methane-To-Syngas Conversion Activity of Supported Ni Catalysts Due to Precoating of Catalyst Supports with MgO, CaO or Rare-Earth Oxide*. *Catalysis Letters*, 1995, **32**(3-4): 387-390.
- ⁶⁹ Seok, S. H., H. C. Sun, et al., *Mn-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane*. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**(1): 6-15.
- ⁷⁰ Stagg-Williams, S. M., F. B. Noronha, et al., *CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides*. *Journal of Catalysis*, 2000, **194**(2): 240-249.
- ⁷¹ Pawelec, B., S. Damyanova, et al., *Structural and Surface Features of PtNi Catalysts for Reforming of Methane with CO₂*. *Applied Catalysis A-General*, 2007, **323**: 188-201.
- ⁷² Garcia-Dieguez, M., I. S. Pieta, et al., *Nanostructured Pt- and Ni-Based Catalysts for CO₂-Reforming of Methane*. *Journal of Catalysis*, 2010, **270**(1): 136-145.
- ⁷³ Crisafulli, C., S. Scire, et al., *CO₂ Reforming of Methane over Ni-Ru and Ni-Pd Bimetallic Catalysts*. *Catalysis Letters*, 1999, **59**(1): 21-26.

- ⁷⁴ Gonzalez-Delacruz, V. M., R. Pereniguez, et al., *Modifying the Size of Nickel Metallic Particles by H₂/CO Treatment in Ni/ZrO₂ Methane Dry Reforming Catalysts*. ACS Catalysis, 2011, **1**(2): 82-88.
- ⁷⁵ Kalibaeva, G., R. Vuilleumier, et al., *Ab Initio Simulation of Carbon Clustering on an Ni(111) Surface: a Model of the Poisoning of Nickel-Based Catalysts*. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(8): 3638-3646.
- ⁷⁶ Merkle, R. y J. Maier, *On the Tammann–Rule*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2005, **631**(6-7): 1163-1166.
- ⁷⁷ Zhang, C. X., W. C. Zhu, et al., *Sintering-Resistant Ni-Based Reforming Catalysts Obtained via the Nanoconfinement Effect*. Chemical Communications, 2013, **49**(82): 9383-9385.
- ⁷⁸ Takanahe, K., K. Nagaoka, et al., *Titania-Supported Cobalt and Nickel Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. Journal of Catalysis, 2005, **232**(2): 268-275.
- ⁷⁹ Nagaoka, K., K. Takanahe, et al., *Modification of Co/TiO₂ for Dry Reforming of Methane at 2 MPa by Pt, Ru or Ni*. Applied Catalysis A: General, 2004, **268**(1-2): 151-158.
- ⁸⁰ Alonso, D. M., J. Q. Bond, et al., *Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels*. Green Chemistry, 2010, **12**(9): 1493-1513.
- ⁸¹ Ni, M., D. Y. C. Leung, et al., *A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, **32**(15): 3238-3247.
- ⁸² Fatsikostas, A. N., D. I. Kondarides, et al., *Production of Hydrogen for Fuel Cells by Reformation of Biomass-Derived Ethanol*. Catalysis Today, 2002, **75**(1-4): 145-155.
- ⁸³ Vaidya, P. D. y A. E. Rodrigues, *Insight into Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen for Fuel Cells*. Chemical Engineering Journal, 2006, **117**(1): 39-49.
- ⁸⁴ Ni, M., D. Y. C. Leung y M. K. H. Leung, *A Review on Reforming Bio-Ethanol for Hydrogen Production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, **32**(15): 3238-3247.
- ⁸⁵ Koch, R., E. López, et al., *Ethanol Catalytic Membrane Reformer for Direct PEM FC Feeding*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, **38**(14): 5605-5615.
- ⁸⁶ Karim, A. M., Y. Su, et al., *A Comparative Study Between Co and Rh for Steam Reforming of Ethanol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **96**(3-4): 441-448.
- ⁸⁷ Espinal, R., E. Taboada, et al., *Cobalt Hydrotalcite for the Steam Reforming of Ethanol with Scarce Carbon Production*. RSC Advances, 2012, **2**(7): 2946-2956.
- ⁸⁸ Zanchet, D., J. B. O. Santos, et al., *Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming*. ACS Catalysis, 2015, **5**(6): 3841-3863.
- ⁸⁹ Gates, S. M., J. N. Russell, et al., *Bond Activation Sequence Observed in the Chemisorption and Surface-Reaction of Ethanol on Ni(111)*. Surface Science, 1986, **171**(1): 111-134.
- ⁹⁰ da Silva, A. L. M., J. P. den Breejen, et al., *Cobalt Particle Size Effects on Catalytic Performance for Ethanol Steam Reforming - Smaller Is Better*. Journal of Catalysis, 2014, **318**: 67-74.
- ⁹¹ Karim, A. M., Y. Su, et al., *Catalytic Roles of Co⁰ and Co²⁺ During Steam Reforming of Ethanol on Co/MgO Catalysts*. ACS Catalysis, 2011, **1**(4): 279-286.

- ⁹² Ávila-Neto, C. N., J. W. C. Liberatori, et al., *Understanding the Stability of Co-Supported Catalysts During Ethanol Reforming as Addressed by In Situ Temperature and Spatial Resolved XAFS Analysis*. *Journal of Catalysis*, 2012, **287**: 124-137.
- ⁹³ Espinal, R., E. Taboada, et al., *Ethanol Steam Reforming over Hydrotalcite-Derived Co Catalysts Doped with Pt and Rh*. *Topics in Catalysis*, 2013, **56**(18-20): 1660-1671.
- ⁹⁴ Campos, C. H., P. Osorio-Vargas, et al., *Effect of Ni Loading on Lanthanide (La and Ce) Promoted Gamma-Al₂O₃ Catalysts Applied to Ethanol Steam Reforming*. *Catalysis Letters*, 2016, **146**(2): 433-441.
- ⁹⁵ Antonio Calles, J., A. Carrero, et al., *Effect of Ce and Zr Addition to Ni/SiO₂ Catalysts for Hydrogen Production Through Ethanol Steam Reforming*. *Catalysts*, 2015, **5**(1): 58-76.
- ⁹⁶ Llorca, J., N. Homs, et al., *Effect of Sodium Addition on the Performance of Co-ZnO-Based Catalysts for Hydrogen Production from Bioethanol*. *Journal of Catalysis*, 2004, **222**(2): 470-480.
- ⁹⁷ Domok, M., K. Baan, et al., *Promoting Mechanism of Potassium in the Reforming of Ethanol on Pt/Al(2)O(3) Catalyst*. *Catalysis Letters*, 2008, **126**(1-2): 49-57.
- ⁹⁸ Choong, C. K. S., Z. Y. Zhong, et al., *Effect of Calcium Addition on Catalytic Ethanol Steam Reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic Stability, Electronic Properties and Coking Mechanism*. *Applied Catalysis A-General*, 2011, **407**(1-2): 145-154.
- ⁹⁹ Song, H. y U. S. Ozkan, *Ethanol Steam Reforming over Co-Based Catalysts: Role of Oxygen Mobility*. *Journal of Catalysis*, 2009, **261**(1): 66-74.
- ¹⁰⁰ Vicente, J., J. Erena, et al., *Reaction Pathway for Ethanol Steam Reforming on a Ni/SiO₂ Catalyst Including Coke Formation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(33): 18820-18834.
- ¹⁰¹ Wang, K. Q., B. L. Dou, et al., *Effect of Support on Hydrogen Production from Chemical Looping Steam Reforming of Ethanol over Ni-Based Oxygen Carriers*. *Journal of Catalysis*, 2016, **41**(39): 17334-17347.
- ¹⁰² Zhao, M., T. L. Church, et al., *SBA-15 Supported Ni-Co Bimetallic Catalysts for Enhanced Hydrogen Production During Cellulose Decomposition*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, **101**(3-4): 522-530.
- ¹⁰³ Zhao, X. y G. Lu, *Modulating and Controlling Active Species Dispersion over Ni-Co Bimetallic Catalysts for Enhancement of Hydrogen Production of Ethanol Steam Reforming*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(5): 3349-3362.
- ¹⁰⁴ Xu, J., W. Zhou, et al., *Biogas Reforming for Hydrogen Production over Nickel and Cobalt Bimetallic Catalysts*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(16): 6646-6654.
- ¹⁰⁵ Nabgan, W., T. A. Tuan Abdullah, et al., *Influence of Ni to Co Ratio Supported on ZrO₂ Catalysts in Phenol Steam Reforming for Hydrogen Production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(48): 22922-22931.
- ¹⁰⁶ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, et al., *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ¹⁰⁷ Andonova, S., C. N. de Ávila, et al., *Structure and Redox Properties of Co Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Oxidative Steam Reforming of Ethanol*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**(3-4): 346-360.
- ¹⁰⁸ Muñoz, M., S. Moreno, et al., *Synthesis of Ce and Pr-Promoted Ni and Co Catalysts from Hydrotalcite Type Precursors by Reconstruction Method*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(24): 18827-18842.

- ¹⁰⁹ Zellmer, L., *The 100 Most Important Chemical Compounds: a Reference Guide*. Library Journal, 2007, **132**(20): 158+.
- ¹¹⁰ Yi, Y. H., L. Wang, et al., *A Review on Research Progress in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide From Hydrogen and Oxygen: Noble-Metal Catalytic Method, Fuel-Cell Method and Plasma Method*. Catalysis Science & Technology, 2016, **6**(6): 1593-1610.
- ¹¹¹ Campos-Martin, J. M., G. Blanco-Brieva, et al., *Hydrogen Peroxide Synthesis: an Outlook Beyond the Anthraquinone Process*. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, **45**(42): 6962-6984.
- ¹¹² Russo, V., R. Tesser, et al., *Chemical and Technical Aspects of Propene Oxide Production via Hydrogen Peroxide (HPPO Process)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(3): 1168-1178.
- ¹¹³ Puertolas, B., A. K. Hill, et al., *In-Situ Synthesis of Hydrogen Peroxide in Tandem with Selective Oxidation Reactions: a Mini-Review*. Catalysis Today, 2015, **248**: 115-127.
- ¹¹⁴ Coward, H.F.; Jones, G.W., *Limits of Flammability of Gases and Vapors*. United States Bureau of Mines, 1952, Bulletin **503**.
- ¹¹⁵ Choudhary, V. R., A. G. Gaikwad, et al., *Nonhazardous Direct Oxidation of Hydrogen to Hydrogen Peroxide Using a Novel Membrane Catalyst*. Angewandte Chemie-International Edition, 2001, **40**(9): 1776-1779.
- ¹¹⁶ H. Henkel, W. Weber, **US Patent 1108752**, 1914.
- ¹¹⁷ Edwards, J. K., B. Solsona, et al., *Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process*. Science, 2009, **323**(5917): 1037-1041.
- ¹¹⁸ Wilson, N. M. y D. W. Flaherty, *Mechanism for the Direct Synthesis of H₂O₂ on Pd Clusters: Heterolytic Reaction Pathways at the Liquid-Solid Interface*. Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**(2): 574-586.
- ¹¹⁹ Edwards, J. K., A. F. Carley, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H-2 and O-2 Using Supported Au-Pd Catalysts*. Faraday Discussions, 2008, **138**: 225-239.
- ¹²⁰ Li, J., A. Staykov, et al., *Theoretical Study of the Decomposition and Hydrogenation of H₂O₂ on Pd and Au@Pd Surfaces: Understanding Toward High Selectivity of H₂O₂ Synthesis*. Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(15): 7392-7398.
- ¹²¹ Yook, S., H. Shin, et al., *Selective Dissociation of Dihydrogen Over Dioxygen on a Hindered Platinum Surface for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. ChemCatChem, 2014, **6**(10): 2836-2842.
- ¹²² Choudhary, V. R., C. Samanta, et al., *Formation From Direct Oxidation of H₂ and Destruction by Decomposition/Hydrogenation of H₂O₂ over Pd/C Catalyst in Aqueous Medium Containing Different Acids and Halide Anions*. Applied Catalysis A: General, 2007, **317**(2): 234-243.
- ¹²³ Choudhary, V. R. y P. Jana, *Direct H₂-To-H₂O₂ Oxidation over Highly Active/Selective Br-F-Pd/Al₂O₃ Catalyst in Aqueous Acidic Medium: Influence of Process Conditions on the H₂O₂ Formation*. Applied Catalysis A: General, 2009, **352**(1-2): 35-42.
- ¹²⁴ Edwards, J. K., S. F. Parker, et al., *Effect of Acid Pre-Treatment on AuPd/SiO₂ Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. Catalysis Science & Technology, 2013, **3**(3): 812-818.
- ¹²⁵ Blanco-Brieva, G., M. P. D. Escrig, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide on Palladium Catalyst Supported on Sulfonic Acid-Functionalized Silica*. Green Chemistry 2010, **12**(7): 1163-1166.

- ¹²⁶ Park, S., J. Lee, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Pd/HZSM-5 Catalysts: Effect of Brønsted acidity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, **363–364**: 230-236.
- ¹²⁷ Edwin, N. N., J. K. Edwards, et al., *The Role of the Support in Achieving High Selectivity in the Direct Formation of Hydrogen Peroxide*. Green Chemistry, 2008, **10**(11): 1162-1169.
- ¹²⁸ Kim, S., D.-W. Lee, et al., *Effect of Pd Particle Size on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Pd Core-Porous SiO₂ Shell Catalysts*. Catalysis Letters, 2014, **144**(5): 905-911.
- ¹²⁹ Menegazzo, F., M. Signoretto, et al., *When High Metal Dispersion Has a Detrimental Effect: Hydrogen Peroxide Direct Synthesis under Very Mild and Nonexplosive Conditions Catalyzed by Pd Supported on Silica*. Journal of Catalysis, 2012, **290**: 143-150.
- ¹³⁰ Edwards, J. K., S. J. Freakley, et al., *Strategies for Designing Supported Gold-Palladium Bimetallic Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. Accounts of Chemical Research, 2014, **47**(3): 845-854.
- ¹³¹ Landon, P., P. J. Collier, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ Using Pd and Au Catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, **5**(9): 1917-1923.
- ¹³² Bernardotto, G., F. Menegazzo, et al., *New Pd-Pt and Pd-Au Catalysts for an Efficient Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under Very Mild Conditions*. Applied Catalysis A-General, 2009, **358**(2): 129-135.
- ¹³³ Deguchi, T. y M. Iwamoto, *Catalytic Properties of Surface Sites on Pd Clusters for Direct H₂O₂ Synthesis from H₂ and O₂: a DFT Study*. Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**(36): 18540-18548.
- ¹³⁴ Biasi, P., García-Serna, J., et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Water in a Continuous Trickle Bed Reactor Optimized to Maximize Productivity*. Green Chemistry, 2013, **15**: 2502-2513.
- ¹³⁵ Edwards, J. K., S. J. Freakley, et al., *Advances in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen*. Catalysis Today, 2015, **248**: 3-9.
- ¹³⁶ Park, S., S. H. Baeck, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium Catalyst Supported on SO₃H-Functionalized Mesoporous Silica*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2010, **319**(1-2): 98-107.
- ¹³⁷ Blanco-Brieva, G., M. P. D. Escrig, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide on Palladium Catalyst Supported on Sulfonic Acid-Functionalized Silica*. Green Chemistry, 2010, **12**(7): 1163-1166.
- ¹³⁸ Choudhary, V. R. y P. Jana, *Direct H₂-To-H₂O₂ Oxidation over Highly Active/Selective Br-F-Pd/Al₂O₃ Catalyst in Aqueous Acidic Medium: Influence of Process Conditions on the H₂O₂ Formation*. Applied Catalysis A: General, 2009, **352**(1-2): 35-42.
- ¹³⁹ Landon, P., P. J. Collier, et al., *Direct Formation of Hydrogen Peroxide from H₂/O₂ Using a Gold Catalyst*. Chemical Communications, 2002, (18): 2058-2059.
- ¹⁴⁰ Ishihara, T., Y. Ohura, et al., *Synthesis of Hydrogen Peroxide by Direct Oxidation of H₂ with O₂ on Au/SiO₂ Catalyst*. Applied Catalysis A-General, 2005, **291**(1-2): 215-221.
- ¹⁴¹ Edwards, J. K., B. Solsona, et al., *Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process*. Science, 2009, **323**(5917): 1037-1041.
- ¹⁴² Menegazzo, F., M. Signoretto, et al., *Influence of the Preparation Method on the Morphological and Composition Properties of Pd-Au/ZrO₂ Catalysts and Their Effect on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen*. Journal of Catalysis, 2009, **268**(1): 122-130.

- ¹⁴³ Li, J., A. Staykov, et al., *Theoretical Study of the Decomposition and Hydrogenation of H₂O₂ on Pd and Au@Pd Surfaces: Understanding toward High Selectivity of H₂O₂ Synthesis*. Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(15): 7392-7398.
- ¹⁴⁴ Kim, S., D. W. Lee, et al., *Effect of Pd Particle Size on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Pd Core-Porous SiO₂ Shell Catalysts*. Catalysis Letters, 2014, **144**(5): 905-911.
- ¹⁴⁵ Menegazzo, F., M. Signoreto, et al., *When High Metal Dispersion Has a Detrimental Effect: Hydrogen Peroxide Direct Synthesis under Very Mild and Nonexplosive Conditions Catalyzed by Pd Supported on Silica*. Journal of Catalysis, 2012, **290**: 143-150.
- ¹⁴⁶ Ghedini, E., F. Menegazzo, et al., *Mesoporous Silica as Supports for Pd-Catalyzed H₂O₂ Direct Synthesis: Effect of the Textural Properties of the Support on the Activity and Selectivity*. Journal of Catalysis, 2010, **273**(2): 266-273.
- ¹⁴⁷ Hâncu, D. y Beckman E.J., *Generation of Hydrogen Peroxide Directly from H₂ and O₂ Using CO₂ as the Solvent*. Green Chemistry, 2001, **3**(2): 80-86.
- ¹⁴⁸ Garcia-Serna, J., T. Moreno, et al., *Engineering in Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Targets, Reactors and Guidelines for Operational Conditions*. Green Chemistry, 2014, **16**(5): 2320-2343.
- ¹⁴⁹ Abate, S., P. Lanzafame, et al., *SBA-15 as a Support for Palladium in the Direct Synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂*. Catalysis Today, 2011, **169**(1): 167-174.
- ¹⁵⁰ Freakley, S. J., M. Piccinini, et al., *Effect of Reaction Conditions on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide with a AuPd/TiO₂ Catalyst in a Flow Reactor*. ACS Catalysis, 2013, **3**(4): 487-501.
- ¹⁵¹ Gemo, N., P. Biasi, et al., *Mass Transfer and Kinetics of H₂O₂ Direct Synthesis in a Batch Slurry Reactor*. Chemical Engineering Journal, 2012, **207–208**: 539-551.

Capítulo 2. Parte experimental

- 2.1 Preparación de los sistemas catalíticos
 - 2.1.1 Síntesis del soporte de sílice mesoporosa SBA-15
 - 2.1.2 Adición de la fase activa metálica
 - 2.1.2.1 Impregnación hasta humedad incipiente asistida por ultrasonidos
 - 2.1.2.2 Deposición-precipitación con urea
 - 2.1.2.3 Intercambio iónico
- 2.2 Técnicas de caracterización
 - 2.2.1 Fisisorción de nitrógeno
 - 2.2.2 Estudio de reducibilidad a temperatura programada (TPR)
 - 2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)
 - 2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - 2.2.5 Difracción de rayos-X (XRD)
 - 2.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)
 - 2.2.7 Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS)
- 2.3 Estudio de la actividad catalítica
 - 2.3.1 Reformado de CH_4 con CO_2 (DRM)
 - 2.3.2 Reformado de etanol con vapor de agua (SRE)
 - 2.3.3 Síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP)
- 2.4 Referencias bibliográficas

2.1 Preparación de los sistemas catalíticos

Todos los sistemas estudiados en la presente tesis consisten en nanopartículas metálicas soportadas en sílice de alta superficie específica. Por tanto, la preparación requiere dos etapas generales: la síntesis del soporte catalítico y la introducción de la fase activa metálica. Las propiedades del catalizador dependen en gran medida del método de preparación. Así, según las necesidades de diseño requeridas en cada caso es necesario atender a cuestiones previas como el método de síntesis del soporte catalítico, la elección de la carga metálica, la elección del método de introducción de esta en el soporte y, por último, la puesta a punto del catalizador para la reacción mediante tratamientos termoquímicos (calcinación, reducción en hidrógeno, etc.), cuyo control determina las propiedades finales del catalizador.

Concretamente, el estudio de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono se ha llevado a cabo a partir de sistemas monometálicos de níquel soportados en sílice mesoporosa SBA-15 por dos métodos: uno de impregnación hasta humedad incipiente asistida con ultrasonidos (*ImU*) y otro de deposición-precipitación con urea (*DP*). Para evaluar las ventajas (o inconvenientes) del uso de SBA-15 como soporte catalítico, se prepararon sistemas análogos sobre una sílice comercial de alta superficie específica, pero sin una estructura de mesoporos definida. Además, se evaluó la adición cobalto como segundo metal.

Para el estudio catalítico de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua se prepararon igualmente sistemas de níquel-cobalto en SBA-15 con diferente relación Ni/Co, sintetizados mediante el método de deposición-precipitación con urea.

Por último, se prepararon sistemas bimetálicos Au-Pd soportados en SBA-15 para el estudio de la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno. La fase activa bimetálica fue introducida en el soporte mesoporoso mediante el método de intercambio iónico, previa funcionalización de la superficie de sílice con grupos orgánicos de carácter ácido/base. La funcionalidad de los grupos ha sido estudiada en la reacción de síntesis directa de agua oxigenada, así como su efecto en la composición y conformación del catalizador.

2.1.1 Síntesis del soporte de sílice mesoporosa SBA-15

Reactivos: agua destilada, TEOS (*Sigma-Aldrich*, CAS: 78-10-4), HCl (*Sigma-Aldrich*, CAS: 7647-01-0), Pluronic P-123 (*Sigma-Aldrich*, CAS: 9003-11-6).

La síntesis de la SBA-15 se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Zhao *et al.*¹ en 1998. Se basa en un método sol-gel, consistente en la condensación de especies tetraetilortosilicato (TEOS) en un medio de reacción ácido (HCl) donde estas se encuentran asociadas a un agente de estructura (*template*), en este caso el copolímero en bloque formado por poli(óxido de etileno)_x-poli(óxido de propileno)_y-poli(óxido de etileno)_x, denominado habitualmente P123.

En nuestro caso, usamos una mezcla de reacción formada por TEOS:P123:HCl:H₂O en una relación molar 1:0.02:9.91:320. El método de preparación consiste, en primer lugar, en la disolución de 18 g de P123 en 270 mL de agua destilada mediante agitación continua. Tras la total disolución del sólido, el medio es acidificado hasta pH=2 añadiendo 770 mL de una

disolución acuosa de ácido clorhídrico. Una vez homogeneizada la mezcla, se calienta a 50 °C y se le añaden 35 mL de TEOS en agitación. Tras la adición del precursor silícico, se deja reposar durante 24 horas a 50 °C. Transcurrido este tiempo, la mezcla, inicialmente transparente, se torna blanca por la formación del sólido. En este momento, ya se ha formado la red de enlaces Si-O-Si de la SBA-15. A continuación, es necesario recuperar el sólido y eliminar el agente de estructura (P123), lo cual puede realizarse durante la etapa de filtrado. El procedimiento consiste en pasar la mezcla a través de un embudo Büchner y lavar el sólido con agua hirviendo repetidas veces con el fin de extraer la mayor parte del agente de estructura. Sin embargo, para su completa eliminación, es necesario llevar a cabo una etapa de calcinación en aire. Para evitar la desestabilización de la estructura mesoporosa, se realiza un secado previo a una temperatura de 120 °C, y finalmente se calcina a 550 °C durante 3 horas, usando una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹.

2.1.2 Adición de la fase activa metálica

2.1.2.1 Impregnación hasta humedad incipiente asistida por ultrasonidos

Reactivos: agua destilada, Ni(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, CAS: 13478-00-7), SiO₂ (Sigma-Aldrich, CAS: 112926-00-8), SBA-15.

Se trata de un método convencional en la síntesis de catalizadores que consiste en la adición de una disolución del precursor de la fase activa de manera controlada hasta el punto de humectación del material, de manera que se consiga la dispersión homogénea de esta por todo el material. Sin embargo, la efectividad de este método, en cuanto a la dispersión de la fase activa, está limitada por una mayor o menor capacidad de difusión de esta a través del soporte. En soportes muy porosos esto puede llegar a suponer una dificultad, ya que su difusión puede ser limitada, dando lugar a la formación de agregados de la fase activa. Una mejora en este aspecto consiste en usar ultrasonidos que proporcionen una mayor movilidad de la fase activa a través del soporte.

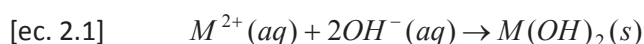
Para estas preparaciones es necesario determinar previamente el volumen de humectación de los soportes utilizados (SBA-15 y SiO₂ mesoporoso). A partir de este valor, se prepara una disolución acuosa del precursor metálico (Ni(NO₃)₂·6H₂O en este caso) con la concentración necesaria para obtener una carga metálica final del 10% en el catalizador. A continuación se añade la cantidad apropiada del soporte y la mezcla es sometida a un tratamiento de ultrasonidos durante 5 minutos. El producto es secado a 120 °C durante 24 horas y calcinado en aire durante 3 horas a 550 °C usando una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹.

2.1.2.2 Deposición-precipitación con urea

Reactivos: agua destilada, urea (Alfa Aesar, CAS: 57-13-6), HNO₃ (Sigma-Aldrich, CAS: 7697-37-2), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, CAS: 13478-00-7), Co(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, CAS: 10026-22-9), SiO₂ (Sigma-Aldrich, CAS: 112926-00-8), SBA-15.

Este método consiste en la transformación de un precursor metálico altamente soluble en una sustancia de baja solubilidad, que precipita de forma específica sobre el soporte. Normalmente, la transformación se consigue modificando el pH del medio, de manera que el agente precipitante es un/a ácido/base. Para que la precipitación se produzca de forma específica debe existir cierta interacción entre el precursor metálico y la superficie del soporte. Así, esta interacción disminuye la solubilidad del precursor metálico en las proximidades del soporte, facilitando que precipite sobre este y no en el seno de la disolución.

La preparación de sistemas M/SBA-15 y M/SiO₂ por este método (M= Ni, Co, Ni-Co) se llevó a cabo usando urea como agente precipitante y la sales nítricas de níquel y cobalto como precursores de la fase activa. La reacción general de precipitación [ec. 2.1] para un catión M²⁺ tiene la siguiente forma:



Sin embargo, Burattin *et al.*² proponen un mecanismo específico para especies de níquel sobre un soporte de sílice (Figura 2.1), ya que la sílice reacciona en medio básico formando especies en disolución que son responsables de la formación de precipitados de níquel de composición variable.

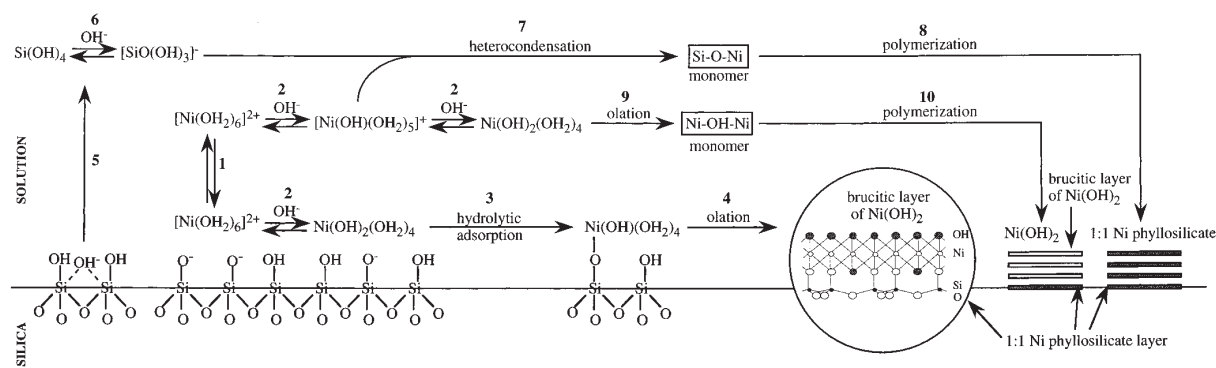
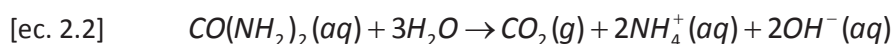


Figura 2.1 Posibles mecanismos en la deposición de níquel sobre sílice en condiciones de reacción básicas.2

El uso de urea como agente precipitante tiene atractivo en cuanto a que su descomposición puede ser controlada modificando la temperatura del medio de reacción de manera que el aumento de pH ocurra lentamente [ec. 2.2]. Por ello, este método se conoce también como de precipitación homogénea, ya que no implica aumentos locales de pH, indeseables en nuestro caso.



De esta manera, a 150 mL de disolución del precursor (M(NO₃)₂·6H₂O; M=Ni, Co, Ni-Co) de concentración adecuada, se le añade ácido nítrico hasta obtener un pH=2. A continuación, se añade el soporte catalítico (1 g) y se calienta hasta 55 °C en agitación, momento en el que se le añade la urea (11,55 g). Para facilitar la descomposición de esta, generando así un aumento

gradual del pH, la mezcla es calentada en condiciones de reflujo a 105 °C durante 2 horas, manteniendo la agitación. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y el sólido es recuperado por filtración. Tras ser lavado con abundante cantidad de agua destilada, se lleva a cabo el secado en estufa a 120 °C durante 24 horas y una posterior calcinación a 550 °C durante 3 horas, usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

2.1.2.3 Intercambio iónico

Reactivos: agua destilada, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, CAS: 16961-25-4), PdCl_2 (Sigma-Aldrich, CAS: 7647-10-1), (3-mercaptopropil)triethoxysilane (Sigma-Aldrich, CAS: 14814-09-6), (3-aminopropil)triethoxysilane (Sigma-Aldrich, CAS: 919-30-2), Toluene anhydrous (Sigma-Aldrich, CAS: 108-88-3) H_2O_2 [30% w/v] (Alfa Aesar, CAS: 7722-84-1), SiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS: 112926-00-8), SBA-15.

La preparación de sistemas catalíticos por intercambio iónico consiste en la impregnación del soporte con una disolución del precursor metálico (o fase activa) produciéndose su inmovilización por interacción electrostática. Normalmente, este método requiere un soporte con propiedades ácido-base, de manera que sea capaz de desprotonarse/protonarse en disolución, permitiendo la asociación de iones del precursor metálico. Una de las particularidades de este método de preparación es que permite la formación de sitios activos específicos sobre el soporte a la vez que una alta dispersión de la fase activa.

Este método ha sido utilizado en la presente Tesis para la preparación de sistemas Au-Pd/SBA-15. Para ello, se llevó a cabo previamente la funcionalización de la superficie del soporte de SBA-15 con grupos orgánicos de carácter ácido/base, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. En todos los casos, el procedimiento a seguir fue el siguiente: una cierta cantidad de agente de funcionalización es añadida gota a gota sobre una dispersión del soporte de SBA-15 (secado a 200 °C durante 24 horas) en tolueno anhidro, a 70 °C en atmósfera inerte de nitrógeno. Tras la completa adición de este, la mezcla es calentada a 110 °C durante 24 horas en un sistema sometido a las condiciones de reflujo. En este proceso se produce la reacción entre el agente de funcionalización, (3-mercaptopropil)triethoxysilano [MPTES] o (3-aminopropil)triethoxysilano [APTES], y los grupos $-\text{OH}$ en superficie de la sílice, fenómeno conocido como *grafting* (Figura 2.2). Tras esto, el producto es recuperado por centrifugado. Con idea de eliminar los restos del agente de funcionalización sin reaccionar, el sólido es lavado varias veces con tolueno y recuperado nuevamente por centrifugación. Para eliminar el tolueno restante se realiza un nuevo lavado, esta vez con diclorometano, que desplaza al tolueno y que permite a su vez ser eliminado a temperaturas moderadas. Finalmente, el producto es secado a 90 °C en un rotavapor en condiciones de vacío. Mediante este proceso se obtuvieron los soportes SBA-15-SH, a partir del agente de funcionalización MPTES, y SBA-15-NH₂-SH, a partir de una mezcla equimolar de MPTES y APTES. Para aumentar el carácter ácido del soporte, este es tratado consecutivamente con peróxido de hidrógeno (30% p/v) y H_2SO_4 2 M durante una hora en ambos casos. Tras este tratamiento se produce la oxidación del grupo tiol ($-\text{SH}$) a grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), obteniéndose los soportes SBA-15-SO₃H y SBA-15-NH₂-SO₃H, respectivamente.

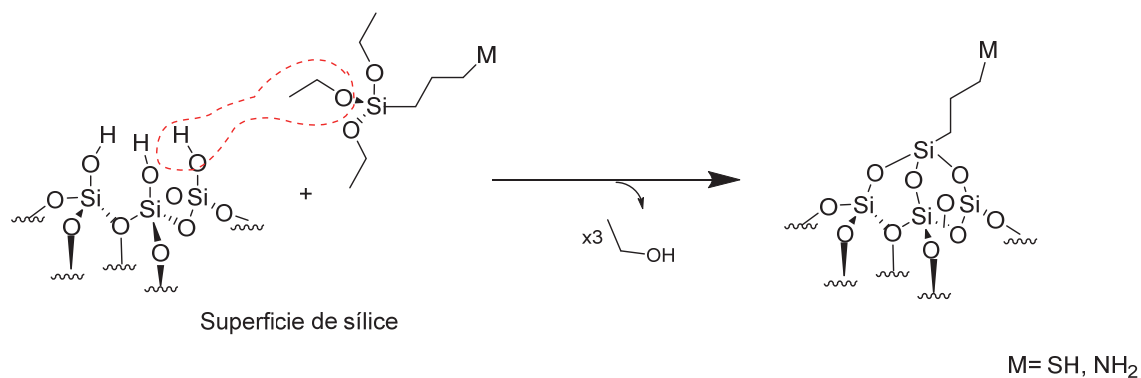


Figura 2.2. Reacción de grafting sobre la superficie de sílice a partir de un precursor alquilcoxisilano.

Una vez funcionalizado el soporte, se lleva a cabo la introducción de la fase activa metálica. Para ello, una cantidad de los precursores metálicos, PdCl₂ y HAuCl₄·3H₂O, necesaria para obtener una carga metálica final del 2,5-2,5% es disuelta en 20 mL de agua destilada. Sobre esta disolución se dispersan 250 mg de soporte, y la mezcla es agitada durante una hora. Finalmente, el sólido (de color anaranjado) es recuperado por filtración y lavado varias veces con agua destilada. Para comprobar que todo el metal ha quedado asociado al soporte, una pequeña cantidad de NaBH₄ es disuelta en las aguas de filtrado. El oscurecimiento de la disolución supondría la presencia de precursor metálico. En nuestro caso la disolución permaneció incolora, indicando que todo el metal fue efectivamente depositado en la superficie del soporte.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Fisorción de nitrógeno

La fisorción consiste en la interacción de un gas con la superficie de un sólido mediante fuerzas de Van der Waals. En la práctica, cuando se pone en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas de gas adsorbidas y la fase gaseosa, que depende tanto de la temperatura como de la presión relativa del gas. A una temperatura dada, la relación entre la presión relativa de un gas concreto y la cantidad de este adsorbido por masa de sólido depende de variables como la superficie específica del material, su porosidad y su estructura de poros. La curva que representa esta relación se denomina *isoterma de adsorción*. Un análisis detallado de su forma nos da información sobre el tipo de material en función de su porosidad, que puede ser más completa incluyendo en la representación el proceso de desorción, que en sólidos mesoporosos difiere al de adsorción, produciéndose un ciclo de histéresis característico. Además, un análisis matemático nos puede dar también información cuantitativa acerca de la superficie específica del sólido, el tamaño y distribución de poros, y del volumen total de estos.

El método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) en 1938³ para la determinación del valor de la superficie específica de un sólido, hoy día el más usado, se basa en el modelo de Langmuir de adsorción de monocapas de un gas sobre la superficie de un sólido. Ellos extienden el modelo a uno basado en la adsorción de multicapas, fenómeno explicado por la teoría de polarización de DeBoer y Zwicker.³ Así, desarrollan la expresión [ec. 2.3], que puede ser representada relacionando el primer término, $\frac{\rho}{v_a(\rho_0 - \rho)}$, frente a $\frac{\rho}{\rho_0}$, en una recta cuya pendiente y ordenada en el origen permiten cuantificar el valor de v_m y c , siendo v_m el volumen de gas requerido para formar una monocapa completa de gas sobre la superficie del sólido, ρ_0 la presión de vapor del gas, ρ la presión del gas en equilibrio con el sólido, v_a el volumen de gas adsorbido a una ρ dada, y c una constante termodinámica. En la mayoría de los casos, esta ecuación es solo ajustable en el rango $0,05 < \frac{\rho}{\rho_0} < 0,3$.

$$[\text{ec. 2.3}] \quad \frac{\rho}{v_a(\rho_0 - \rho)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)\rho}{v_m c \rho_0}$$

Considerando que en la mayoría de los casos $\frac{1}{v_m c}$ es pequeño con respecto a la pendiente y que $c \gg 1$, de manera que $c-1 \approx c$, se obtiene una aproximación para v_m en un solo punto [ec. 2.4], expresión simplificada que puede conllevar considerables errores en algunos casos, aunque permite análisis mucho más rápidos.

$$[\text{ec. 2.4}] \quad \frac{\rho}{v_a(\rho_0 - \rho)} = \frac{\rho}{v_m \rho_0}$$

A partir de v_m se puede calcular la superficie específica, S_{BET} , a través de la expresión [ec. 2.5], donde M es el volumen molar del gas ($M_{Nitrógeno} = 22414 \text{ cm}^3$), A el área de la sección de la molécula ($A_{Nitrógeno} = 1.62 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$), m la masa del sólido y N el número de Avogadro.

$$[ec. 2.5] \quad S_{BET} = \frac{v_m AN}{mM}$$

Para la estimación de la distribución del tamaño de poro el método con mayor aceptación es el desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda⁴ en 1951, conocido como método BJH. Parte de un modelo que simplifica la geometría del poro a una cilíndrica y abierta en los extremos. Instrumentaliza la ecuación de Kelvin [ec. 2.6], que relaciona la depresión en la presión de vapor con el radio de capilaridad (proceso de desorción), encontrando así la conexión entre el volumen condensado y la presión relativa del gas.

$$[ec. 2.6] \quad \ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos \theta}{RT r_m}\right)$$

donde P^* es la presión crítica de condensación, γ la tensión superficial, v el volumen molar del condensado, θ el ángulo de contacto entre el sólido y el condensado (considerado 0 para el nitrógeno, por lo que $\cos \theta = 1$), y r_m el radio de curvatura del condensado. A partir del espesor de la multicapa adsorbida en la superficie del poro, t , calculado a partir de la ecuación [ec. 2.7]⁵ tras consecutivas disminuciones de la presión relativa de gas (desde valores cercanos a $\left(\frac{P}{P_0}\right) = 1$), se pueden hallar el valor r , radio del poro, sustituyendo r_m por $(r-t)$.

$$[ec. 2.7] \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \left(\frac{A}{\sqrt{t}}\right) \quad \text{donde } A \text{ y } B \text{ son constantes que pueden ser calculadas empíricamente.}$$

Para calcular la distribución de radios (o diámetros) de poro en función de la variación volumétrica del condensado, es necesario realizar este cálculo a partir de múltiples variaciones infinitesimales de la presión relativa del gas, por lo que hoy en día esto se realiza a través de métodos computacionales.

En la presente Tesis se han realizado numerosos ensayos de fisisorción de nitrógeno para la determinación de la superficie específica y de la distribución de tamaño de poro en diferentes soportes y sistemas catalíticos, utilizando un equipo modelo Tristar II 3020 desarrollado por la empresa Micromeritics. En todos los casos, las medidas fueron realizadas a la temperatura de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, desgasificando previamente la muestra a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de vacío.

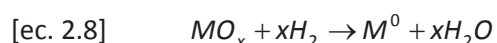
2.2.1 Estudio de reducibilidad a temperatura programada (TPR)

Se trata de una técnica que da información cualitativa y cuantitativa de la cinética de reducción de un óxido, o mezcla de ellos, en función de la temperatura en presencia de un agente reductor. El método consiste en calentar el material con una rampa de calentamiento lineal en un flujo de gas reductor, normalmente H_2 , diluido con un gas inerte (N_2 , Ar). Las variaciones en la concentración del gas reductor pueden ser medidas a través de un detector de conductividad térmica (TCD). Este funciona mediante un puente de Wheatstone, que permite conocer la diferencia de conductividad entre un gas de referencia y el gas proveniente de la muestra por variaciones en la temperatura, y por tanto en la resistencia, de los filamentos (que previamente son calentados a una temperatura constante), que rompen el equilibrio del puente, generando un potencial entre los dos brazos de este, cuya magnitud es registrada. Así, la influencia de la temperatura en la cinética del proceso de reducción se verá reflejada por la aparición de un pico correspondiente al consumo de H_2 en un rango dado de temperatura. En el caso de aplicar esta técnica a una muestra con mezcla de óxidos, o de óxidos metálicos con diversos estados químicos, se puede observar la aparición de varios picos asociados a los diferentes procesos de reducción. Este hecho es muy común en catalizadores metálicos soportados, ya que la reducibilidad de especies asociadas al soporte catalítico suele ser diferente de la del óxido metálico másico. Esto es importante desde el punto de vista de la catálisis, pues permite correlacionar la interacción metal-soporte con la actividad catalítica.

Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron en un dispositivo como el que se esquematiza en la Figura 2.3, diseñado por Quantachrome Instruments®, que incluye un espectrómetro de masas modelo OmniStar GSD 3200 (Pfeiffer®) como complemento al TCD. Esto se debe a que, mientras que el TCD da una respuesta cuantitativa a las variaciones en la composición del gas de muestra por una variación en su conductividad térmica, el espectrómetro de masas da información cualitativa de la composición del gas.

Las muestras fueron introducidas en un reactor de cuarzo en forma de U, fijadas con lana de cuarzo a una altura coincidente con el centro del horno tubular, donde se sitúa el termopar. En primer lugar, se hace pasar un flujo del gas reductor a través del sistema para acondicionar el detector, y eliminar posibles restos de oxígeno y humedad en la línea de gases. Una vez hecho, se lleva a cabo el encendido de los filamentos del TCD, el cual requiere un tiempo de acondicionamiento. Finalmente, se pone en marcha la rampa de temperatura, registrando de forma continua tanto la señal del TCD como la del espectrómetro de masas.

En nuestro caso, la rampa utilizada fue de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, con un flujo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de una mezcla de $H_2\text{ }5\%_{\text{vol}}$ en Ar, y una cantidad de muestra ajustada para un consumo de $100\text{ }\mu\text{mol}$ de H_2 , condiciones elegidas para evitar fenómenos de pérdida y coalescencia, de acuerdo a las indicaciones de Malet y Caballero.⁶ Por tanto, es necesario conocer la estequiometría de la reacción de reducción (o al menos estimarla), que en el caso de óxidos metálicos tiene la forma [ec. 2.8]:



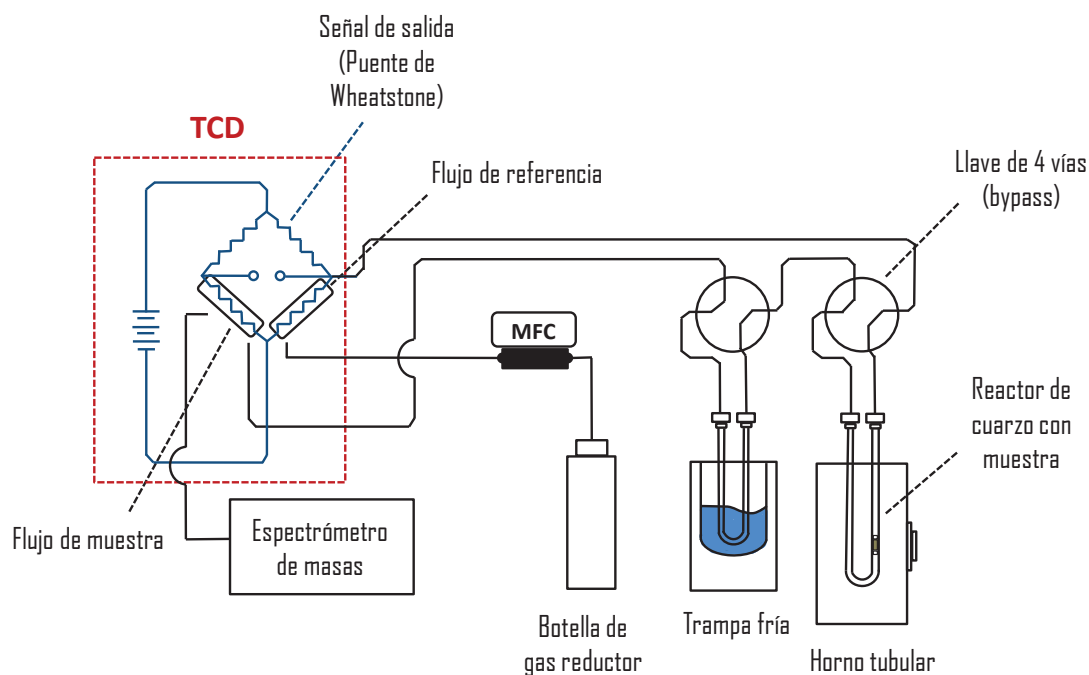


Figura 2.3 Esquema básico de un dispositivo experimental para las medidas de reducción a temperatura programada de sistemas catalíticos.

Como referencia para la determinación cuantitativa del hidrógeno consumido y su correlación con el área integrada de los picos del diagrama (señal del TCD, en mV, frente a la temperatura), se llevó a cabo la calibración mediante la reducción de un patrón de CuO comercial, en condiciones óptimas de flujo de gas reductor, masa de catalizador y velocidad de calentamiento.

2.2.2 Análisis termogravimétrico

Se trata de una técnica que permite identificar y cuantificar variaciones en la masa de un sólido en función de la temperatura, como consecuencia de fenómenos físicos y químicos sobre este. Estos fenómenos pueden ser de descomposición, oxidación, evaporación (o sublimación), etc. Las medidas suelen ser de tipo dinámico, registrando de forma continua la masa del sólido sometido a una variación lineal de la temperatura, en una atmósfera controlada.

Los experimentos termogravimétricos realizados para la presente Tesis se llevaron a cabo con el objetivo de conocer la naturaleza y el contenido de especies carbonosas formadas en catalizadores sometidos a las condiciones de reacción para reformado de hidrocarburos. Las medidas fueron realizadas en un TA Q5000, equipado con una termobalanza, un horno y un sistema de flujo másico de gases.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se trata de una técnica que permite la caracterización textural y morfológica de un material a escala nano- y microscópica, a través de imágenes bidimensionales. Opera bajo los mismos principios que un microscopio óptico pero usando como fuente de excitación electrones en vez de luz. Esto permite, gracias a las pequeñas longitudes de onda de los electrones ($<1 \text{ \AA}$), aumentar en un factor de 1000 la resolución de un microscopio óptico, pudiendo observar detalles del orden de la decena de angstrom (10^{-9}m).

La Figura 2.4 muestra el esquema de un microscopio electrónico de transmisión, en el que se pueden distinguir una serie de elementos como son: una fuente o cañón de electrones, una serie de lentes condensadoras del haz que lo dirigen hacia la muestra, una apertura tras la muestra que permite el paso específico de electrones transmitidos, y una serie de lentes que dirigen a estos sobre el plano de la imagen.

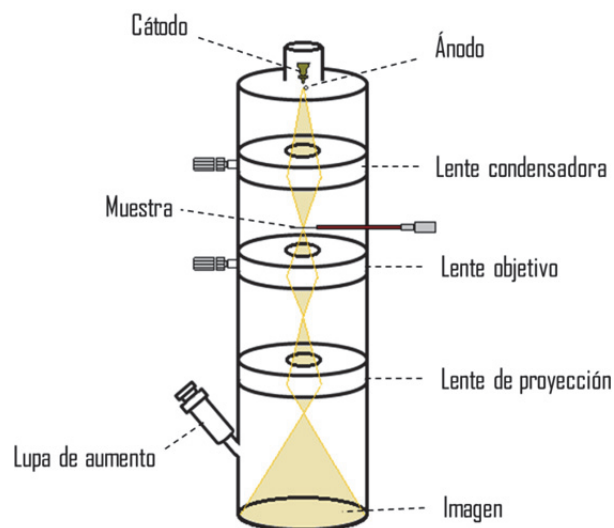


Figura 2.4 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Para la obtención de la imagen, una serie de lentes electromagnéticas condensadoras dirigen el haz de electrones, generados en el cañón, en forma de ondas paralelas hacia la muestra. Dependiendo del espesor y la densidad de la esta, cierta fracción del haz de electrones de alta energía (100-400 keV) pasará a través de ella sin pérdida de energía. Los electrones transmitidos son proyectados sobre una pantalla fluorescente, donde se genera la imagen bidimensional. Para un correcto funcionamiento, el equipo debe trabajar en condiciones de ultra-alto vacío (10^{-4} - 10^{-6} Torr).

Todas las imágenes TEM mostradas en la presente Tesis fueron obtenidas en un equipo Phillips CM20 (200kV), que posee una resolución estructural de 0,14 nm entre líneas y 0,23 nm entre puntos. El registro de las imágenes se realizó a través de una cámara CCD (Gatán) acoplada al equipo.

2.2.4 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X es un fenómeno físico que nace de la interacción fundamental entre la materia y los rayos-X, radiación electromagnética de longitud de onda en torno al ángstrom. Cuando la radiación incide sobre un material interacciona con su nube electrónica, dándose procesos como el de refracción, absorción, dispersión, etc. En el caso de la dispersión, lo que se produce es un cambio en la dirección de propagación de la onda electromagnética. Cuando un haz monocromático de rayos-X incide sobre los átomos de un material, parte de este es dispersado en todas las direcciones, produciéndose interferencias entre ondas de carácter constructivo, cuando están en fase, o destructivo, cuando no lo están. Cuando están en fase se refuerzan mutuamente dando lugar a rayos difractados. Para que esto se produzca es necesario que las ondas dispersadas posean una diferencia de camino recorrido divisible en un número entero por la longitud de onda del haz monocromático, relación expresada matemáticamente por la Ley de Bragg [ec. 2.9]:

$$[\text{ec. 2.9}] \quad n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda del haz, d la distancia entre átomos dispersantes y θ el ángulo formado entre la fuente de radiación y la muestra. Así, en un material cristalino, donde el valor de d define la distancia entre una familia de planos cristalinos, a cierto ángulo 2θ se producirán máximos de difracción, que pueden ser registrados en un difractograma. Una fase cristalina específica posee una serie de planos cristalográficos característicos a diferentes valores de 2θ . En muchos casos estos valores se encuentran tabulados en bases de datos empíricas (como la ICDD)⁷, tanto en ángulo como en intensidad relativa, lo que facilita la identificación de fases cristalinas.

En la caracterización de sistemas catalíticos, la técnica de difracción se usa principalmente para identificar fases cristalinas. Sin embargo, posee una limitación en materiales nanoparticulados, ya que en estos el orden a largo alcance puede llegar a ser pequeño, lo que supone la obtención de picos de difracción muy anchos y poco resueltos. Sin embargo, esto puede llegar a ser una ventaja, ya que la anchura de los picos puede dar información del tamaño de dominio cristalino ($\langle L \rangle$), que en muchos casos coincide con el tamaño de partícula, a través de la fórmula de Scherrer [ec. 2.10]:

$$[2.10] \quad \langle L \rangle = 2 \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde $\langle L \rangle$ es una medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular a la del plano reflejado, β la anchura de pico (que por convenio se considera a la mitad de altura de este), y K una constante ($K \approx 1$). Esta expresión es útil en cristales con diámetro >5 nm, por debajo de este valor el error puede llegar a ser importante debido a la dificultad en la estimación de la anchura del pico.

Las diferentes medidas de difracción de rayos-X llevadas a cabo para la presente Tesis se han llevado a cabo en un equipo X'PERT PRO (PANalytical) con una configuración Bragg-

Brentano, con un tubo de rayos-X de Cu ($\lambda_{K\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$) y un detector X'celerator, sobre muestras en polvo en el rango 20-80 ° de 2θ , con un paso de 0,05 ° y 240 s de registro por paso.

2.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Es una de las técnicas más específicas en el estudio de superficies en ciencia de materiales, ampliamente aplicada al estudio de catalizadores sólidos. Da información de la composición elemental, del estado de oxidación y de la dispersión de un elemento en la superficie de un material. Se basa en el efecto fotoeléctrico: un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$, lo que genera la emisión de un electrón (fotoelectrón) de energía de enlace E_b con cierta energía cinética (E_k) [ec. 2.11]:

$$[\text{ec. 2.11}] \quad E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad \text{donde } \varphi \text{ es la función de trabajo del espectrómetro.}$$

Así, esta técnica consiste en la medida de la intensidad de fotoelectrones generados a partir de la interacción entre la muestra y un haz de rayos-X, proveniente de un fuente monocromática, en función de su energía cinética. La energía cinética del fotoelectrón va a depender de la fuente de rayos-X, normalmente un ánodo de Mg K_α ($h\nu=1253,6 \text{ eV}$) o Al K_α ($h\nu=1486,3 \text{ eV}$). Una de las consecuencias de la ionización de un átomo es la formación de un hueco, lo que da lugar a un proceso de relajación desde niveles electrónicos superiores que puede suponer la generación de un electrón Auger (Figura 2.5).

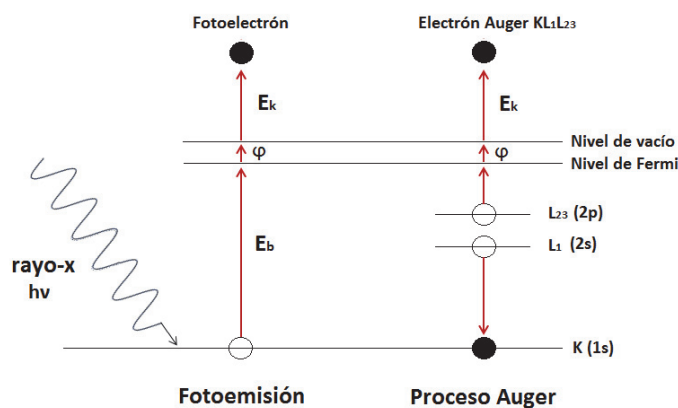


Figura 2.5 Esquema de los procesos de fotoemisión y Auger.

De esta manera, un espectro de XPS contiene típicamente picos de fotoelectrones así como picos Auger. En el caso de los electrones Auger, la energía cinética es característica del elemento y nivel electrónico excitado, y no depende de la fuente de excitación. Además de ambos procesos también se dan otros de dispersión que causan la pérdida de energía de electrones previamente a su emisión. Estos procesos son los que determinan el *background* del espectro, cuya intensidad disminuye exponencialmente con la E_k .

Mediante la expresión [ec. 2.11] se puede calcular E_b , que es característica del elemento excitado. Sin embargo, no solo es característica del elemento sino que también lo es del estado químico de este. Los desplazamientos en E_b debido al estado de oxidación son del orden de los 0-5 eV. En general, la E_b aumenta con el estado de oxidación de un elemento. Sin embargo, uno de los problemas experimentales más usuales de esta técnica está relacionado con la conductividad eléctrica de las muestras. En el caso de muestras aislantes, esto da lugar a la generación de un potencial positivo en superficie, el cual viene determinado por la relación de fotoelectrones que deja la muestra, la corriente desde el soporte de la muestra hacia esta, y el flujo de electrones tanto Auger como secundarios. Así, todos los picos del espectro son desplazados de la misma manera a mayores energías de enlace. Por tanto, para analizar un espectro de XPS es necesario calibrarlo en energía a través de alguna especie en la muestra de la que conozcamos exactamente su energía de enlace (en el caso de sistemas catalíticos basados en SiO_2 , se suele usar el valor $E_b=103,4$ eV para el Si2p), necesariamente una especie químicamente inactiva.

Como consecuencia del valor limitado del recorrido libre medio del fotoelectrón en la muestra, una de las características más destacadas de esta técnica es su alta sensibilidad en superficie, lo que la hace interesante en el estudio de la dispersión de fases metálicas soportadas. Así, la relación de intensidad de la señal de algún elemento presente en la fase metálica frente a la de otro que conforme el soporte (I_M/I_S) puede ser indicativa de la dispersión de la fase metálica en la superficie del catalizador, de tal manera que cuanto más pequeñas sean las partículas de la fase metálica mayor será el valor I_M/I_S .

En la presente Tesis, las medidas de XPS fueron realizadas en un equipo VG ESCALAB 210 sobre muestras en polvo aglomeradas en forma de pastilla. La Figura 2.6 muestra de forma esquemática la disposición de los diferentes elementos del equipo, el cual consta de una pre-cámara para la introducción de la muestra con vacío máximo residual de $<10^{-8}$ torr. Adyacente a esta se encuentra la cámara de análisis, con un vacío residual de 10^{-9} torr, equipada de un cañón de rayos-X intercambiable entre Mg $K\alpha$ y Al $K\alpha$, así como de un analizador hemisférico SPECS Phoibos 100. Además, también posee una cámara para tratamiento *in situ* con gases a diferentes temperaturas (hasta 750° C) conectada a la pre-cámara. La línea de gases se encuentra acoplada a un sistema de burbujeo para posibles tratamientos con mezclas volátiles.

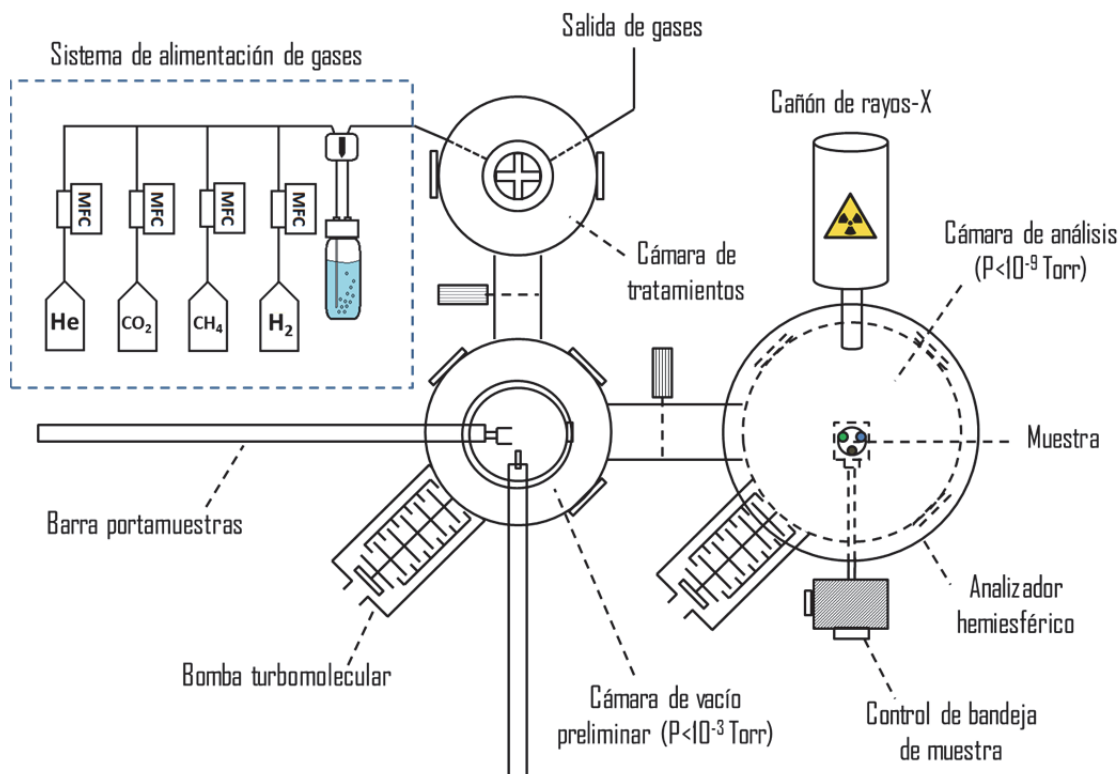


Figura 2.6 Representación esquemática del sistema para las medidas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.

2.2.6 Espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS)

Se basa en cómo los rayos-X son absorbidos por un átomo a energías próximas y por encima de la energía de enlace de un electrón de un nivel interno. En el caso de un átomo aislado en el vacío, la onda electrónica emitida como consecuencia de su excitación no sería perturbada por su entorno, con lo que la probabilidad de absorción de un fotón, dependiente de los estados inicial y final del electrón excitado [ec. 2.12], decaería de forma monótona conforme aumenta la energía de excitación. En cambio, si el átomo absorbente se encuentra rodeado de otros átomos, la onda correspondiente al estado final del electrón excitado será parcialmente retrodispersada por estos, generándose ondas con sentido inverso al de propagación de la onda primaria, dando lugar a fenómenos de interferencia constructiva o destructiva. Las diferencias de fase entre la onda primaria y las de interferencia, así como su magnitud, dependen de factores como la distancia entre el átomo absorbente y los vecinos, la distribución espacial de estos, su naturaleza, etc.

[ec. 2.12] $P = \langle Y_i | r | Y_f \rangle^2$, donde P es la probabilidad de que se produzca la absorción, $\langle Y_i |$ es la función de onda del estado inicial, y $| Y_f \rangle$ la función de onda del estado final.

En un espectro XAS se pueden distinguir dos zonas en función de la información que pueden ofrecer, una denominada XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), cercana a la energía de excitación del nivel atómico del electrón (umbral de absorción, 0-50 eV), y otra denominada EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), que se prolonga desde 50 eV hasta 1000 eV a partir de esta energía (Figura 2.7). El espectro en la zona XANES contiene

información acerca de las propiedades electrónicas y de la geometría local del átomo absorbente, mientras que la zona EXAFS contiene información de la estructura local de átomos alrededor del átomo absorbente.

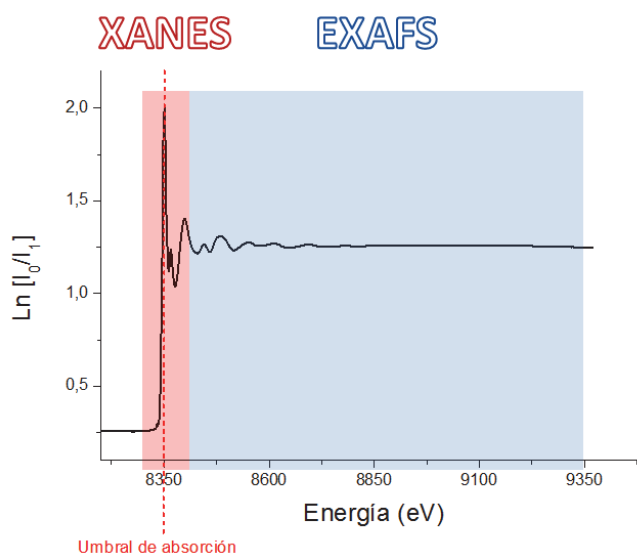


Figura 2.7 Espectro de absorción de rayos-X (normalizado en intensidad) para un catalizador de níquel soportado en sílice. Las zonas coloreadas corresponden a las regiones XANES, en rojo, y EXAFS, en azul.

En un experimento de XAS en transmisión, la intensidad transmitida $I(E)$ de un haz de rayos-X de cierta energía a través de una muestra se relaciona con la intensidad del haz previa a la interacción con la muestra, $I_0(E)$, según la Ley de Beer [ec. 2.13]:

$$[ec. 2.13] \quad I(E) = I_0(E) / e^{\mu(E)x}$$

donde $\mu(E)$ es la sección eficaz del átomo absorbente como una función de la energía (E) y x el espesor de la muestra. Para la representación gráfica de un espectro se suele usar la expresión [ec. 2.14], derivada de la [ec. 2.13], que tiene la siguiente forma:

$$[ec. 2.14] \quad \mu(E) = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) x^{-1}$$

La forma de un espectro XANES refleja la densidad de estados vacíos cercanos al nivel de Fermi en el átomo absorbente. Así, en las proximidades del umbral K (orbital s) de un átomo, el espectro de absorción da cuenta de estados vacíos p, y por tanto del estado de oxidación del átomo absorbente. Por encima del umbral de absorción, se obtiene información acerca de la simetría local del átomo absorbente (orientaciones relativas, ángulos de enlace, etc.) debido a procesos de retrodispersión múltiple del fotoelectrón, de baja energía cinética, por átomos vecinos de diversa índole. El fenómeno de retrodispersión da lugar a oscilaciones en el espectro de absorción (Figura 2.7) generadas por su interferencia sobre la sección eficaz del átomo absorbente en función de la energía de excitación. Estas interferencias pueden ser constructivas, aumentando la probabilidad de absorción, o destructivas, disminuyéndola.

A partir de cierta energía de excitación, estas oscilaciones son dominadas por fenómenos de retrodispersión por parte de un solo átomo vecino (o conjunto de ellos con idéntica geometría con respecto al átomo absorbente). Esto ocurre a ~50 eV por encima del umbral de absorción. El análisis de esta zona (zona EXAFS) da información más clara acerca de los átomos vecinos al átomo absorbente.

El estudio por EXAFS de un material se basa en el análisis matemático de las oscilaciones en el coeficiente de absorción, μ , debido al fenómeno de retrodispersión por átomos vecinos. Si consideramos μ_0 como el coeficiente de absorción de un hipotético átomo absorbente aislado, μ se podría expresar como la variación en μ_0 por una perturbación $\chi(E)$ proveniente de los fenómenos de retrodispersión [ec. 2.15]:

$$[\text{ec. 2.15}] \quad \mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad E = \text{Energía de excitación}$$

De esta manera, las oscilaciones en el coeficiente de absorción se pueden expresar según la ecuación [ec. 2.16], derivada de la [ec. 2.15]:

$$[\text{ec. 2.16}] \quad \chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Normalmente, χ se entiende mejor expresándola como una función del número de onda del fotoelectrón (k) creado en el proceso de absorción, cuya expresión tiene la siguiente forma:

$$[\text{ec. 2.17}] \quad k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

donde E_0 es la energía del umbral de absorción y m la masa del electrón. Las diferentes frecuencias que aparecen en las oscilaciones de $\chi(k)$ corresponden a la retrodispersión del fotoelectrón por parte de átomos vecinos en diferentes esferas de coordinación, lo cual, teniendo en cuenta tan solo fenómenos monoeléctricos monodispersivos de corto alcance, puede ser modelado a través de la "ecuación EXAFS" [ec. 2.18]:

$$[\text{ec. 2.18}] \quad \chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2R_j / \mu_j(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \text{sen}[2kR_j + \delta_j(k)]$$

donde j representa una esfera de coordinación de átomos idénticos; N_j , el número de átomos que componen la esfera de coordinación j ; f_j , la amplitud de la retrodispersión, la cual es característica de cada elemento; R_j , la distancia al átomo absorbente; $e^{-2R_j / \mu_j(k)}$ refleja las pérdidas inelásticas en el proceso de dispersión, donde $\mu_j(k)$ es el recorrido libre medio del fotoelectrón; $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ da cuenta del desorden atómico, siendo σ^2 el factor Debye-Waller; por último, $\delta_j(k)$ es la función de desplazamiento de fase. Así pues, a partir de la función $\chi(k)$, obtenida experimentalmente, y estimando $\mu_j(k)$, f_j y $\delta_j(k)$, la "ecuación EXAFS" permite determinar N , R y σ^2 .

En la práctica, la determinación de $\chi(k)$ a partir de la ecuación [ec. 2.16] requiere la estimación de $\mu_0(k)$, ya que no es posible conocer este valor de una manera experimental.

Normalmente, esto se hace por simulación matemática, ajustando el espectro (en energía, E) a un conjunto de polinomios de bajo grado por el método de mínimos cuadrados, de manera que el ajuste desprece las oscilaciones características del espectro.

Por último, el análisis de $\chi(k)$ puede ser simplificado considerando que tal función es una superposición de diferentes funciones *seno* (generadas por la retrodispersión de átomos en diferentes esferas de coordinación), por lo que separando cada una de ellas por aplicación de la transformada de Fourier en el intervalo de k de la región EXAFS, se obtiene la conocida como “pseudo-función de distribución radial”, $\gamma_n(r)$ [ec. 2.19], que permite trabajar en el dominio de r (distancia respecto al átomo absorbente).

$$[\text{ec. 2.19}] \quad \gamma(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) \cdot k^n e^{2ikr} dk$$

El uso del término k^n (donde $n=1, 2$ ó 3) se usa para aumentar el peso en la integral de las oscilaciones a mayores valores de k, ya que al aumentar k disminuye la amplitud de estas como consecuencia de una menor intensidad en retrodispersión (f_j) y de un aumento en el desorden térmico (σ^2). En la práctica, esta función sirve para identificar máximos de retrodispersión a diferentes valores de r, lo que va a ser dependiente tanto del tipo de enlace como de la naturaleza del átomo retrodispersante.

Las medidas realizadas por esta técnica requieren, generalmente, del uso de radiación sincrotrón. Un sincrotrón provee de un rango completo de longitudes de onda dentro de la región de los rayos-X, que por medio de un monocromador, normalmente un monocristal de silicio, y aplicando la condición de Bragg, selecciona una longitud de onda en particular. En la Figura 2.8 se puede observar el funcionamiento de una estación para medidas XAS en el interior de un sincrotrón.

Los experimentos cuyos resultados contiene la presente Tesis fueron realizados en la línea BM25 (Spline, línea española) del sincrotrón ESRF (Grenoble, Francia), así como en la línea BL22 (CLAESS) del sincrotrón ALBA (Barcelona, España). En todos los casos se llevaron a cabo en modo de transmisión, utilizando como detectores dos cámaras de ionización de gases (una para la cuantificación de la intensidad del haz previo a la muestra (I_0), y otro para la del haz transmitido (I_1)). Los experimentos en atmósfera controlada (experimentos “operando”) fueron realizados usando una celda comercial para experimentos en transmisión con ventanas de kápton (invisibles para los rayos-X), equipada con un sistema calefactor acoplado al portamuestras capaz de calentar esta hasta 750 °C, además de un sistema de entrada y salida de gases para experimentos en flujo continuo. La muestra era compactada en forma de pastilla, en una cantidad optimizada para una buena relación señal/ruido. Tanto la optimización de la cantidad de muestra, como el tratamiento de los espectros fueron realizados mediante diversos programas del paquete informático Demeter (Athena, Artemis, Hephaestus), basados en el software Iffefit, desarrollado por B. Ravel y M. Newville.⁸

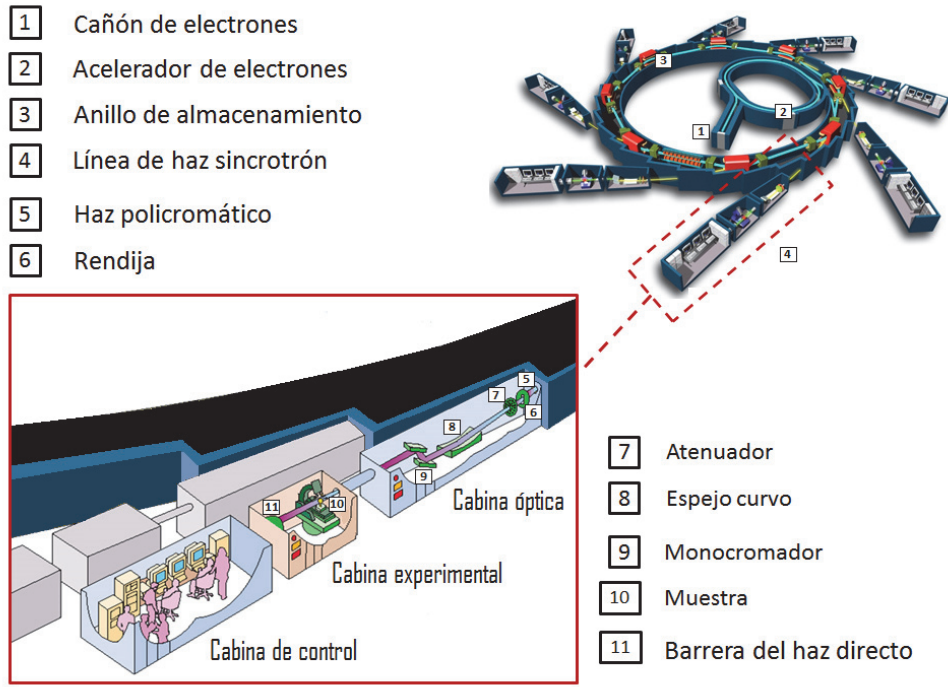


Figura 2.8 Esquema de funcionamiento de una estación para medidas XAS en un sincrotrón (representación basada en la de J.F. Santarelli para el sincrotrón SOLEIL).⁹

2.3 Estudio de la actividad catalítica

2.3.1 Reformado de CH₄ con CO₂ (DRM)

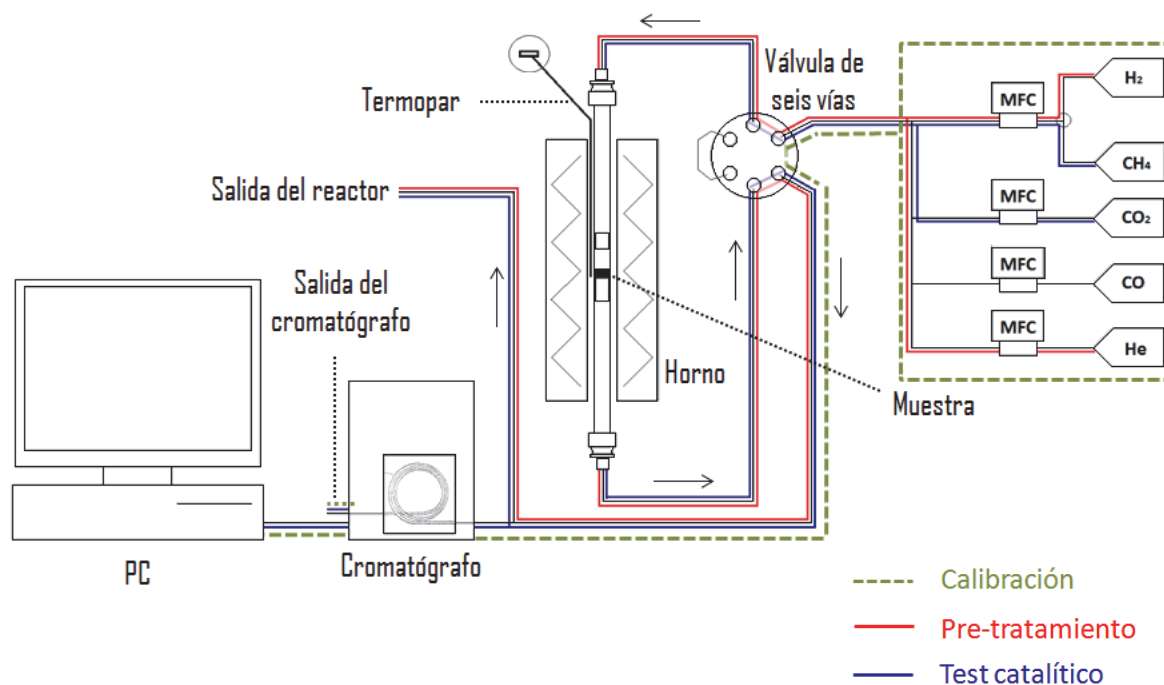


Figura 2.9 Esquema del montaje experimental para el estudio de la reacción DRM.

En el esquema de la Figura 2.9 se pueden observar de manera simplificada los diferentes elementos del dispositivo experimental, así como la dinámica de los gases en las diferentes fases del experimento. El flujo de estos es obtenido mediante controladores de flujo másico (MFC, Bronkhorst®) conectados a líneas de cada uno de los gases a una presión óptima de trabajo (4 bar). Tanto los MFC como el controlador de temperatura del horno son manejados mediante electrónicas en las cuales se selecciona la apertura, en el caso de los MFC, y la potencia, en el caso del horno, por lo que deben ser calibradas previamente. En el caso del horno, la lectura de la temperatura viene dada por el termopar, situado próximo a la muestra de catalizador. La muestra, en forma de polvo, se encuentra bloqueada en el interior de un tubo de cuarzo (0,8 mm de diámetro) mediante lana de cuarzo.

El análisis de los gases a la salida del reactor catalítico se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases. Estas medidas fueron realizadas mediante un equipo 490 micro GC (Agilent®), el cual consta de tres módulos de separación, dos tamices moleculares y una columna polar, dotados cada uno de un sistema TCD (vid. apartado 2.2.3) para el análisis de los diferentes gases de reacción. El equipo es controlado en línea mediante el software EZChrom, que permite la programación de secuencias de medidas de forma continua.

En lo que respecta a las condiciones experimentales del test catalítico, todos los experimentos fueron llevados a cabo usando 20 mg de catalizador fijados en el interior de un tubo de cuarzo mediante lana de este mismo material. Tras un pretratamiento de la muestra en 5% H_2 /Ar a 750 °C durante 1 h (usando una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹), la reacción fue llevada a cabo usando una mezcla no diluida de CH_4 y CO_2 (1:1), con un flujo total de 80 mL·min⁻¹ (WHSV=240 L·h⁻¹·g⁻¹), a la temperatura de 750 °C, durante un tiempo total de 40 horas. Para el análisis de resultados se usaron las siguientes expresiones:

$$CH_4 \text{ conv}(\%) = \frac{1 - \frac{[CH_4]_{OUT}}{[CH_4]_{IN}}}{1 + \frac{[CH_4]_{OUT}}{[CH_4]_{IN}}} 100 \qquad CO_2 \text{ conv}(\%) = \frac{1 - \frac{[CO_2]_{OUT}}{[CO_2]_{IN}}}{1 + \frac{[CO_2]_{OUT}}{[CO_2]_{IN}}} 100$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{[H_2]_{OUT} \left(1 + \frac{CH_4 \text{ conv}(\%)}{100} \right)}{2 \left([CH_4]_{IN} - [CH_4]_{OUT} \left(1 + \frac{CH_4 \text{ conv}(\%)}{100} \right) \right)} 100$$

2.3.2 Reformado de etanol con vapor de agua (SRE)

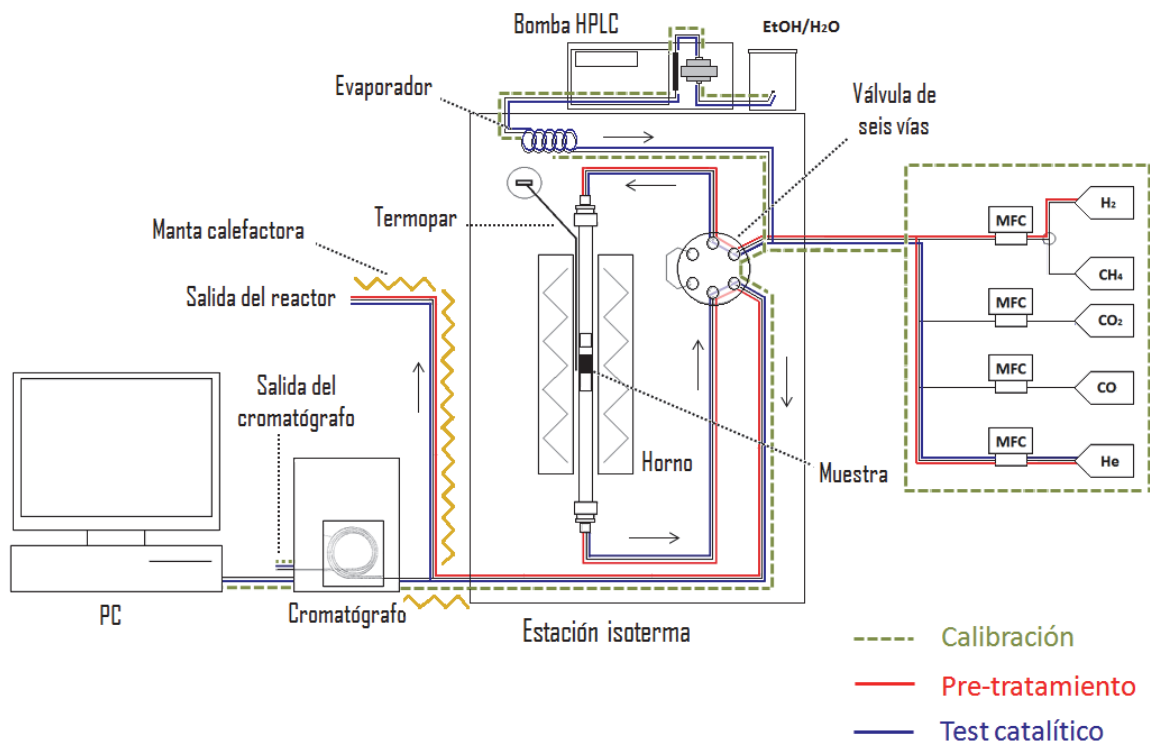


Figura 2.10 Esquema del montaje experimental para el estudio de la reacción SRE.

La Figura 2.10 muestra el montaje experimental usado para el estudio de la reacción de SRE. Se basa en el mismo esquema que se usó para el estudio de la DRM (Figura 2.9), pero con ciertas modificaciones. Al tratar con reactivos líquidos, como son el agua y el etanol, es necesario mantener en todo momento tanto a reactivos como productos en forma gaseosa. Así, la mezcla etanol-agua es vaporizada previo al contacto con el gas portador, helio. Para ello, el sistema se encuentra calefactado a 200 °C a través de la estación isoterma. Con el fin de que la mezcla etanol-agua alcance la temperatura de vaporización antes de llegar al reactor, se hace pasar por un evaporador en forma de serpentín (*loop*), aumentando el tiempo de paso por la estación isoterma. Tras la salida del reactor es necesario mantener la mezcla en forma gaseosa para el análisis. Así, tanto la línea de entrada al cromatógrafo como de salida del reactor están calefactadas a 140 °C.

Para la inyección de la fase líquida etanol-agua se usó una bomba HPLC Gilson 305, que permite regular el caudal hasta la centésima de mililitro por minuto. La detección y análisis de productos se llevó a cabo de la misma manera que en el caso del test en la reacción de DRM (vid. apartado 2.3.1).

En cuanto a las condiciones experimentales del test catalítico, todos los experimentos fueron llevados a cabo usando 100 mg de catalizador fijados en el interior de un tubo de cuarzo mediante lana de este mismo material. Tras un pretratamiento de la muestra en 5%H₂/Ar a 750 °C durante 1 h (usando una rampa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹), la reacción fue llevada a cabo usando un flujo total de 0,02 mL·min⁻¹ (en fase líquido) de una mezcla de H₂O/EtOH de relación molar 3,7 arrastrada por un flujo de helio de 100 mL·min⁻¹, a la temperatura de 500 °C, durante un tiempo total de 12 horas. Para el análisis de resultados se usaron las siguientes expresiones:

$$EtOH \text{ conv.}(\%) = \frac{F_{EtOH \text{ IN}} - F_{EtOH \text{ OUT}}}{F_{EtOH \text{ IN}}} \cdot 100$$

donde F_{EtOH} expresa el flujo molar de etanol, mientras que los subíndices *in* y *out* se refieren a la composición a la entrada y la salida del reactor, respectivamente.

$$S_i(\%) = \frac{F_{i \text{ OUT}}}{c_i (F_{EtOH \text{ IN}} - F_{EtOH \text{ OUT}})} \cdot 100$$

donde F_i expresa el flujo molar del componente *i* y C_i es un coeficiente estequiométrico obtenido a partir de la siguiente expresión:
$$C_i = \frac{\text{átomos de carbono en el EtOH}}{\text{átomos de carbono en el compuesto } i}$$

2.3.3 Síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP)

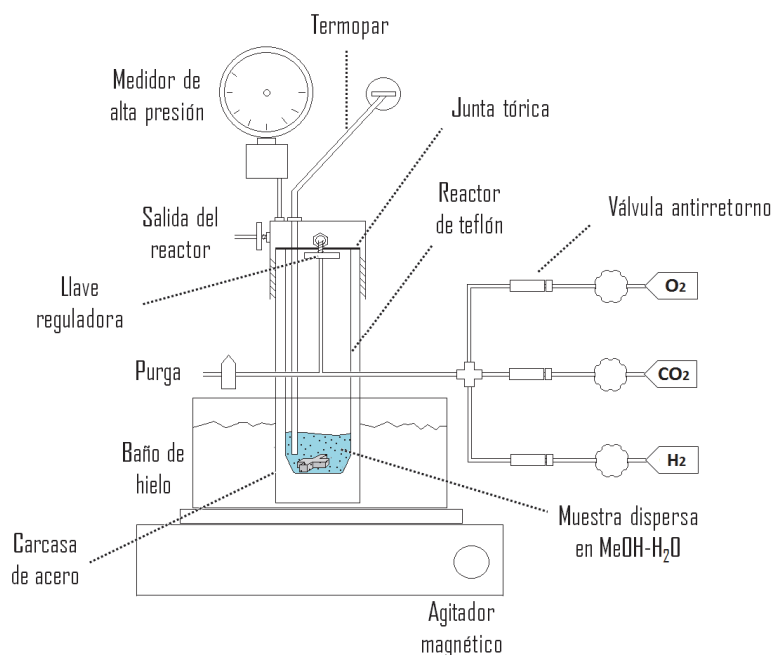


Figura 2.11 Esquema del montaje experimental para el estudio de la reacción DSHP.

La Figura 2.11 muestra los diferentes elementos que componen el montaje experimental en el estudio de la DSHP. Los gases son suministrados al reactor a través de líneas de alta presión, controlada mediante manorreductores. Tanto para el llenado de cada una de las líneas como para controlar la salida de purga se usan llaves de apertura y cierre. La presión en el interior del reactor es controlada mediante una llave reguladora específica para alta presión y medida mediante un transductor de presión SETRA C206. El reactor, de teflón, se encuentra aislado herméticamente a través de un autoclave de acero (Autoclave Engineers, Parker®).

Para el estudio de síntesis directa de H₂O₂ se realizaron ensayos tanto de producción como de hidrogenación/descomposición de H₂O₂. En todos los casos se usó la cantidad de 10 mg de muestra dispersos en 10 mL de una mezcla equimolar de metanol/agua (en los experimentos de hidrogenación/descomposición se añadió inicialmente H₂O₂ hasta una concentración de 55 mmol·L⁻¹). Previamente a iniciar el test, la mezcla era enfriada a 2 °C y purgada con CO₂, momento en el que se añadió de forma secuencial el H₂, CO₂ y O₂ hasta una presión total de 40 bares (P_{H₂}=1,5 bar, P_{CO₂}=35,5 bar, P_{O₂}=3,0[†] bar). Se realizaron experimentos a ½, 2 y 4 horas, tras lo cual se analizó el H₂O₂ obtenido mediante un método potenciométrico usando permanganato de potasio como agente de valoración en un equipo Ti-Touch (Metrohm®).

[†] En el caso de los experimentos de hidrogenación/descomposición se prescindió del uso de O₂ (P_{O₂}=0).

2.4 Referencias bibliográficas

¹ Zhao, D. Y., J. L. Feng, et al., *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science, 1998, **279**(5350): 548-552.

² Burattin, P., M. Che, et al., *Molecular Approach to the Mechanism of Deposition - Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica.* Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(15): 2722-2732.

³ Brunauer, S., P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938, **60**: 309-319

⁴ Barrett, E. P., L. G. Joyner and P. P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances . I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**(1): 373-380

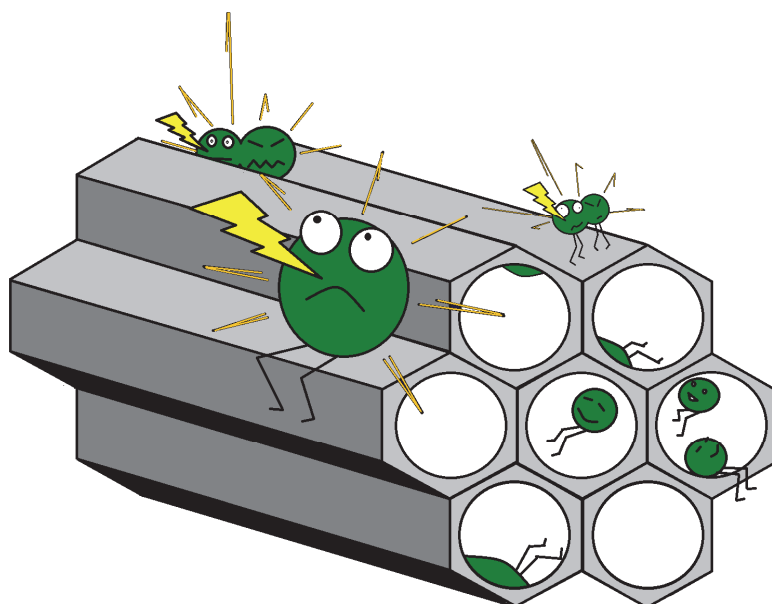
⁵ Harkins, W. D. and G. Jura, *Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid*. Journal of the American Chemical Society, 1944, **66**: 1366-1373.

⁶ Malet, P. and A. Caballero, *The Selection of Experimental Conditions in Temperature-Programmed Reduction Experiments*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1988, **84**: 2369-2375.

⁷ <http://www.icdd.com/>

⁸ Owens, A., *Synchrotron Light Sources and Radiation Detector Metrology*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 2012, **695**: 1-12.

⁹ Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005, **12**: 537-541.



ChemNanoMat 2017, 3, 94 – 97 (Anexo I)

Capítulo 3. Caracterización físico-química de sistemas metálicos soportados en materiales mesoporosos: estudio del sistema Ni/SBA-15

- 3.1 Introducción
- 3.2 Caracterización de los sistemas: particularidades según el método de preparación
- 3.3 Estudio de la reducibilidad *in situ* (XPS/XAS): localización de la fase metálica
- 3.4 Conclusiones
- 3.5 Referencias bibliográficas

3.1 Introducción

El conocimiento en detalle de un sistema catalítico requiere el análisis de sus propiedades físico-químicas, texturales y estructurales, a través de la combinación de diferentes técnicas de caracterización. Desde el punto de vista de la catálisis heterogénea, estas propiedades deben caracterizarse a nivel superficial, especialmente en sistemas metálicos soportados. En este capítulo se ha llevado a cabo la caracterización físico-química de sistemas Ni/SBA-15 mediante diferentes técnicas convencionales como XRD, TPR y TEM, y de caracterización *in situ* como XPS o XAS, durante el proceso de reducción del catalizador. Con este objetivo se han estudiado dos sistemas de níquel soportado en sílice mesoporosa SBA-15, preparados mediante dos métodos diferentes, determinándose la localización de la fase activa en el interior o exterior de la estructura de canales mesoporosos del soporte.

Como se verá en el Capítulo 4, estos sistemas son activos en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono (DRM). Como se explicó en el Capítulo 1 (apartado 1.4.1), la actividad de los sistemas de níquel en esta reacción depende tanto del tamaño de partícula como de la interacción metal-soporte. Una interacción fuerte supone, generalmente, mayor resistencia al sinterizado de la fase metálica, lo que confiere estabilidad al catalizador. En este sentido, las partículas de níquel de tamaño reducido (<5 nm) han demostrado ser muy activas y resistentes a la sinterización y a la formación de coque, principales causas de desactivación del catalizador. De esta manera, el uso de un material mesoporoso como la SBA-15, con canales de 5-10 nm de diámetro, posibilita tanto el control del tamaño de partícula, limitándolo al tamaño de poro, como una mayor interacción metal-soporte. Sin embargo, esto requiere la localización de la fase metálica en el interior de la estructura mesoporosa, lo cual a su vez depende del método de preparación.

En este trabajo, los sistemas catalíticos estudiados se han sintetizado utilizando los métodos de impregnación hasta humedad incipiente (*ImU*) y de deposición-precipitación con urea (*DP*), obteniéndose una carga nominal del 10% en peso de níquel, de acuerdo con el protocolo detallado en el Capítulo 2 (apartado 2.1). Una vez sometidos a un tratamiento de calcinación a 550 °C, ambos sistemas fueron caracterizados por XRD, TEM y TPR, así como por XPS y XAS *in situ* a diversas temperaturas (350, 500 y 750 °C) en atmósfera reductora (5% vol. H₂/Ar) y flujo de gas continuo.

3.2 Caracterización de los sistemas: particularidades según el método de preparación

Los resultados de difracción de rayos-X (XRD) tras el tratamiento de calcinación muestran (Figura 3.1) la formación de una fase de NiO cúbico (JCPDS 044-1159) en el sistema catalítico preparado el método de impregnación (*ImU*), con picos de difracción principales a 37, 43 y 63°, mientras que en la muestra preparada por el método de deposición-precipitación (*DP*) no se observan los picos asociados a esta fase y sí los correspondientes a una de hidróxido-silicato de níquel (JCPDS 049-1859), con máximos característicos a 34, 37 y 61°. También podemos observar en ambos casos un pico muy ancho centrado alrededor de 22°, propio de la sílice amorfa, con dominios cristalinos muy reducidos. En este sentido, la anchura de los picos de la fase de hidróxido silicato de níquel en el sistema Ni/SBA-15 DP es claramente mayor que los correspondientes a la fase de óxido de níquel en el sistema Ni/SBA-15 ImU, lo que debe corresponder a tamaños de cristalito más pequeños, característico de sistemas dispersos.

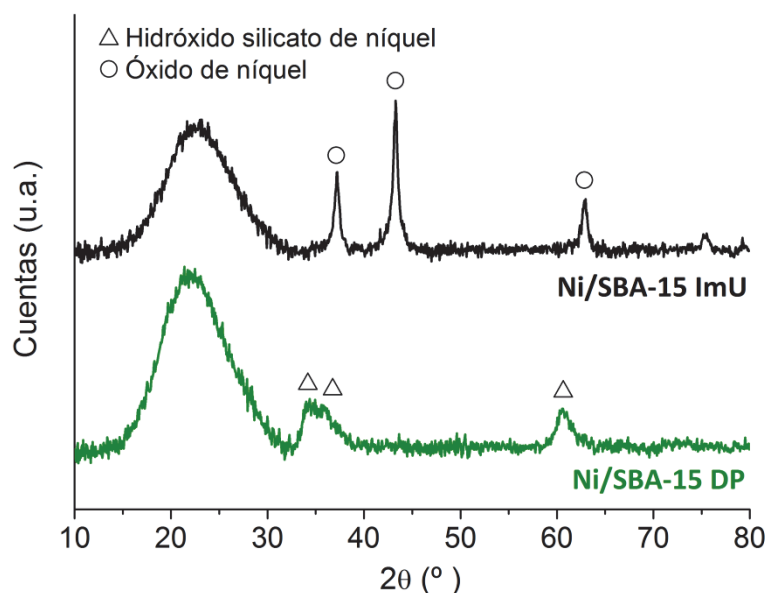


Figura 3.1 Diagrama de difracción de rayos-X para los sistemas Ni/SBA-15 tras el tratamiento de calcinación.

Por otro lado, las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran importantes diferencias entre ambos sistemas (Figura 3.2). En el sistema preparado por impregnación (Figura 3.2a) aparecen agregados de color oscuro de 5-10 nm dispersados por todo el soporte de SBA-15 y dispuestos sobre este, atribuibles a partículas de NiO. Por el contrario, la muestra preparada por deposición-precipitación (Figura 3.2b) exhibe estructuras filamentosas superpuestas a los mesoporos de la SBA-15 que, acorde con el perfil de difracción mostrado en la Figura 3.1, corresponden a la fase de hidróxido silicato de níquel,¹ denominada también filosilicato. Estos filamentos se prolongan a lo largo del soporte con longitudes de varias decenas de nanómetro y están constituidos por capas apiladas, como muestra la imagen ampliada en la esquina superior derecha.

En cuanto al soporte de sílice mesoporosa SBA-15, se observa cómo tras la impregnación de la sal metálica (Figura 3.2a) conserva de forma muy clara su estructura de canales característica (vid. Capítulo 1, apartado 1.2.1), distinguiéndose tanto la disposición hexagonal de estos desde una vista transversal (apreciable en la parte inferior de la imagen), como su prolongación longitudinal. En cambio, en la Figura 3.2b, correspondiente al sistema preparado por DP, vemos cómo se ha perdido en parte la estructura característica de la SBA-15, o al menos se ha hecho menos visible, debido a la solubilidad parcial de la sílice durante el tratamiento básico con urea, aunque se sigue apreciando la presencia de canales, de en torno a 6-8 nm de diámetro.

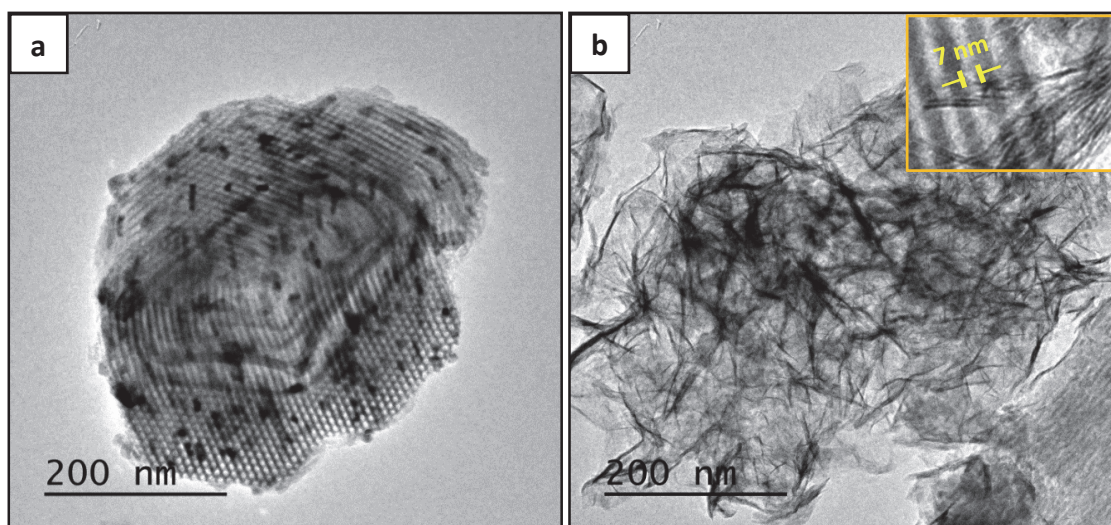


Figura 3.2 Imágenes TEM de los sistemas calcinados Ni/SBA-15 ImU (a) y Ni/SBA-15 DP (b).

Las diferencias estructurales y texturales, observadas mediante XRD y TEM, se ven también reflejadas en el perfil de reducción a temperatura programada (Figura 3.3). En consonancia con trabajos previos de otros autores sobre sistemas catalíticos similares, el perfil de reducción de la muestra Ni/SBA-15 ImU presenta dos picos principales: uno centrado a 380 °C, dentro del rango de temperatura de reducción del NiO másico; y otro centrado a 540 °C, que algunos autores han atribuido, de forma tentativa, a una fase de NiO en fuerte interacción con el soporte de sílice o en el interior de los mesoporos de la SBA-15.^{2,3,4} En nuestro caso, ambas contribuciones presentan una intensidad similar en el perfil de reducción, indicando por tanto la presencia de estas dos especies en una proporción parecida y cercana al 50%.

Por otro lado, la muestra Ni/SBA-15 DP exhibe un pico ancho principal centrado a 680 °C, acompañado de otro de mucha menor intensidad a 420 °C, próximo a la temperatura del NiO másico. Esta menor reducibilidad ha sido atribuida por otros autores a la disolución parcial del soporte de sílice, con la consecuente formación de una fase de silicato de níquel, térmicamente mucho más estable en presencia de hidrógeno,^{5,6} lo que concuerda con el perfil de difracción de rayos-X (Figura 3.1), propio de esta fase.

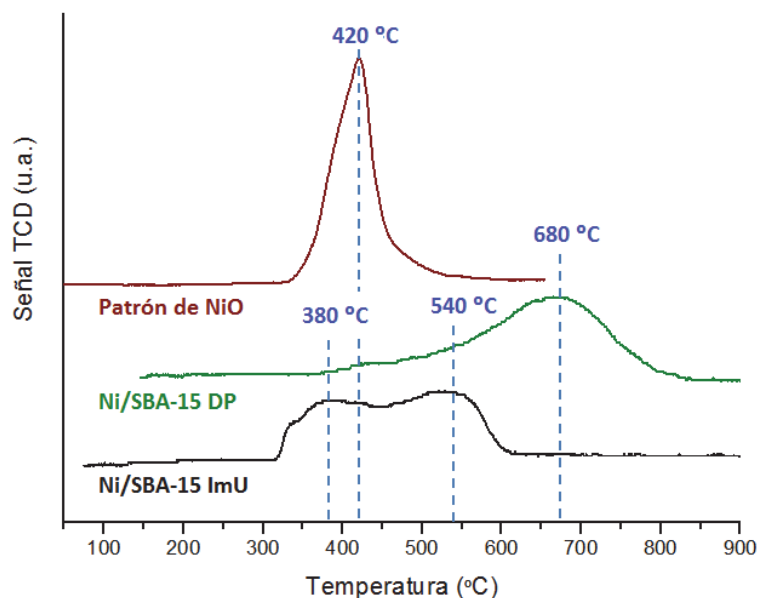


Figura 3.3 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) de los sistemas calcinados Ni/SBA-15.

Tras un tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C, los diagramas de XRD (Figura 3.4) muestran en ambos sistemas una única fase cúbica cristalina de níquel metálico (JCPDS 004-0850) aunque con tamaños de dominio cristalino muy diferentes, de acuerdo con los valores calculados mediante la ecuación de Scherrer (vid. Capítulo 2, apartado 2.2.4), que dan como resultado un valor medio de 17 y 4 nm en los sistemas Ni/SBA-15 ImU y Ni/SBA-15 DP, respectivamente. Sin embargo, este es un valor medio y no da cuenta de la dispersión de tamaños que, como veremos a través del análisis de las imágenes obtenidas por TEM, es asimismo muy diferente en ambos casos.

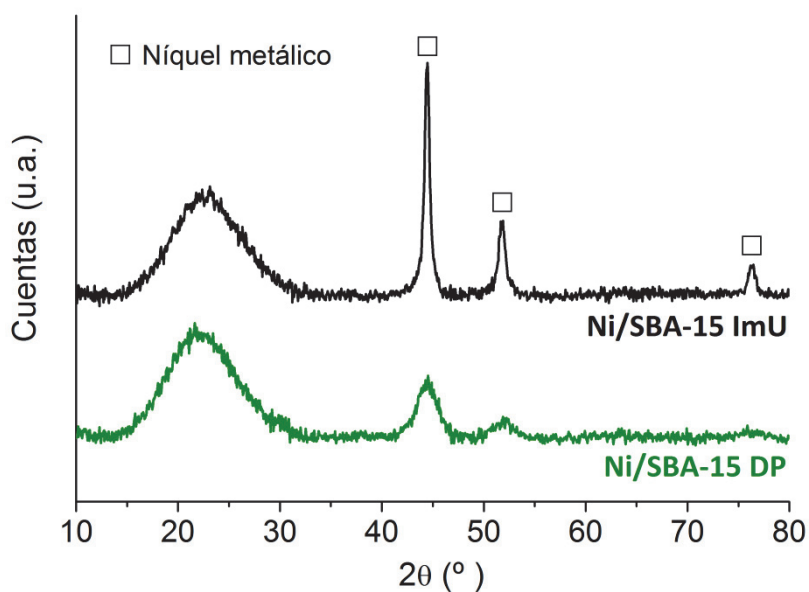


Figura 3.4 Diagrama de difracción de rayos-X para los sistemas Ni/SBA-15 tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C.

Las imágenes obtenidas por TEM del sistema Ni/SBA-15 ImU reducido (Figura 3.5a) muestran una distribución bimodal de tamaños de partícula, con una pequeña proporción de mayor diámetro (>15 nm), localizadas necesariamente fuera de la estructura de mesoporos (pues el diámetro de los canales es de 6-8 nm), y un conjunto mayor de partículas de diámetro en el rango de los 5-10 nm, cuya localización dentro o fuera de los canales de la SBA-15 no puede ser determinada por inspección visual, aunque en muchos casos se disponen claramente ordenadas de forma longitudinal a estos.[‡] Por otro lado, el sistema Ni/SBA-15 DP reducido (Figura 3.5b) presenta partículas de níquel altamente dispersas sobre el soporte, con diámetros homogéneos en torno a los 4-5 nm. Además, una inspección visual detallada muestra cómo la mayor parte de las partículas siguen la senda de los canales mesoporosos, lo que podría indicar su presencia dentro de estos. También se observan partículas embebidas en algunas zonas donde el soporte ha perdido su estructura característica (vid. zona inferior, dcha.), presumiblemente debido al propio método de preparación del catalizador (DP). En cualquier caso, la estructura de canales del soporte de SBA-15 se mantiene presente en la mayor parte del catalizador.

La presencia de dos tipos de partículas de níquel en la muestra Ni/SBA-15 ImU podría asociarse a lo ya observado en el perfil de reducción para esta muestra donde, como se indicó anteriormente, se distinguen dos procesos diferenciados (Figura 3.3), que podrían resultar en dos tipos diferentes de partículas de níquel reducido, como se observa en la imagen TEM de la Figura 3.5a. Con objeto de clarificar este punto, hemos llevado a cabo el estudio de la reducibilidad de ambos sistemas catalíticos a través de las técnicas de XPS y XAS en condiciones *in situ* análogas a las utilizadas en el experimento de TPR.

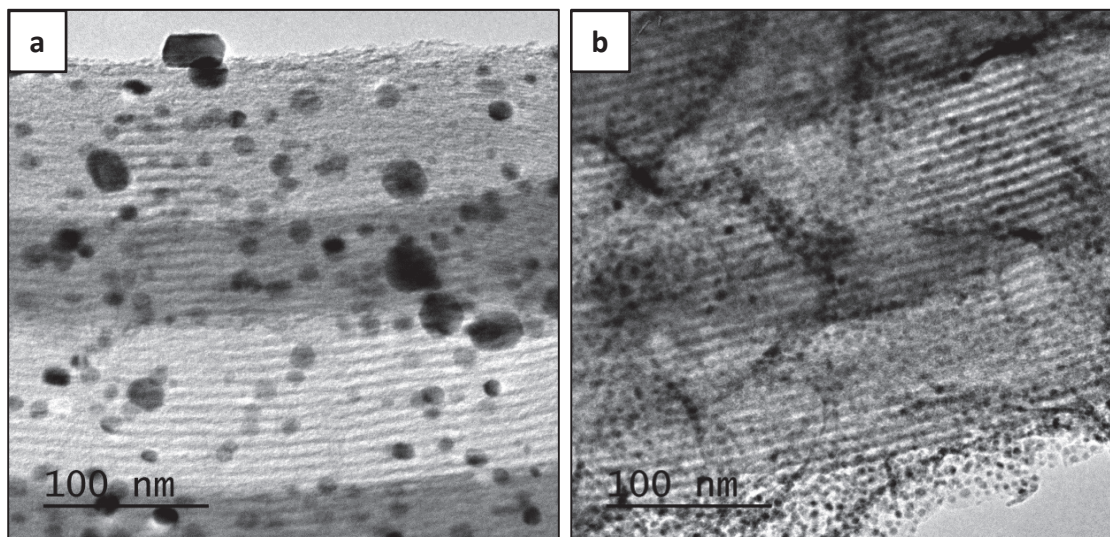


Figura 3.5 Imágenes TEM de los sistemas reducidos Ni/SBA-15 ImU (a) y Ni/SBA-15 DP (b).

[‡] En el siguiente capítulo entraremos más en detalle con respecto al tamaño de partícula, incluyendo histogramas de distribución de tamaños en cada caso.

3.3 Estudio de la reducibilidad *in situ* (XPS/XAS): localización de la fase metálica

En consonancia con los experimentos previos de XRD y TPR, el espectro XANES normalizado en la región de absorción del umbral K del Ni obtenido para la muestra calcinada Ni/SBA-15 ImU, corresponde al de una fase de óxido de níquel⁷ (Figura 3.6a), coincidiendo en energía e intensidad con el de un patrón de NiO comercial. Tras un tratamiento en hidrógeno a 500 °C, la fase de níquel aparece casi totalmente reducida, de acuerdo con la disminución de la intensidad de la línea blanca, relacionada con una disminución en la densidad de huecos de los orbitales 3d del níquel, y el desplazamiento del borde de absorción a menor energía, desde 8350,5 eV en el NiO a 8349,0 eV en el Ni⁰ (vid. Capítulo 2, apartado 2.2.7). Aumentando la temperatura a 750 °C se produce la reducción completa de este, coincidiendo las oscilaciones del espectro, tanto en intensidad como en posición, con las de una referencia de níquel metálico (*línea verde*). Por otro lado, el espectro del sistema calcinado Ni/SBA-15 DP (Figura 3.6b) muestra las oscilaciones características de la fase de hidróxido silicato de níquel,⁸ las cuales se mantienen casi inalteradas tras el tratamiento en hidrógeno a 500 °C. Sin embargo, el tratamiento a 750 °C produce la completa reducción del níquel al estado metálico.

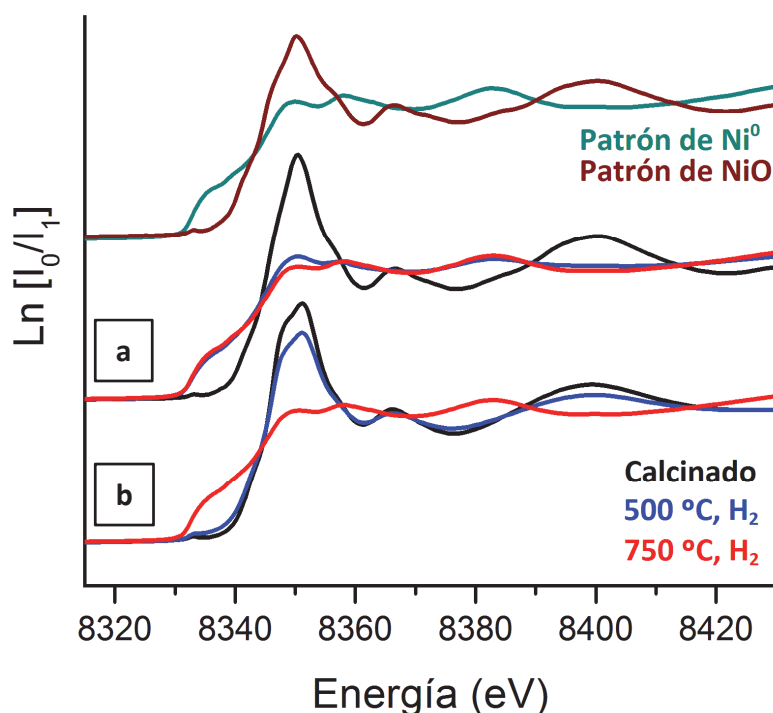


Figura 3.6 Espectros XANES en el umbral Ni-K de los sistemas Ni/SBA-15 ImU (a) y Ni/SBA-15 DP (b), así como de patrones NiO y Ni⁰, tras diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno.

Usando como referencia los espectros de un patrón de óxido de níquel (máscico) y de una lámina comercial de níquel metálico, se realizaron ajustes por combinación lineal de los espectros XANES obtenidos tras el tratamiento en hidrógeno a 500 °C, utilizando el programa

ATHENA.⁹ De esta manera, se ha estimado en un 90% la proporción de níquel reducido en el sistema Ni/SBA-15 ImU y en un 25% en el sistema Ni/SBA-15 DP (vid. Tabla 3.1, con los valores del ajuste), valores coherentes con lo observado en los correspondientes perfiles de TPR, donde se aprecia cómo, a tal temperatura, en el sistema Ni/SBA-15 ImU se ha alcanzado prácticamente el máximo del segundo pico de reducción, centrado a 540 °C, mientras que en el caso de la muestra Ni/SBA-15 DP solo podemos esperar la reducción del pequeño “hombro” centrado en torno a 400 °C. Como era de esperar, tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C, los espectros de ambos sistemas se ajustan 100% al del patrón de níquel metálico.

	500 °C, H ₂	750 °C, H ₂				
	% Ni ⁰	% Ni ⁰	NC	ΔE ₀ (eV)	R (Å)	D-W (Åx10 ⁻³)
Ni/SBA-15 ImU	90	100	11,4	6,841	2,48	0,006
Ni/SBA-15 DP	25	100	10,2	6,799	2,48	0,006

Tabla 3.1 Estimación por XANES del porcentaje de níquel metálico en los sistemas Ni/SBA-15 reducidos a 500 y 750 °C, y parámetros de ajuste de la pseudo-función de distribución radial tras el tratamiento en hidrógeno a 750 °C (medido a temperatura ambiente).

Sin embargo, el análisis de los resultados obtenidos mediante XPS *in situ* tras los tratamientos de reducción a 350, 500 y 750 °C (Figura 3.7), aparenta no ser congruente con las conclusiones expuestas más arriba a partir de los perfiles de TPR (Figura 3.3). Así, en la muestra Ni/SBA-15 ImU, la señal de Ni2p tras el tratamiento en hidrógeno a 350 °C corresponde a una fase de níquel totalmente reducida, con un máximo a 351,8 eV en la señal de Ni2p_{3/2}, permaneciendo invariable tras consecutivos tratamientos a 500 y 750 °C. Sin embargo, y de acuerdo a su perfil de TPR, a 350 °C al menos una parte del níquel (en torno al 50%) se encuentra aún en forma oxidada, lo que debería reflejarse en la presencia de un pico de XPS centrado a una energía de enlace de 855,1 eV, característica del Ni²⁺ en el NiO. Por su parte, la muestra Ni/SBA-15 DP se mantiene oxidada tras el tratamiento en hidrógeno a 350 °C, con un pequeño desplazamiento en la señal del Ni2p hacia una mayor energía de enlace con respecto al NiO (+1,6 eV), propio de la fase de filosilicato.¹⁰ De nuevo, y tal como se indicó anteriormente, contrario de lo que cabía esperar, el níquel aparece casi totalmente reducido tras el tratamiento en hidrógeno a 500 °C. Tanto el perfil de TPR como el espectro XAS (Figura 3.5) muestran cómo a esta temperatura solo una pequeña parte del níquel debería encontrarse en forma metálica (25% según los ajustes por XAS, presentes en la Tabla 3.1), como consecuencia de la reducción del pequeño pico centrado en torno a 400 °C, y atribuido previamente a la reducción de una pequeña cantidad de NiO presente en el catalizador.

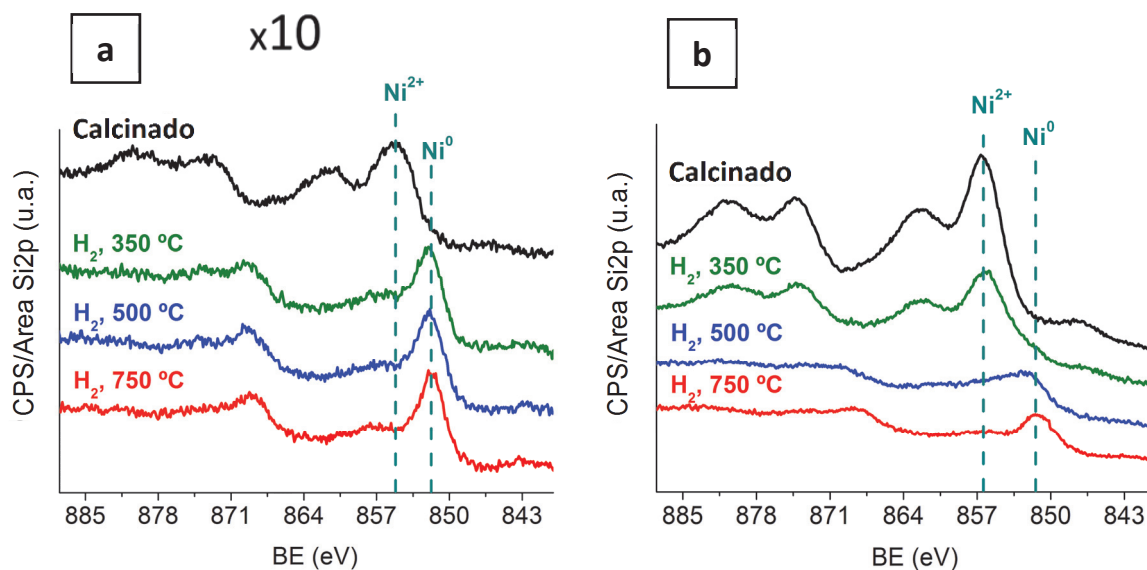


Figura 3.7 Espectros XPS en la región Ni2p de los sistemas Ni/SBA-15 ImU (a) y Ni/SBA-15 DP (b) tras diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de hidrógeno.

Teniendo en cuenta la sensibilidad superficial de la técnica de XPS, estos resultados pueden entenderse considerando que en la muestra Ni/SBA-15 DP la mayor parte del níquel, no reducible a 500 °C, se encuentra en el interior de la estructura de canales mesoporosos de la SBA-15, lo que lo hace “invisible” por XPS. De esta manera, los resultados son coherentes con la existencia de fases de níquel oxidado tanto a 350 °C en el caso de la muestra Ni/SBA-15 ImU, como a 500 °C en la Ni/SBA-15 DP, indetectables por XPS. En el caso de la Ni/SBA-15 ImU, el perfil de TPR indica que a 350 °C solo el proceso de reducción del primer pico estaría completado, indicando que solo esta primera especie reducible a baja temperatura es detectable por XPS y que, por tanto, debe encontrarse en la superficie externa del soporte. La proporción de esta especie según el perfil TPR es de, aproximadamente, un 50% del níquel presente en la muestra, el cual debe corresponder con las partículas de mayor tamaño detectadas por TEM (Figura 3.5b), necesariamente localizadas fuera de la estructura mesoporosa. El resto del níquel, indetectable por XPS pero sí por XAS, permanece como NiO, y correspondería con las partículas de menor tamaño en el interior de los canales de la SBA-15. Así, debido a su localización en el interior de los mesoporos, esta fase de NiO de mayor dispersión presenta una menor reducibilidad, aumentando su temperatura de reducción en 150 °C con respecto al pico a menor temperatura atribuido a NiO másico. Adicionalmente, es interesante notar que en la muestra calcinada Ni/SBA-15 ImU, ambas especies de NiO poseen tamaños similares según las imágenes por TEM (Figura 3.2a) en torno a 5-10 nm, y que tras el proceso de reducción en hidrógeno a 750 °C aparecen partículas de mayor tamaño, lo que significa que la localización de la fase de NiO en el interior de los canales de la SBA-15, además de disminuir la reducibilidad del níquel, previenen su sinterizado durante el proceso de reducción, y esto a pesar de ser reducidas a mayor temperatura.

De forma similar, el níquel metálico detectado por XPS en la Ni/SBA-15 DP tras el tratamiento de reducción a 350 °C debería corresponder a la fase de níquel minoritaria

asociada al “hombro” de menor intensidad observado a baja temperatura en el perfil de TPR (Figura 3.3), atribuible a una fase de NiO superficial altamente dispersa, precursora de partículas de menor tamaño, como puede observarse por TEM (Figura 3.2b). En este caso, aunque la mayor parte del níquel se encuentre oxidado a 500 °C, este es indetectable por XPS al encontrarse en el interior de la mesoestructura de la SBA-15.

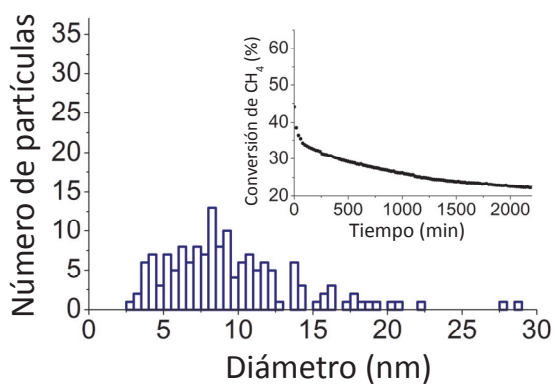
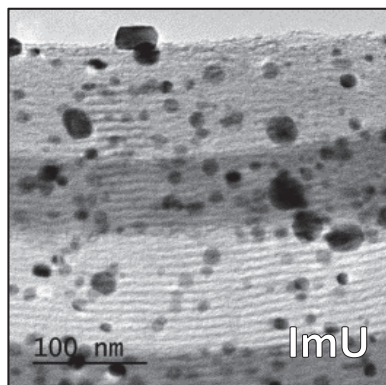
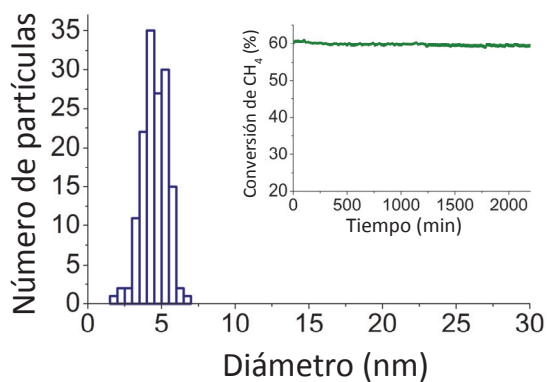
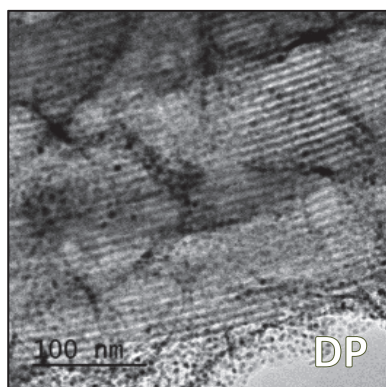
3.4 Conclusiones

En este trabajo se han estudiado las propiedades físico-químicas de dos sistemas Ni/SBA-15 preparados por dos metodologías diferentes. En ambos sistemas se han encontrado grandes diferencias en cuanto a la naturaleza de la fase metálica, su localización en el soporte y al comportamiento químico frente a la reducción con hidrógeno. En el caso del sistema Ni/SBA-15 ImU calcinado, que según las imágenes TEM posee inicialmente agregados de tamaño homogéneo (de 5-10 nm), el proceso de reducción genera partículas metálicas de tamaño heterogéneo, con una distribución bimodal. Por un lado, partículas de mayor tamaño (>15 nm), que por tanto deben estar localizadas en la superficie externa de la SBA-15; y por otro lado, partículas de tamaño reducido (5-10 nm), obtenidas a mayor temperatura de reducción, localizadas en el interior de los canales mesoporosos, y que mantienen el tamaño original de los agregados de NiO.

Por otra parte, el sistema Ni/SBA-15 DP calcinado contiene, principalmente, una fase de silicato de níquel que, tras el proceso de reducción en hidrógeno a 750 °C, genera partículas metálicas altamente dispersas y de tamaño reducido (4-5 nm), localizadas principalmente en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15.

3.5 Referencias bibliográficas

- ¹ Kong, X., Y. F. Zhu, H. Y. Zheng, X. Q. Li, Y. L. Zhu and Y. W. Li, *Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal-Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions*. ACS Catalysis, 2015, **5**(10): 5914-5920.
- ² Vizcaíno, A. J., A. Carrero and J. A. Calles, *Comparison of Ethanol Steam Reforming Using Co and Ni Catalysts Supported on SBA-15 Modified by Ca And Mg*. Fuel Processing Technology, 2016, **146**: 99-109.
- ³ Tao, M., X. Meng, Y. Lv, Z. Bian and Z. Xin, *Effect of Impregnation Solvent on Ni Dispersion and Catalytic Properties of Ni/SBA-15 for CO Methanation Reaction*. Fuel, 2016, **165**: 289-297.
- ⁴ Gálvez, M. E., A. Albarazi and P. Da Costa, *Enhanced Catalytic Stability Through Non-Conventional Synthesis of Ni/SBA-15 for Methane Dry Reforming at Low Temperatures*. Applied Catalysis A: General, 2015, **504**: 143-150.
- ⁵ Burattin, P., M. Che and C. Louis, *Molecular Approach to the Mechanism of Deposition–Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(15): 2722-2732.
- ⁶ Lu, B., Y. Ju, T. Abe and K. Kawamoto, *Grafting Ni Particles onto SBA-15, and Their Enhanced Performance for CO₂ Methanation*. RSC Advances, 2015, **5**(70): 56444-56454.
- ⁷ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, F. Ternero, J. P. Holgado and A. Caballero, *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ⁸ Carriat, J. Y., M. Che, M. Kermarec, M. Verdaguer and A. Michalowicz, *Control of Dispersion of Ni²⁺ Ions via Chelate Ligands in the Preparation of Ni/SiO₂ Materials. A XAFS study*. Journal of the American Chemical Society, 1998, **120**(9): 2059-2070.
- ⁹ Ravel, B. and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005, **12**: 537-541
- ¹⁰ Lu, B. W., Y. W. Ju, et al., *Grafting Ni Particles onto SBA-15, and Their Enhanced Performance for CO₂ Methanation*. RSC Advances, 2015, **5**(70): 56444-56454.



Journal of physical-chemistry B, 122, 500-510 (Anexo II)

Capítulo 4. Estudio del efecto de confinamiento del níquel en un soporte mesoporoso en la reacción de reformado seco de metano (DRM)

- 4.1 Introducción
- 4.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados
- 4.3 Estudio de la reducibilidad de los sistemas Ni/SBA-15 y Ni/SiO₂
- 4.4 Estudio de la actividad catalítica
- 4.5 Conclusiones
- 4.6 Referencias bibliográficas

4.1 Introducción

En el presente capítulo se describen las propiedades físico-químicas y el comportamiento catalítico en la reacción de reformado seco de metano (DRM) de un conjunto de catalizadores de níquel preparados usando la metodología descrita en el Capítulo 3, incluyendo como referencia un soporte de sílice comercial de alta superficie específica y mesoporosidad abierta, al que identificaremos como SiO_2 , con objeto de dilucidar el papel de la estructura mesoporosa de la SBA-15 en la actividad catalítica.

Basándonos en los resultados de caracterización expuestos en el capítulo anterior, hemos llevado a cabo una descripción e interpretación de los resultados catalíticos, atendiendo a factores cuya influencia en la actividad catalítica ha sido ampliamente estudiada por numerosos autores, como son el tamaño de partícula metálica, la formación de coque o la influencia del soporte (vid. Capítulo 1, apartado 1.4.1). En este sentido, el uso de soportes mesoporosos ha sido nuevamente propuesto por diversos autores como una alternativa para mejorar el rendimiento catalítico en reacciones de reformado.^{1,2} Normalmente, estos materiales poseen altas superficies específicas y tamaño de poro variable, lo que puede utilizarse para el control del tamaño de partícula metálica.³ En el caso de la SBA-15, con una superficie específica normalmente superior a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, su estructura de canales mesoporosos de diámetro por encima de 5 nm permitiría obtener partículas metálicas de tamaño reducido, limitado por el diámetro de poro, que ofrecen una alta actividad y estabilidad catalítica en reacciones de reformado.^{4,5} Por otro lado, el grosor de la pared entre canales (3-5 nm) confiere una gran estabilidad térmica y mecánica al catalizador en las condiciones de reacción en DRM⁶ en comparación con otros soportes análogos de sílice, como son los de la familia M41S (vid. Capítulo 1, apartado 1.3).

Con el fin de aclarar algunos de estos aspectos, se ha llevado a cabo un estudio completo de caracterización de los diferentes sistemas catalíticos preparados tras el tratamiento de calcinación (vid. Capítulo 2, apartado 2.1.2-3) mediante XRD, TEM, fisisorción de nitrógeno (BET, BJH), TPR, XAS y XPS. También se ha estudiado el proceso de reducción *in situ* y la actividad catalítica en DRM con el objeto de determinar el papel en el estado físico-químico de la fase activa del método de preparación, así como la importancia de las propiedades del soporte. Atendiendo al método de preparación (impregnación hasta humedad incipiente, *ImU*; o deposición-precipitación, *DP*) y soporte utilizados, los cuatro sistemas catalíticos utilizados en este trabajo fueron identificados como Ni/SBA-15 *ImU*, Ni/SBA-15 *DP*, Ni/SiO₂ *ImU* y Ni/SiO₂ *DP*.

4.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados

Las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas tanto para los soportes como para los diferentes sistemas catalíticos son de tipo-IV, según la IUPAC, típica de un material mesoporoso (vid. Capítulo 1, apartado 1.2.1). No obstante, en la Tabla 4.1 se pueden observar diferencias importantes tanto en superficie específica (BET) como en el tamaño medio de poro (BJH). Así, en el sistema Ni/SBA-15 ImU se observa una disminución del 40% en la superficie específica con respecto al soporte de SBA-15 (desde 698 a 440 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que el método DP produce una disminución mucho mayor, cercana al 60% (cuando el soporte se trata con urea en ausencia del precursor de níquel). Este efecto se debe fundamentalmente al colapso parcial de los poros de menor tamaño, incrementando así el tamaño medio de poro desde 6,7 a 9,0 nm. En el caso de los sistemas soportados en SiO_2 , las muestras preparadas mediante el método ImU presentan una disminución del 15% en superficie específica (desde 534 a 451 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) con respecto al soporte original, siendo de un 40% en el caso del método DP. De la misma manera que lo observado previamente con el soporte de SBA-15, el tamaño medio de poro creció en el sistema Ni/ SiO_2 DP (de 4,3 a 8,0 nm) debido al colapso parcial de la mesoestructura. En el caso del sistema Ni/ SiO_2 ImU esta variable se mantiene prácticamente estable, con un valor de 4,3 nm, muy parecido al del propio soporte original.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Tamaño medio de poro (nm) ^a	Ni _{sup.} por XPS (% _{at})	Tamaño medio de cristalito de la fase metálica [XRD](nm) ^b
SBA-15	698	6,7	-	-
Ni/SBA-15 ImU	440	6,5	0,68	17,0
SBA-15 tratado con urea	249	9,1	-	-
Ni/SBA-15 DP	301	8,8	11,27	5,7
SiO_2	534	4,3	-	-
Ni/ SiO_2 ImU	451	4,5	0,86	11,0
SiO_2 tratado con urea	331	8,2	-	-
Ni/ SiO_2 DP	331	6,3	5,05	6,1

Tabla 4.1 Área superficial específica y tamaño medio de poro obtenido a partir de las isothermas de adsorción de N_2 , porcentaje atómico de níquel calculado por XPS y tamaño promedio de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer a partir del pico de mayor intensidad asociado a la fase cristalina en cuestión, para los diferentes sistemas de níquel. ^aCalculado por el método BJH. ^bCalculado a través de la fórmula de Scherrer.

La Figura 4.1 muestra las imágenes TEM de los diferentes sistemas calcinados. Ambos sistemas preparados por DP (imágenes a y b) presentan estructuras de apariencia fibrosa, esparcidas por todo el soporte, atribuibles a la fase hidróxido silicato (o filosilicato) de níquel (JCPDS 049-1859),^{7,8,9} identificada a partir del perfil de difracción de rayos-X de la Figura 4.2, en el cual se distinguen una serie de picos característicos de dicha fase a 34, 37 y 60°. Por otro

lado, no se observan picos asociados a ninguna fase de NiO. Como podemos observar en la Tabla 4.1, el tamaño de cristalito de la fase de hidróxido silicato, calculado mediante la ecuación de Scherrer, es bastante reducido, con un valor próximo a 6 nm en ambos soportes. Considerando que los soportes poseen diferente superficie específica, con una diferencia de alrededor de $150 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, podemos atribuir esta alta dispersión al propio método de preparación.

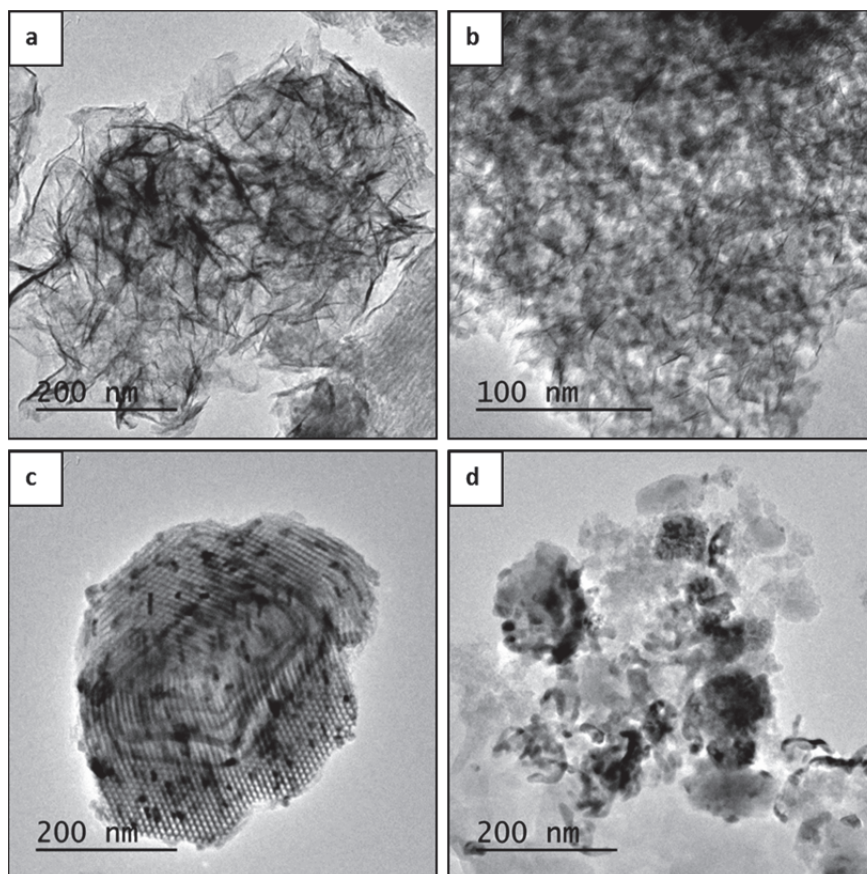


Figura 4.1 Imágenes TEM de los sistemas Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c) y Ni/SiO₂ ImU (d) tras el tratamiento de calcinación.

En el caso de los sistemas preparados por el método *ImU*, la caracterización por TEM (Figura 4.1, imágenes c y d) muestra en ambos casos la formación de pequeños cúmulos oscuros de una fase de níquel, que por XRD es identificada como NiO cúbico (JCPDS 044-1159), con picos característicos a 37, 43 y 63° (Figura 4.2). Sin embargo, el tamaño de cristalito cuantificado por XRD difiere entre el sistema Ni/SBA-15 ImU y el sistema Ni/SiO₂ ImU, con valores medios de 17 y 11 nm, respectivamente. Esto podría explicarse teniendo en cuenta que la porosidad del soporte SiO₂ es abierta en superficie, por lo que la difusión del precursor de níquel a través de estos poros abiertos está menos obstaculizada que en el caso de la SBA-15, lo que pone de relieve uno de los puntos limitantes del método de preparación por impregnación hasta humedad incipiente en soportes porosos. Como se describe en el Capítulo 2, un procedimiento para incrementar la dispersión de estas fases soportadas ha sido el uso de

ultrasonidos durante el proceso de impregnación del soporte, lo cual favorece la movilidad de la fase acuosa, que contiene al precursor de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, a través de los poros.

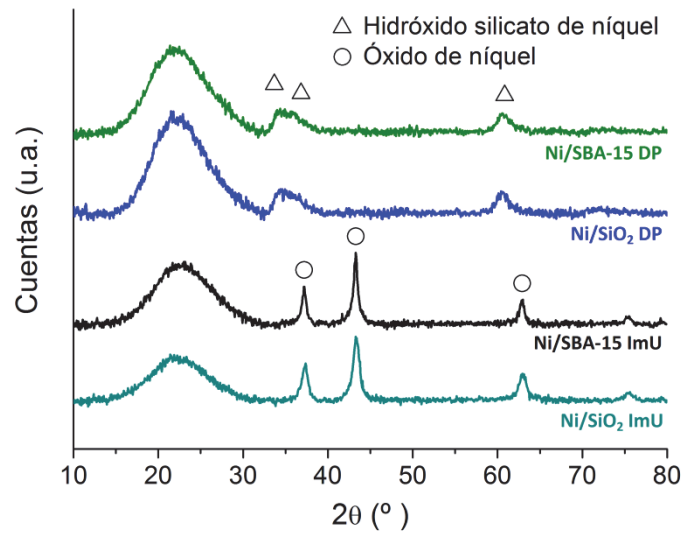


Figura 4.2 Diagrama de difracción de rayos-X para los diferentes sistemas calcinados.

Para completar la caracterización por XRD de la fase metálica, se ha llevado a cabo un estudio mediante espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS). La Figura 4.3a muestra el espectro XANES del sistema Ni/SBA-15 ImU, cuya forma es característica de una fase de NiO,¹⁰ como ya se discutió previamente en el Capítulo 3. Por otro lado, la muestra Ni/SBA-15 DP presenta ciertas diferencias en el primer máximo a partir del umbral de absorción (~8350 eV), conocido comúnmente como línea blanca, que podrían atribuirse a la presencia de la fase de hidróxido silicato. Estas diferencias quedan reflejadas de una manera más clara en la pseudo-función de distribución radial, obtenida al aplicar la Transformada de Fourier a la función $\chi(k)$ obtenida a partir de la zona EXAFS del espectro XAS (Figura 4.3b).

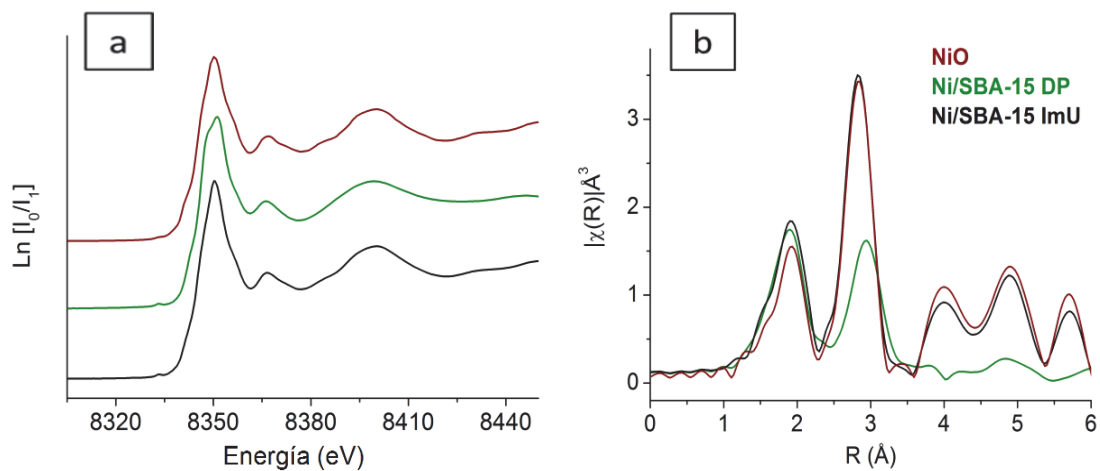


Figura 4.3 Espectros XANES (a) y función de distribución radial (b) en el umbral de absorción del Ni-K de los sistemas Ni/SBA-15.

En el caso de la muestra Ni/SBA-15 ImU, la aparición de un pico especialmente intenso a 2,83 Å es característica de la presencia de vecinos Ni-Ni correspondientes a la segunda esfera de coordinación de la fase cúbica de NiO.⁵ Por otro lado, el máximo mucho menos intenso centrado a 2,93 Å que aparece en la muestra Ni/SBA-15 DP se corresponde con la presencia de Si en segunda esfera de coordinación, junto con Ni, en la fase de filosilicato de níquel.^{11,12}

Para completar la caracterización físico-química de los sistemas calcinados, se ha realizado un estudio mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). En la Figura 4.4 se representan los espectros obtenidos para los diferentes sistemas estudiados. Como ya vimos en el Capítulo 3, se puede observar un desplazamiento de +1,6 eV en las muestras preparadas por el método DP con respecto a las del método ImU en el pico de Ni2p_{3/2}, de 855,1 a 856,7 eV. Estos valores se corresponden con las fases de NiO e hidróxido silicato de níquel, respectivamente.¹³

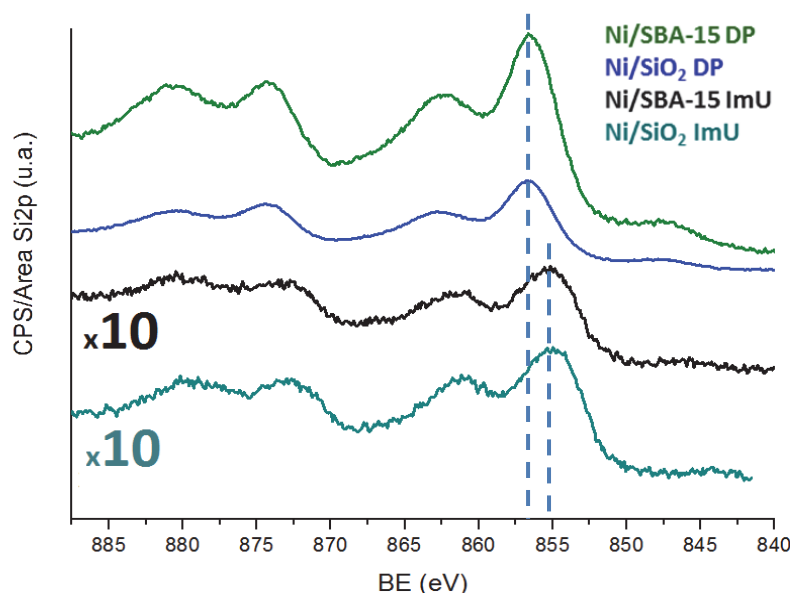


Figura 4.4 Espectros XPS en la región del Ni2p de los sistemas calcinados.

Uno de los aspectos más llamativos de los distintos espectros obtenidos es la gran diferencia de intensidad de la señal de Ni2p en función del soporte (SBA-15/SiO₂) y del método de preparación (DP/ImU). Como se indicó previamente, la intensidad de las señales en un espectro de XPS da cuenta de la dispersión relativa en superficie de los diferentes elementos que componen un material. Así, una estimación por XPS del porcentaje atómico de níquel en superficie (Tabla 4.1) muestra valores de 11,3 y 5,1% en los sistemas Ni/SBA-15 DP y Ni/SiO₂ DP, respectivamente, y de alrededor de 0,8 en ambos sistemas ImU. Por tanto, se trata de una diferencia de un orden de magnitud, lo que concuerda con los resultados de tamaño de

⁵La gran intensidad del pico asociado al enlace Ni-Ni en segunda esfera de coordinación de la fase de NiO cúbico se explica por un efecto de múltiple *scattering* favorecido por la linealidad del enlace Ni-O-Ni. Por ello, en la fase de hidróxido silicato, donde no se da tal situación, la intensidad disminuye de forma muy considerable en comparación.

cristalito observados por XRD, donde ambos sistemas preparados por el método *DP* presentan un valor próximo a 6 nm, mientras que en los sistemas preparados por el método *ImU* el tamaño medio sobrepasa los 10 nm, lo que indica una mayor dispersión en los primeros. Por otro lado, si comparamos la señal de Ni_{2p} de los dos sistemas *ImU*, se puede observar una mayor intensidad en la muestra Ni/SiO₂ ImU, lo que igualmente se corresponde con el menor tamaño de cristalito determinado mediante XRD.

Hasta este punto, hemos completado la descripción de las propiedades de los sistemas calcinados. Sin embargo, como es bien sabido, la fase activa en el reformado de metano es el Ni⁰. Por ello, en el siguiente apartado estudiaremos el estado físico-químico del catalizador durante y tras un tratamiento de reducción en hidrógeno, en las mismas condiciones utilizadas durante la medida de sus prestaciones catalíticas.

4.3 Estudio de la reducibilidad de los sistemas Ni/SBA-15 y Ni/SiO₂

En la Tabla 4.2 se incluyen diversos parámetros asociados a los sistemas sometidos a un tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C durante una hora que, según los perfiles de difracción de rayos-X (Figura 4.5), supone en todos los casos la formación de una única fase de níquel metálico de estructura cúbica (JCPDS 004-0850). Si comparamos los datos de superficie específica con los de los sistemas calcinados (Tabla 4.1), se observa una disminución en todos los casos en un rango de 20-100 m²·g⁻¹, acompañado de un aumento en el tamaño medio de poro en torno a 1-2 nm, afectando de manera más importante a los poros de menor tamaño, debido probablemente a un colapso parcial de estos.

	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	Tamaño medio de poro (nm) ^a	Ni _{sup.} por XPS (% _{at})	Tamaño medio de cristalito de Ni ⁰ [XRD](nm) ^b	Tamaño medio de partícula de níquel [TEM](nm) ^c
Ni/SBA-15 ImU [H ₂ ,750 °C]	338	7,2	0,38	12,1	9,7
Ni/SBA-15 DP [H ₂ ,750 °C]	265	10,7	1,81	3,7	4,4
Ni/SiO ₂ ImU [H ₂ ,750 °C]	433	4,3	0,42	19,5	21,7
Ni/SiO ₂ DP [H ₂ ,750 °C]	240	7,1	1,38	3,6	5,7

Tabla 4.2 Área superficial específica y tamaño medio de poro obtenido a partir de las isotermas de adsorción de N₂, porcentaje atómico de níquel calculado por XPS, tamaño promedio de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer y tamaño promedio de partícula determinado por TEM, para los diferentes sistemas de níquel. ^aCalculado por el método BJH. ^bCalculado a través de la fórmula de Scherrer. ^cEstimado a partir de una muestra de 150 partículas.

Como puede observarse por XPS, el valor de porcentaje atómico de níquel disminuye en los sistemas reducidos con respecto a los sistemas calcinados, hasta un 50% en los sistemas *ImU* y más de un 70% en los sistemas *DP*, manteniendo estos últimos una dispersión 3-4 veces superior a la de los primeros. Esto se traduce en tamaños de partícula, cuantificados tanto por TEM como por XRD, mucho menores en los sistemas *DP*, con un valor medio de 4-6 nm. En cuanto a los sistemas *ImU*, la muestra soportada en SBA-15 presenta un tamaño medio en torno a 10-12 nm, bastante menor que en su sistema homólogo soportado en SiO₂, de 19-22 nm. Sin embargo, como se indicó anteriormente en las muestras calcinadas esta situación es inversa (vid. Taba 4.1), con tamaños de partícula de la fase de NiO menores en el caso del catalizador Ni/SiO₂ ImU. Esto podría explicarse considerando que en el sistema Ni/SBA-15 ImU se produce una migración parcial de la fase metálica al interior de los canales mesoporosos durante el proceso de reducción, restringiendo el tamaño de partícula al diámetro de poro.

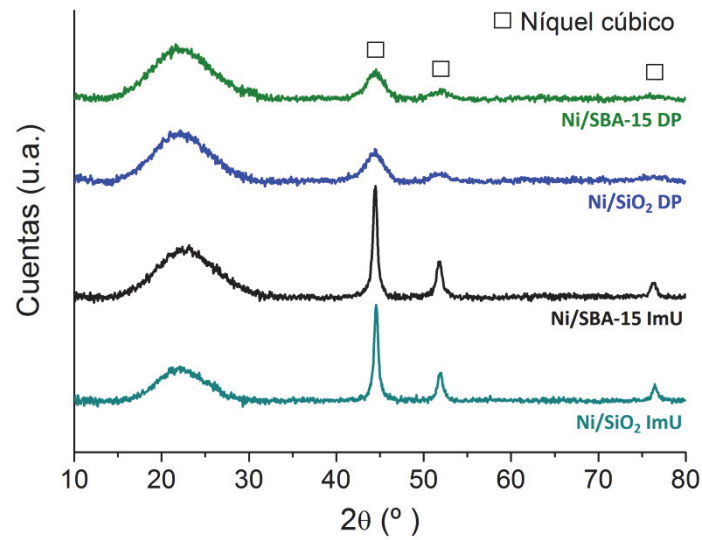


Figura 4.5 Diagrama de difracción de rayos-X para los diferentes reducidos en hidrógeno a 750 °C.

La Figura 4.6 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de cada uno de los sistemas calcinados junto con el de un patrón de NiO comercial. Se pueden observar diferencias claras, tanto en la temperatura de reducción como en la forma de los perfiles, en función del soporte y, fundamentalmente, del método de preparación utilizado.

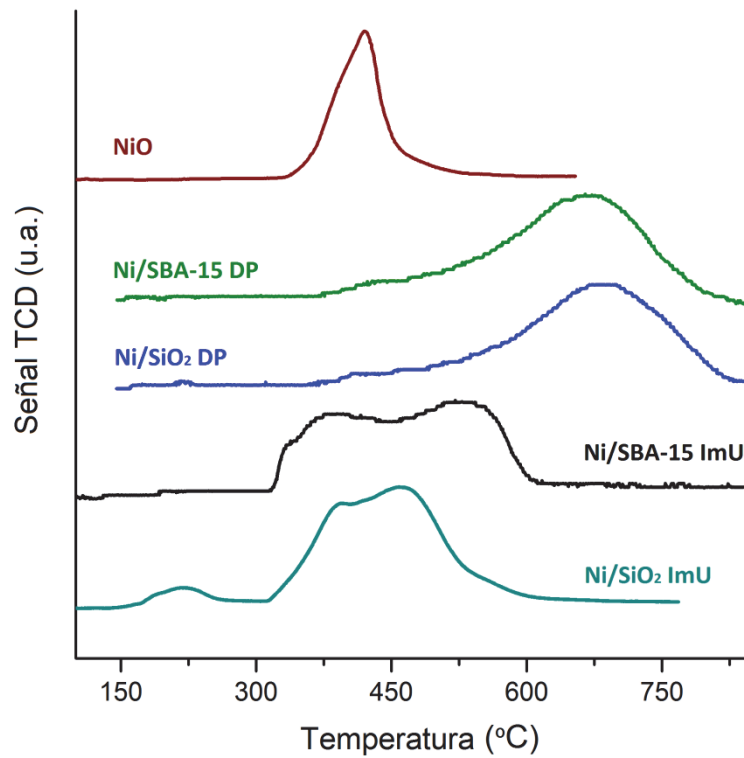


Figura 4.6 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) de los diferentes sistemas calcinados.

Así, ambos sistemas *DP* se caracterizan por la aparición de un pico muy ancho con un máximo de reducción a 680 °C, asignado a la fase de hidróxido silicato de níquel,¹¹ así como un pequeño “hombro” centrado alrededor de 400 °C, que coincide en posición con el pico principal de NiO másico, por lo que lo atribuimos a la presencia de una pequeña proporción de esta fase másica. Por otro lado, los sistemas *ImU* muestran en ambos casos un primer máximo centrado a 375 °C y un segundo, de intensidad similar, centrado a 525 °C en el caso del sistema Ni/SBA-15 *ImU*, y a 460 °C en el Ni/SiO₂ *ImU*. A partir del diagrama de XRD de los sistemas calcinados (Figura 4.2), se podría en principio atribuir ambos picos a una fase de NiO (ya que no se observó ninguna otra fase cristalina) en diferente grado de interacción con el soporte. El pico a menor temperatura se atribuye a NiO másico, pues reduce a una temperatura cercana a la del patrón comercial de NiO, mientras que el segundo se puede asociar a una fase de NiO con mayor interacción con el soporte y, por tanto, más resistente a la reducción.

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión permite observar diferencias importantes de tamaños de partícula de cada una de las muestras. Así, las imágenes TEM de los sistemas reducidos (Figura 4.7) muestran, en los sistemas *DP* (a-b), partículas de níquel con tamaños en torno a 4 nm, valor similar al obtenido por XRD al aplicar la fórmula de Scherrer (vid. Tabla 4.2), y dispersadas de forma homogénea por todo el soporte.

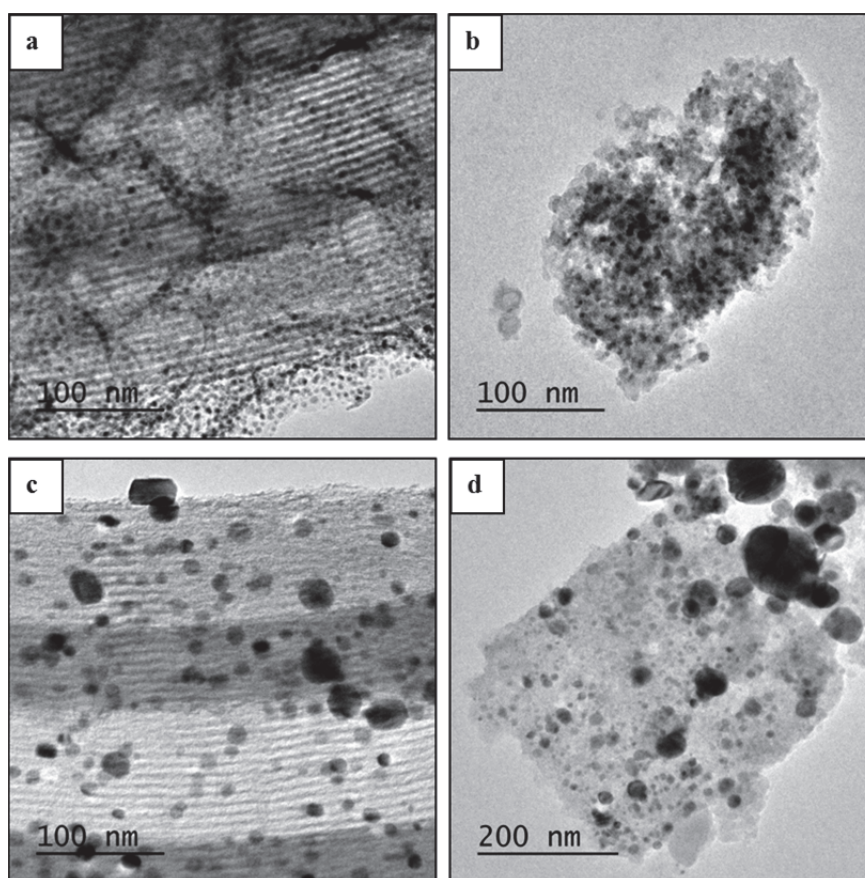


Figura 4.7 Imágenes TEM de los sistemas Ni/SBA-15 *DP* (a), Ni/SiO₂ *DP* (b), Ni/SBA-15 *ImU* (c) y Ni/SiO₂ *ImU* (d) tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C.

La distribución de los tamaños de partícula obtenidos en los distintos sistemas pueden observarse en los histogramas incluidos en la Figura 4.8. En estos se observa claramente la gran homogeneidad en los tamaños de las muestras preparadas mediante el método *DP*, y en particular en la muestra Ni/SBA-15 DP (Figura 4.8a). Resulta igualmente interesante resaltar cómo en este sistema, una gran proporción de partículas de níquel se encuentran alineadas con los canales mesoporosos del soporte, mientras otra fracción aparece encapsulada en una zona de sílice amorfa (parte inferior de la Figura 4.7a), la cual pudo haberse formado durante la reacción de precipitación del precursor de níquel, cuya influencia en el soporte de sílice se explica en el Capítulo 2.

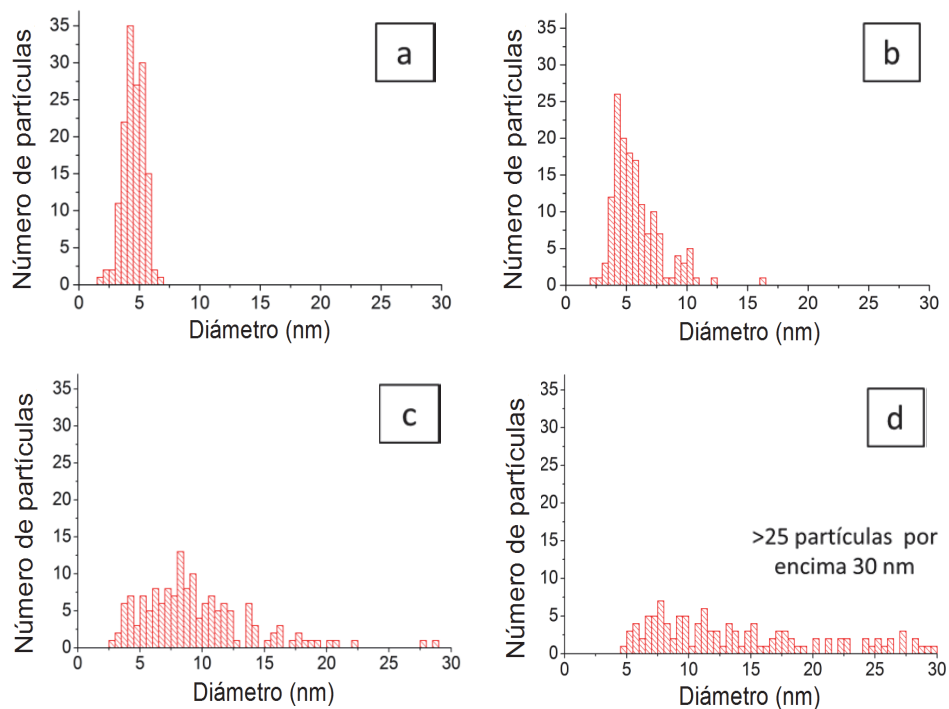


Figura 4.8 Histogramas de la distribución de tamaño de partícula (TEM) para los sistemas Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c) y Ni/SiO₂ ImU (d), tras un tratamiento de reducción.

Los sistemas *ImU* muestran un valor similar en el tamaño promedio de partícula, en torno a 15-20 nm, pero con una distribución de tamaños mucho más heterogénea (Figura 4.8c-d). Un análisis detallado de las imágenes permite identificar un gran número de partículas de diámetro en el rango de los 5-15 nm, y un relativamente pequeño número de partículas de más de 20 nm en el sistema Ni/SBA-15 ImU (5%), siendo bastante mayor en el caso de la muestra Ni/SiO₂ ImU (25%), presentando además una considerable cantidad de partículas por encima de 30 nm (no observable en la Ni/SBA-15 ImU).

Llegados a este punto, sería interesante estudiar las propiedades físico-químicas de los catalizadores durante el propio proceso de reducción que, como veremos, puede dar una idea de la localización de la fase metálica en el material y de su interacción con este. Así, ambos catalizadores de níquel soportado en SBA-15 fueron analizados *in situ* mediante

espectroscopía de absorción de rayos-X (XAS).** La Figura 4.9 muestra el espectro XANES y la pseudo-función de distribución radial para la muestra Ni/SBA-15 ImU tras el proceso de calcinación, y tras los tratamientos de reducción en hidrógeno a 500 y 750 °C. Como se indicó previamente, el espectro XANES de la muestra calcinada es característico de una fase de NiO. Tras el tratamiento en hidrógeno a 500 °C se observa la reducción casi total de esta a níquel metálico, con una pequeña diferencia de intensidad en la línea blanca con respecto al espectro de referencia de níquel metálico comercial, debido a la presencia minoritaria de fase oxidada. Finalmente, el tratamiento a 750 °C termina de reducir por completo la fase de níquel del catalizador.

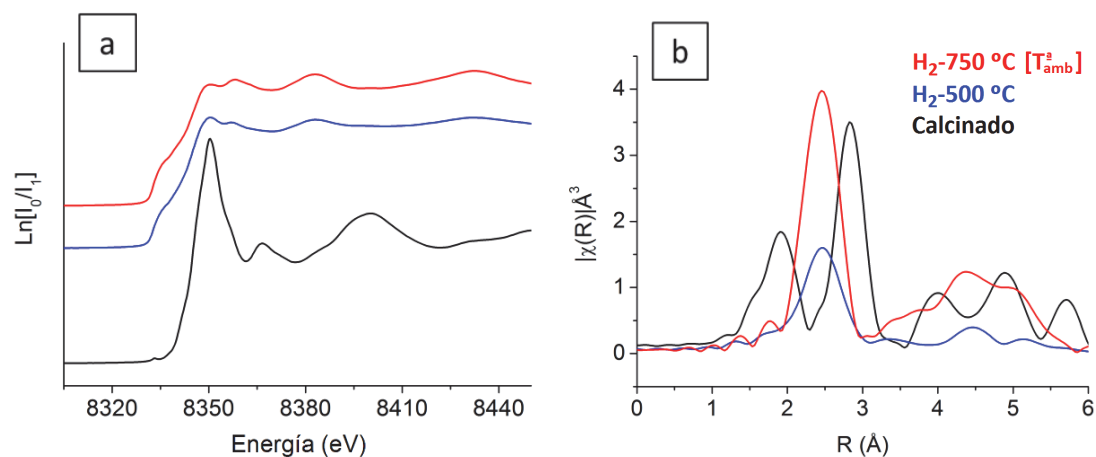


Figura 4.9 Espectros XANES (a) y pseudo-función de distribución radial (b) en el umbral Ni-K del sistema Ni/SBA-15 ImU tras diferentes tratamientos térmicos. [T_{amb}^a =medido a temperatura ambiente].

Con objeto de estimar la cantidad porcentual de cada fase tras el tratamiento en hidrógeno a 500 °C, se llevó a cabo el ajuste del espectro XANES a través de una combinación lineal de los espectros de una referencia de óxido de níquel y de una lámina comercial de níquel metálico, obteniendo un valor del 90% de fase reducida (Tabla 4.3) en el catalizador Ni/SBA-15 ImU, y llegando a la reducción total tras el tratamiento a 750 °C. La pseudo-función de distribución radial da información consistente con estos datos, ya que vemos cómo a 500 °C aparece un pico principal a 2,48 Å, asociado al enlace Ni-Ni en primera esfera de coordinación, lo cual es consistente con el perfil de TPR (Figura 4.6), que indica la casi total reducción del catalizador a dicha temperatura. Además, a partir del ajuste EXAFS se ha estimado un valor de 11,4 (Tabla 4.3) en el número de átomos vecinos de esta primera esfera de coordinación, valor cercano al del níquel másico (NC=12), lo que, teniendo en cuenta la relación entre el número de coordinación y el tamaño de partícula propuesta por de Graaf *et al.*,¹⁴ concuerda con los resultados por TEM, donde se observa una gran población de partículas de más de 10 nm de diámetro (Figura 4.8), las cuales acercan el valor medio del número de coordinación a 12.

** No se han realizado experimentos sobre los catalizadores soportados en SiO₂ por una cuestión de falta de disponibilidad de tiempo en grandes instalaciones (sincrotrón).

	500 °C, H ₂	750 °C, H ₂				
	% Ni ⁰	% Ni ⁰	NC	ΔE ₀ (eV)	R (Å)	D-W (Åx10 ⁻³)
Ni/SBA-15 ImU	90	100	11,4	6,841	2,48	0,006
Ni/SBA-15 DP	25	100	10,2	6,799	2,48	0,006

Tabla 4.3 Estimación por XANES del porcentaje de níquel metálico en los sistemas Ni/SBA-15 reducidos a 500 y 750 °C, y parámetros de ajuste de la pseudo-función de distribución radial tras el tratamiento en hidrógeno a 750 °C (medido a temperatura ambiente).

Un estudio análogo del catalizador Ni/SBA-15 DP muestra un comportamiento muy diferente a este sistema catalítico. El tratamiento en hidrógeno a 500 °C modifica muy levemente el espectro XANES de la muestra calcinada (Figura 4.10). Realizando el mismo ajuste que el indicado previamente en los espectros análogos del catalizador preparado por el método *ImU*, se ha estimado una reducción en torno al 25% para la muestra sometida al tratamiento en hidrógeno a 500 °C, valor que alcanza el 100% de reducción tras el tratamiento a 750 °C (Tabla 4.3). De nuevo, la estimación por TEM del tamaño de partícula concuerda con el bajo número de coordinación a partir de los ajustes EXAFS, de 10,2, correspondiente a partículas de tamaño reducido (<5 nm),¹⁴ lo que además está de acuerdo con el tamaño calculado previamente mediante XRD.

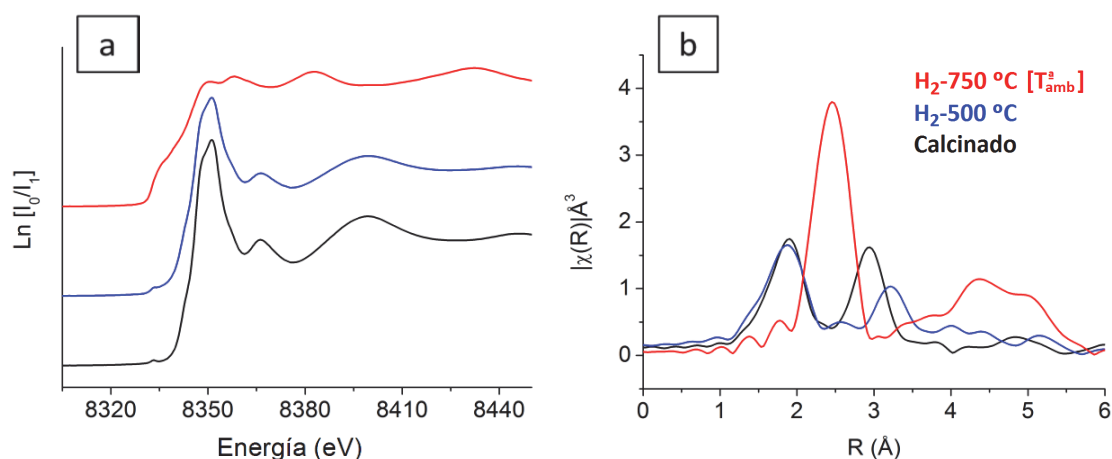


Figura 4.10 Espectros XANES (a) y función de distribución radial (b) en el umbral Ni-K del sistema Ni/SBA-15 DP tras diferentes tratamientos térmicos. [T_{amb}° =medido a temperatura ambiente].

La caracterización del proceso de reducción de las fases metálicas de níquel se ha completado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Para ello, se han realizado experimentos mediante XPS *in situ* a diferentes temperaturas, durante el tratamiento de reducción en flujo de hidrógeno. La Figura 4.11 incluye los espectros XPS de cada uno de los catalizadores tras los diferentes tratamientos térmicos de calcinación y reducción en hidrógeno a 350, 500 y 750 °C. Como ya se comentó en el apartado 4.2, los espectros de los sistemas *ImU* calcinados son característicos de Ni²⁺ en la fase NiO, mientras que los de los sistemas *DP* se atribuyen a una fase de hidróxido silicato de níquel.

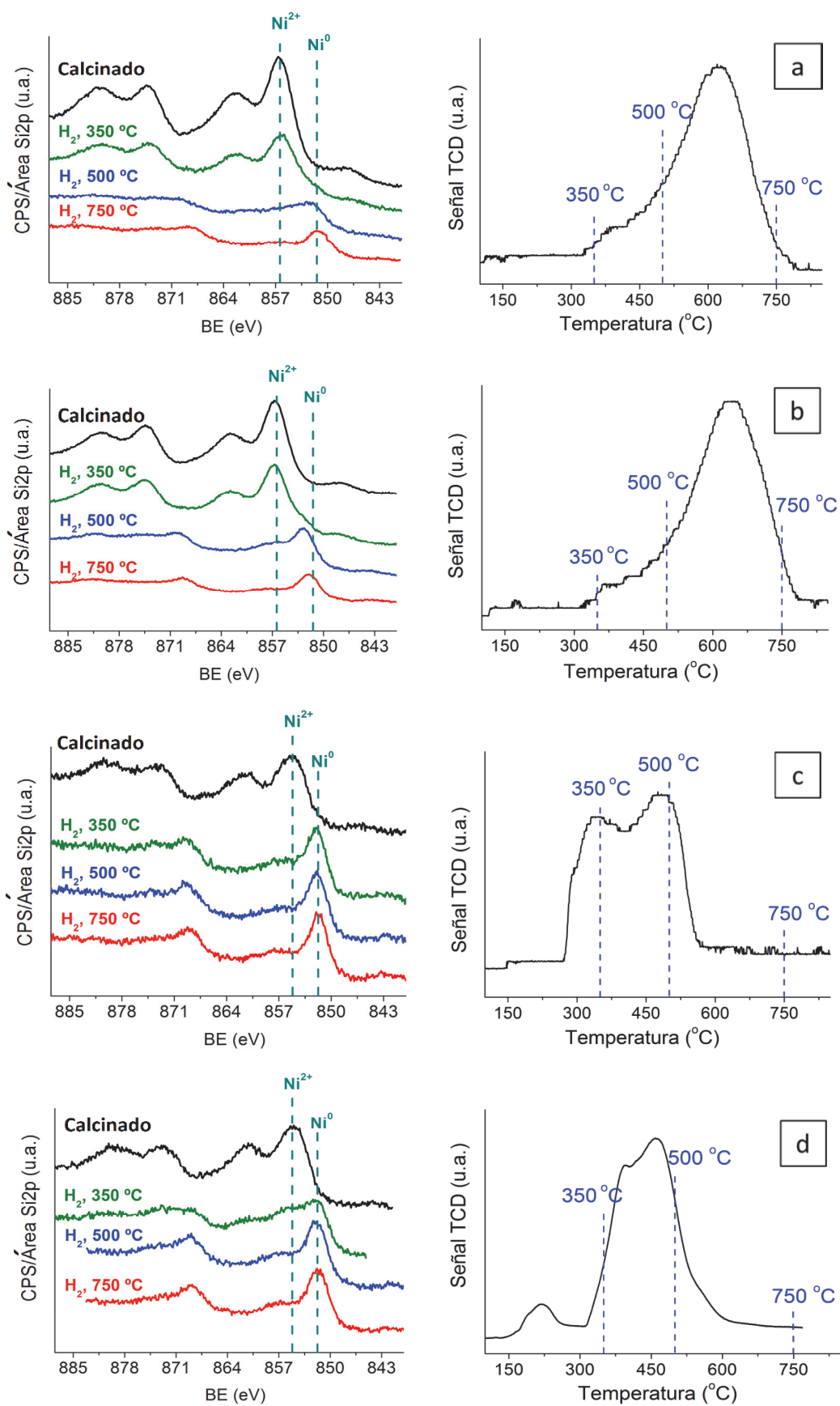


Figura 4.11 Espectros XPS (izda.) en la región Ni2p y perfiles TPR (dcha.) de los sistemas catalíticos Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c) y Ni/SiO₂ ImU (d).

La comparación de los espectros obtenidos para la zona Ni2p de los dos sistemas *ImU* (c y d) permite apreciar diferencias de comportamiento tras los diferentes tratamientos de reducción (Figura 4.11 [dcha.]). Así, mientras el catalizador Ni/SBA-15 *ImU* aparece completamente reducido a 350 °C, sin apenas cambios tras los consecutivos tratamientos (500 y 750 °C), el sistema Ni/SiO₂ *ImU* solo lo está parcialmente, quedando totalmente reducido a 500 °C. Teniendo en cuenta los perfiles de TPR obtenidos para estos sistemas, en ambos casos la mayor parte del níquel debería permanecer en su forma oxidada tras el tratamiento a 350 °C. Sin embargo, considerando que la técnica de XPS es solo sensible a la superficie, este resultado indica que la pequeña fracción de níquel reducido a 350 °C en el sistema Ni/SBA-15 *ImU* debe corresponderse con una fase de NiO localizado en la superficie externa del soporte. De este modo, la parte no reducida (no detectable por XPS) estaría por tanto localizada en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15. Esta interpretación se puede extrapolar a la muestra Ni/SiO₂ *ImU*, ya que en su caso la fracción que aparece no reducida a 350 °C podría atribuirse a NiO localizado en mesoporos superficiales, parcialmente visible por XPS, pues en este caso no existe una estructura de canales como en la SBA-15. De la misma manera, esta interpretación se puede aplicar a los resultados obtenidos para los sistemas *DP* (a y b). Tras el tratamiento en hidrógeno a 350 °C no se observan cambios en la señal de Ni2p con respecto a la de los sistemas calcinados, algo esperado teniendo en cuenta los perfiles de TPR obtenidos para ambos sistemas. Sin embargo, tras el tratamiento a 500 °C solo se observa en la señal de Ni2p la presencia de una única fase de níquel metálico, a pesar de que solo una pequeña fracción de níquel es reducida a esta temperatura. Esto significa que aquellas especies reducibles a menor temperatura son las únicas localizadas en la superficie externa del soporte. Por el contrario, el pico a 680 °C observado en ambos perfiles de TPR corresponde al proceso de reducción de la fase de hidróxido silicato de níquel, que debe estar localizada fundamentalmente en el interior de los mesoporos del soporte (canales en el caso de la SBA-15 y mesoporosidad abierta en la SiO₂), y que por tanto no es detectable mediante la técnica de XPS.

En resumen, la combinación de estas técnicas, XAS y XPS, junto a la información obtenida a partir del perfil de TPR nos ha permitido conocer la localización en el soporte de diferentes fases de níquel oxidado, la cual depende tanto del soporte como del método de preparación, así como estudiar los procesos de reducción asociados a cada una de ellas. Como veremos a continuación, estos factores van a ser determinantes en la actividad catalítica.

4.4 Estudio de la actividad catalítica

La Figura 4.12 muestra el comportamiento de los diferentes sistemas catalíticos en la reacción de reformado seco de metano (DRM). Como puede observarse, el sistema Ni/SBA-15 DP es el que presenta mejores prestaciones catalíticas, obteniéndose valores de conversión de metano del 60%, que se mantienen constantes durante las 40 horas en las condiciones de reacción, las cuales se describen en el Capítulo 2 (apartado 2.3.1). Además, su selectividad a hidrógeno es también la más alta, por encima del 80%, con un valor constante de 0,9 en la relación H_2/CO , cercano al valor estequiométrico de la reacción ($H_2/CO=1$). En cambio, aunque el sistema Ni/SiO₂ DP presenta una conversión inicial muy próxima a la del sistema Ni/SBA-15 DP, del 60%, esta disminuye de forma drástica durante el transcurso de la reacción, llegando a ser del 25% transcurridas 40 horas de reacción. De la misma forma, aunque la relación H_2/CO inicial es similar a la del sistema Ni/SBA-15 DP, a partir de 10 horas en condiciones de reacción comienza a disminuir hasta alcanzar un valor final de 0,7.

Por otro lado, los sistemas *ImU* presentan un comportamiento similar entre sí, con una conversión inicial en torno al 35-40%, algo mayor en el sistema Ni/SBA-15 ImU, y una rápida desactivación, obteniéndose valores de conversión cercanos al 20% tras 40 horas en condiciones de reacción. En cualquier caso, el comportamiento de ambos sistemas sigue un patrón típico de desactivación en la reacción de DRM para sistemas de níquel en las condiciones de reacción utilizadas. La relación H_2/CO presenta valores muy bajos, especialmente en el caso del catalizador Ni/SiO₂ ImU (0,3), lo cual indica una alta actividad de la reacción de *reverse water gas shift* ($H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$), incrementando la producción de CO en detrimento de la de H₂, que alcanza valores de selectividad cercanos al 30% tras 40 horas de reacción. El sistema Ni/SBA-15 ImU presenta un valor de selectividad a hidrógeno algo más elevado del 60%, aunque muy inferior al obtenido para los sistemas *DP*.

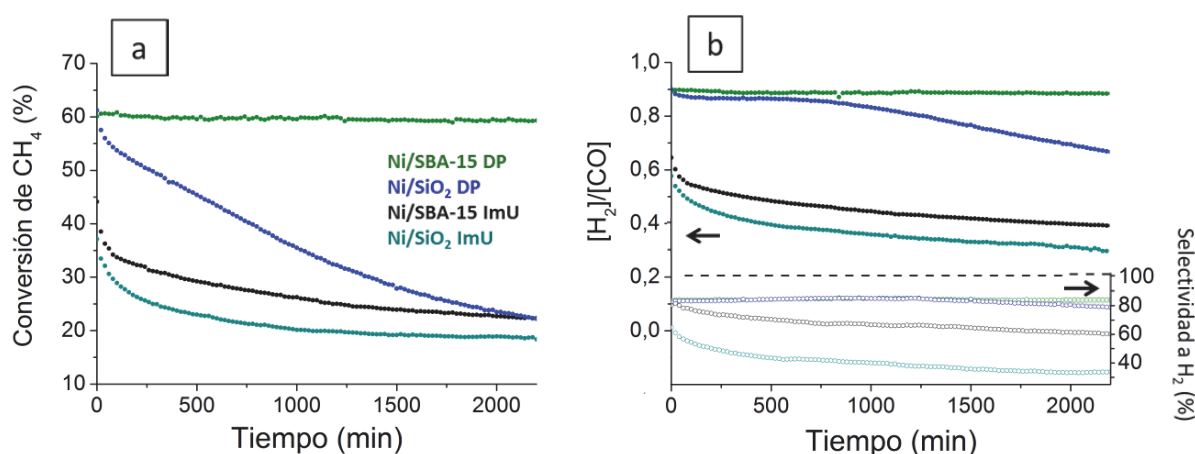


Figura 4.12 Conversión de metano en la reacción de DRM a 750 °C (a) y relación $[H_2]/[CO]$ junto a la selectividad a H_2 (b), de los diferentes sistemas catalíticos estudiados.

Para intentar explicar el comportamiento de cada uno de los sistemas catalíticos, se ha llevado a cabo la caracterización por TEM y termogravimetría, con idea de conocer la evolución en la distribución de tamaños de partícula metálica y la cantidad relativa de coque formado en el curso de la reacción, respectivamente. La Figura 4.13 muestra las imágenes de los diferentes sistemas tras 40 horas en condiciones de reacción. En los sistemas soportados en SBA-15 se aprecia de forma clara la estructura de canales de la SBA-15, lo que demuestra su alta estabilidad térmica. Además, se aprecia en todos los casos, salvo en el sistema Ni/SiO₂ ImU, la presencia de fibras características del carbono gráfico, formado principalmente a partir de la descomposición de metano (vid. Capítulo 1, apartado 1.3.1.1).

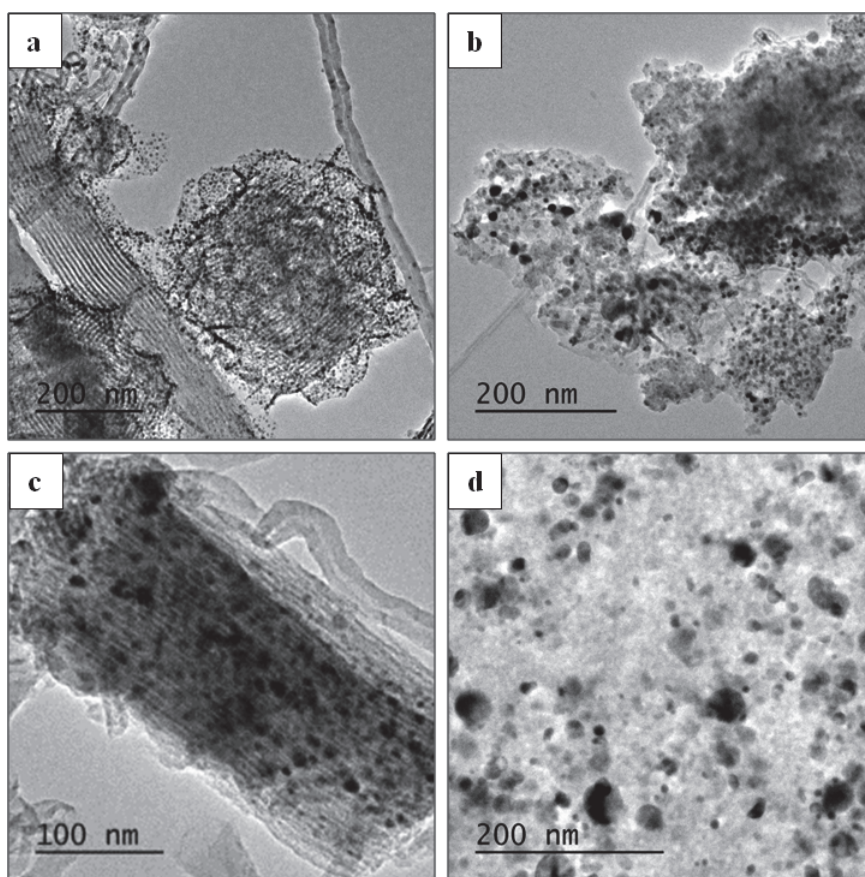


Figura 4.13 Imágenes TEM de los sistemas Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c) y Ni/SiO₂ ImU (d) tras 40 horas en condiciones de reacción (DRM).

En la Figura 4.14 se incluyen, a título comparativo, los histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas reducidos en hidrógeno y tras 40 horas de reacción, en los que se puede observar cómo, salvo en la muestra Ni/SBA-15 DP, en todos los casos se produce un aumento en el tamaño medio de partícula del níquel, de unos 0,8 nm en el sistema Ni/SiO₂ DP y de más de 2 nm en los sistemas preparados por el método *ImU*. De estos resultados, resulta especialmente relevante la elevada estabilidad en el tamaño de las partículas de níquel del sistema Ni/SBA-15 DP, lo que podría atribuirse al efecto de confinamiento que ejercen los canales mesoporosos sobre la fase metálica, lo que podría a su vez estar relacionado con la

elevada estabilidad catalítica obtenida en este sistema. Este efecto no sería muy evidente en el sistema Ni/SBA-15 ImU, dado que, en este caso, una gran parte de las nanopartículas se encuentran fuera de la estructura mesoporosa.

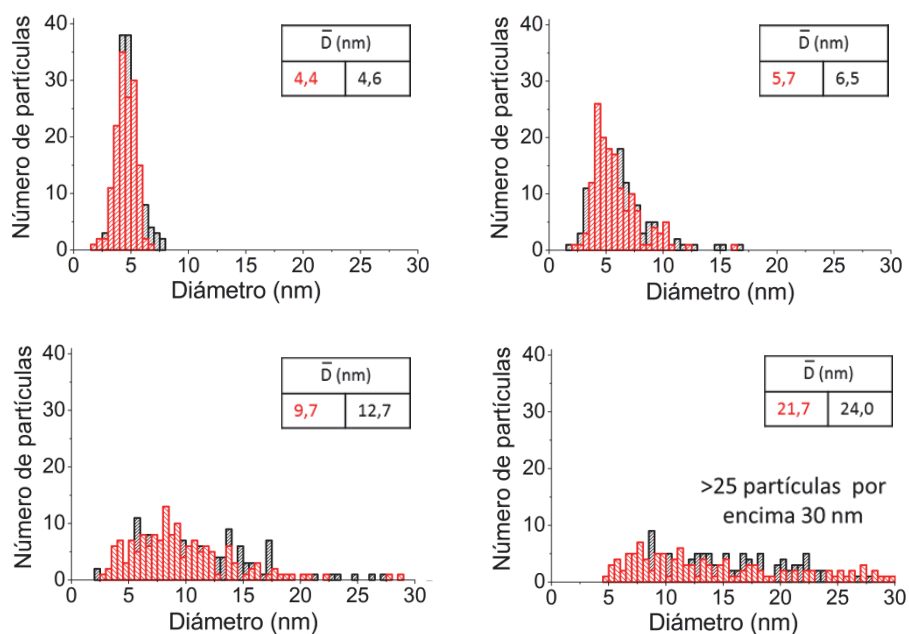


Figura 4.14 Histogramas de distribución de tamaño de partícula (TEM) para los sistemas Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c) y Ni/SiO₂ ImU (d), tras el tratamiento de reducción (barras rojas) y el consecutivo test catalítico (barras negras).

El estudio mediante termogravimetría ha permitido igualmente detectar en todos los sistemas, salvo en el Ni/SiO₂ ImU, la formación de depósitos de carbón tras 40 horas de test (Figura 4.15). En comparación con el catalizador Ni/SBA-15 DP, el sistema Ni/SBA-15 ImU produce cantidades de coque de un orden de magnitud mayor (vid. Tabla en Figura 4.15), correspondiendo además a un tipo de carbón más estructurado, (generalmente más nocivo para el catalizador),^{15,16} ya que, como muestran los resultados obtenidos mediante análisis térmico diferencial (ATD), incluidos en la parte superior de la gráfica, su combustión tiene lugar a mayor temperatura, con un máximo a 650 °C, siendo este desplazado a 610 °C en el caso de la muestra Ni/SBA-15 DP. Por otro lado, los sistemas soportados en SiO₂ producen una menor cantidad de carbono respecto a los sistemas análogos depositados en SBA-15. En este sentido es necesario destacar el caso del sistema Ni/SiO₂ ImU, con una ausencia total de coque. Este comportamiento singular podría estar relacionado con la baja conversión de metano de este sistema, así como la alta actividad relativa de la reacción de *reverse water gas shift*. Un valor de 0,3 en la relación H₂/CO supone la generación de importantes cantidades de agua a través de esta reacción secundaria, que podría actuar como agente oxidante del carbón generado.

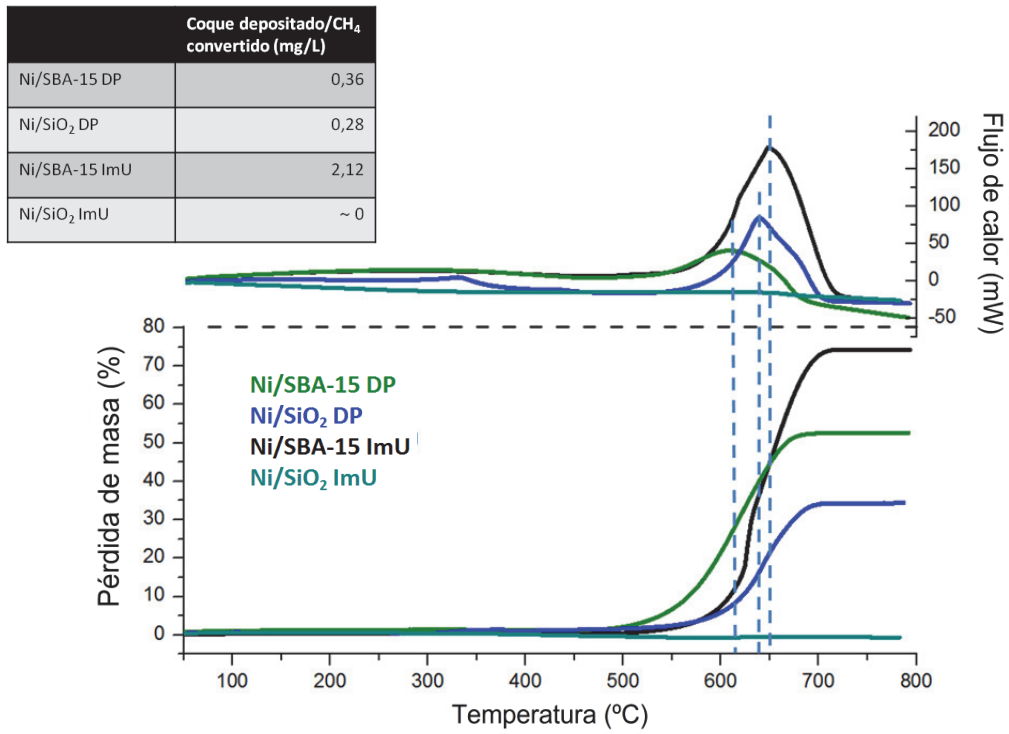


Figura 4.15 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DSC), realizado en flujo de aire, de los sistemas catalíticos tras 40 horas en condiciones de reacción.

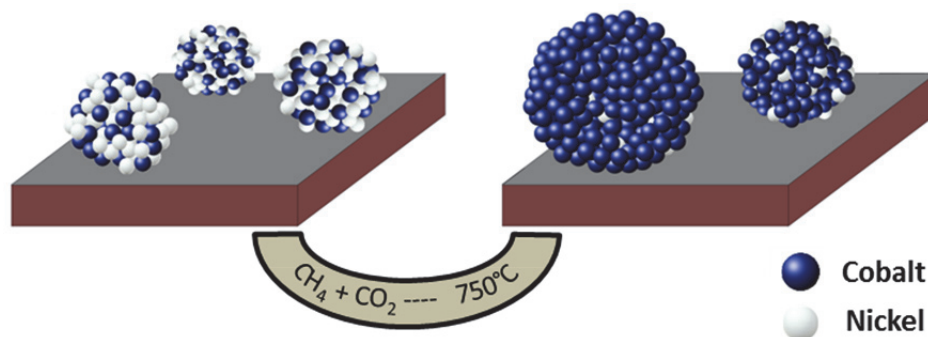
4.5 Conclusiones

En este trabajo se han estudiado una serie de cuatro catalizadores preparados en dos soportes mesoporosos diferentes, SBA-15 y SiO₂, este último un material de sílice de alta superficie y mesoporosidad abierta, mediante los métodos de impregnación hasta humedad incipiente y de deposición-precipitación usando urea como agente precipitante. A partir de los resultados de caracterización, se puede concluir que la formación de una fase de hidróxido silicato de níquel en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15 precede a la formación de partículas de níquel altamente dispersas y en fuerte interacción con el soporte tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a alta temperatura. La caracterización de los sistemas mediante las técnicas de XAS y XPS *in situ* ha permitido atribuir estas propiedades a la localización de estas partículas en el interior de los canales mesoporosos del soporte de SBA-15. Estas características parecen ser responsables tanto de la alta actividad como de la elevada estabilidad del sistema Ni/SBA-15 DP en la reacción de DRM, evitando el sinterizado de la fase activa de níquel durante la reacción y generando cantidades relativamente bajas de un coque menos perjudicial que en el caso del sistema Ni/SBA-15 ImU. Este comportamiento difiere del observado en el sistema Ni/SiO₂ DP, el cual experimenta un importante aumento del tamaño de las partículas de níquel acompañado de una intensa desactivación del catalizador.

Por último, es digno de mencionar el comportamiento del sistema Ni/SiO₂ ImU, cuya actividad catalítica es la más baja tanto en conversión como en selectividad. Sorprendentemente, es el catalizador que genera menor cantidad de coque. En este caso, parece bastante probable que la alta actividad del catalizador en la reacción de *reverse water gas shift* ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) favorezca la eliminación del coque formado en forma de CO₂ debido al carácter oxidante del agua, formada como producto de esta reacción.

4.6 Referencias bibliográficas

- ¹ Tao, M., Z. Xin, X. Meng, Y. H. Lv and Z. C. Bian, *Impact of Double-Solvent Impregnation on the Ni Dispersion of Ni/SBA-15 Catalysts and Catalytic Performance for the Syngas Methanation Reaction*. RSC Advances, 2016, **6**(42): 35875-35883.
- ² Galvez, M. E., A. Albarazi and P. Da Costa, *Enhanced Catalytic Stability Through Non-Conventional Synthesis of Ni/SBA-15 for Methane Dry Reforming at Low Temperatures*. Applied Catalysis A-General, 2015, **504**: 143-150.
- ³ Trong On, D., D. Desplandier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine, *Perspectives in Catalytic Applications of Mesoporous Materials*. Applied Catalysis A: General, 2001, **222**(1-2): 299-357.
- ⁴ Li, S. R. and J. L. Gong, *Strategies for Improving the Performance and Stability of Ni-Based Catalysts for Reforming Reactions*. Chemical Society Reviews, 2014, **43**(21): 7245-7256.
- ⁵ Zhang, C. X., W. C. Zhu, S. R. Li, G. W. Wu, X. B. Ma, X. Wang and J. L. Gong, *Sintering-Resistant Ni-Based Reforming Catalysts Obtained via the Nanoconfinement Effect*. Chemical Communications, 2013, **49**(82): 9383-9385.
- ⁶ Cassiers, K., T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool and E. F. Vansant, *A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas*. Chemistry of Materials, 2002, **14**(5): 2317-2324.
- ⁷ Zhang, C. X., H. R. Yue, Z. Q. Huang, S. R. Li, G. W. Wu, X. B. Ma and J. L. Gong, *Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO₂: Enhanced Metal-Support Interaction and Catalytic Stability*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, **1**(1): 161-173.
- ⁸ Liu, H. C., H. Wang, J. G. Shen, Y. Sun and Z. M. Liu, *Preparation, Characterization and Activities of the Nano-Sized Ni/SBA-15 Catalyst for Producing CO_x-Free Hydrogen from Ammonia*. Applied Catalysis A-General, 2008, **337**(2): 138-147.
- ⁹ Kong, X., Y. F. Zhu, H. Y. Zheng, X. Q. Li, Y. L. Zhu and Y. W. Li, *Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal-Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions*. ACS Catalysis, 2015, **5**(10): 5914-5920.
- ¹⁰ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, F. Ternero, J. P. Holgado and A. Caballero. *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ¹¹ Burattin, P., M. Che and C. Louis, *Molecular Approach to the Mechanism of Deposition - Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica*. Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(15): 2722-2732.
- ¹² Espinos, J. P., A. R. Gonzalez-Eliphe, A. Caballero, J. Garcia and G. Munuera, *The State of Nickel in Ni/SiO₂ and Ni/TiO₂-Calcined Catalysts*. Journal of Catalysis, 1992, **136**(2): 415-422.
- ¹³ Lu, B. W., Y. W. Ju, T. Abe and K. Kawamoto, *Grafting Ni Particles onto SBA-15, and Their Enhanced Performance for CO₂ Methanation*. RSC Advances, 2015, **5**(70): 56444-56454.
- ¹⁴ de Graaf, J., A. J. van Dillen, et al., *Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling*. Journal of Catalysis, 2001, **203**(2): 307-321.
- ¹⁵ Bao, Z., Y. Lu, J. Han, Y. Li and F. Yu, *Highly Active and Stable Ni-Based Bimodal Pore Catalyst for Dry Reforming of Methane*. Applied Catalysis A: General, 2015, **491**: 116-126.
- ¹⁶ Wang, C., N. Sun, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, C. Sun, H. Liu and C. E. Snape, *Coking and Deactivation of a Mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ Catalyst in Dry Reforming of Methane: a Study under Different Feeding Compositions*. Fuel, 2015, **143**: 527-535.



Catalysis Today, *in press* (Anexo III)

Capítulo 5. Influencia de la adición de cobalto al sistema Ni/SBA-15 en la reacción de DRM

- 5.1 Introducción
- 5.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados
- 5.3 Caracterización físico-química de los sistemas reducidos
- 5.4 Estudio de la actividad catalítica
- 5.5 Conclusiones
- 5.6 Referencias bibliográficas

5.1 Introducción

En el capítulo anterior se han estudiado de forma detallada los sistemas catalíticos Ni/SBA-15 DP, Ni/SBA-15 ImU, Ni/SiO₂ DP y Ni/SiO₂ ImU. De entre todos ellos, el catalizador Ni/SBA-15 DP fue el que mostró una mejor actividad catalítica así como una gran estabilidad, concluyéndose que el método de preparación facilitaba el confinamiento de las partículas metálicas de níquel en los canales de la SBA-15, lo cual ejerce un papel muy importante en la obtención de partículas de tamaño reducido, que permanecen estables en condiciones de reacción del reformado seco de metano (DRM), acompañado además de una baja tasa de formación de coque.

El cobalto, que posee propiedades químicas similares a las del níquel, es junto con este uno de los metales más estudiados para la reacción de reformado de metano. En un gran número de publicaciones se estudia su actividad catalítica tanto en sistemas monometálicos como en catalizadores bimetálicos.^{1,2,3,4} En función del soporte así como del método de preparación, se ha observado cómo la formación de fases bimetálicas tiene un efecto, según el caso, positivo o negativo en las prestaciones catalíticas comparado a los sistemas monometálicos. Entre los factores que explican este comportamiento “contradictorio” cabe destacar la importancia de la interacción entre la partícula bimetálica y el soporte, que afecta entre otras a la estabilidad del catalizador.^{5,6,7} Teniendo en cuenta esto, el uso de un soporte de SBA-15, como vimos en el capítulo anterior, podría favorecer la estabilización de la fase metálica evitando su segregación y/o aglomeración en el curso de la reacción catalítica.

En este capítulo se describen los resultados de caracterización físico-química y de actividad en la reacción de reformado seco de metano de tres sistemas catalíticos basados en níquel y/o cobalto soportado en sílice mesoporosa SBA-15, y preparados a partir del método de deposición-precipitación con urea (DP). En función de la proporción de cada uno de los metales, con una carga metálica total del 10%, los sistemas catalíticos fueron denominados Ni_xCo_{1-x}/SBA-15 (con valores de x=1, 0,5 y 0). La caracterización de estos sistemas antes, durante y tras la reacción catalítica mediante las técnicas de XPS *in situ* y TEM, entre otras, nos ha permitido determinar el origen de las importantes diferencias en las prestaciones catalíticas en la mencionada reacción de reformado seco de metano (DRM).

5.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados

Los tres sistemas catalíticos, con un contenido metálico de 10% de níquel, 10% de cobalto y 5-5% de níquel-cobalto, fueron caracterizados utilizando las técnicas de fisorción de N_2 (BET, BJH), XRD, TEM, TPR, XAS y XPS. Todas las muestras presentan una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV, propia de materiales mesoporosos. Sin embargo, si se compara el valor de superficie específica (BET) del soporte con el de los catalizadores (Tabla 5.1), podemos observar una disminución drástica (cercana al 65%) como consecuencia del tratamiento básico durante el proceso de deposición-precipitación. Asimismo, el aumento en el tamaño medio de poro (de 6,7 a 10-12 nm) indica el colapso parcial de la estructura mesoporosa de la SBA-15.

	$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1})$	Tamaño medio de poro _{BJH} (nm) ^a	Tamaño medio de cristalito [XRD](nm) ^b	Tamaño medio de partícula metálica [TEM](nm) ^c
SBA-15	698	6,7	-	-
SBA-15 tratado con urea	249	9,1	-	-
Ni/SBA-15 [Calc/Red/DRM]	283/242/-	10,7/10,1/-	5,7/3,7/-	-/4,4/4,6
Ni _{0,5} Co _{0,5} /SBA-15 [Calc/Red/DRM]	261/232/-	12,0/11,1/-	7,0/4,5/-	-/5,9/7,7
Co/SBA-15 [Calc/Red/DRM]	280/220/-	11,9/11,1/-	5,1/13,2/-	-/14,4/13,9

Tabla 5.1 Área superficial específica y tamaño medio de poro obtenido a partir de las isotermas de adsorción de N_2 , tamaño promedio de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer y tamaño promedio de partícula determinado por TEM, para los diferentes sistemas de níquel. ^aCalculado por el método BJH. ^bCalculado a través de la fórmula de Scherrer. ^cEstimado a partir de una muestra de 150 partículas.

A pesar de esto, las imágenes TEM de los tres sistemas catalíticos estudiados (Figura 5.1) muestran claramente los canales característicos de esta estructura del soporte de SBA-15, a la vez que una serie de formaciones de apariencia fibrosa en los tres catalizadores identificadas por XRD (Figura 5.2) como una fase de hidróxido silicato conocida por el nombre de filosilicato (por su apariencia laminar).^{8,9}

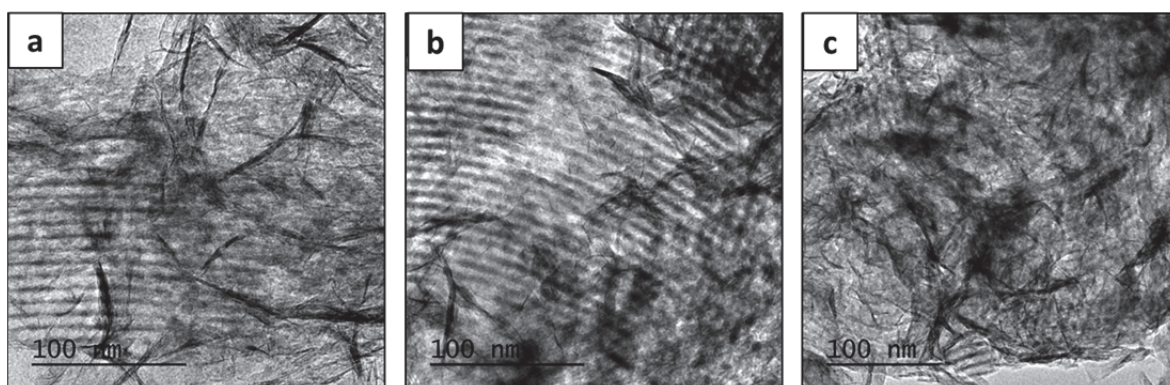


Figura 5.1 Imágenes TEM de los sistemas Ni/SBA-15 DP (a), Ni_{0,5}Co_{0,5}/SBA-15 DP (b) y Co/SBA-15 ImU (c) tras el tratamiento de calcinación.

Esta fase de hidróxido silicato de níquel/cobalto, de acuerdo con la base de datos ICDD (The International Centre for Diffraction Data),¹⁰ presenta picos característicos próximos a 34, 37 y 61° (JCPDS 049-1859/021-0871). La posición del segundo difiere según la fase sea de níquel o cobalto (tanto en los patrones ICDD como en nuestras medidas), observándose un valor intermedio en el catalizador bimetálico, lo que podría indicar la formación de una única fase de hidróxido silicato mixto de cobalto y níquel.

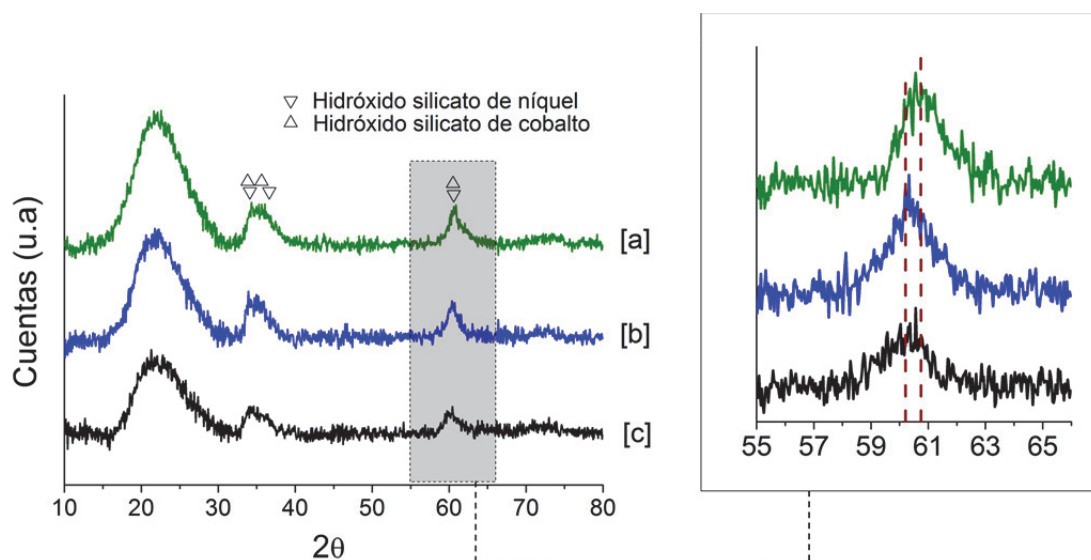


Figura 5.2 Diagrama de difracción de rayos-X para los sistemas Ni/SBA-15 (a), Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 (b) y Co/SBA-15 (c), tras el tratamiento de calcinación.

Por último, los resultados obtenidos mediante XAS corroboran la presencia de la fase de hidróxido silicato en las tres muestras calcinadas. Tanto el espectro XANES como la pseudo-función de distribución radial, calculada a partir de las oscilaciones del espectro en la región EXAFS (Figura 5.3), difieren claramente de los de una fase de óxido, asemejándose a los que otros autores asocian a una fase de silicato.^{11,12,8} Una de las características de los espectros de absorción correspondientes a fases de hidróxido silicato es la aparición de dos picos de intensidad similar en torno a la línea blanca. Como puede observarse, la presencia de estos dos máximos es más evidente en el caso del filosilicato de cobalto (Figura 5.3 izda.).

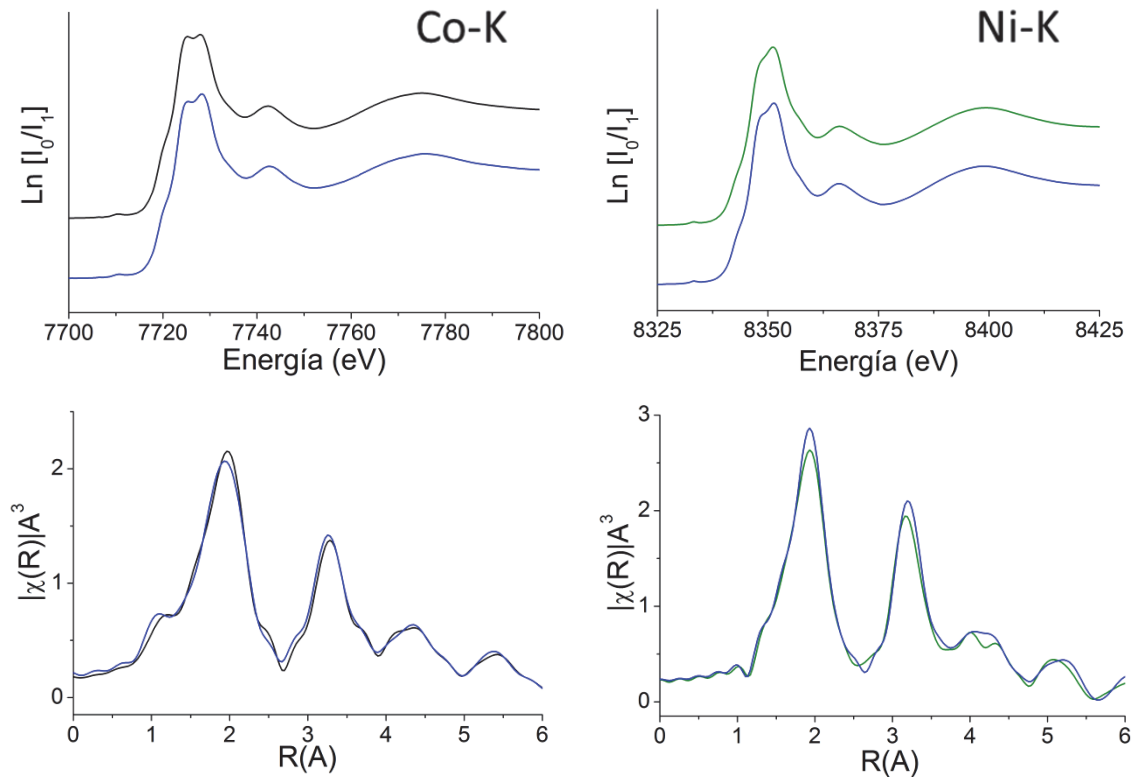


Figura 5.3 Espectros XANES y Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS de los sistemas Co/SBA-15 (negro), Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 (azul) y Ni/SBA-15 (verde), en las regiones de absorción del Co-K (izda.) y del Ni-K (dcha.).

5.3 Caracterización físico-química de los sistemas reducidos

En la Figura 5.4 se incluyen los diagramas de difracción de rayos-X de los sistemas reducidos en hidrógeno a 750 °C, los cuales muestran picos intensos en torno a 44,5 y 52° asociados a las fases de cobalto y níquel metálicos. La posición e intensidad del pico en torno a 44,5°, correspondiente a la de la reflexión (111) tanto de Ni⁰ como de Co⁰, aparece en posiciones ligeramente diferentes en los tres sistemas. En concreto, el valor es de 44,3° en la muestra Co/SBA-15, de 44,6° en la Ni/SBA-15, y de 44,5° en la Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15, valor intermedio entre los dos anteriores, lo que sugiere la formación de una fase bimetálica de níquel y cobalto.

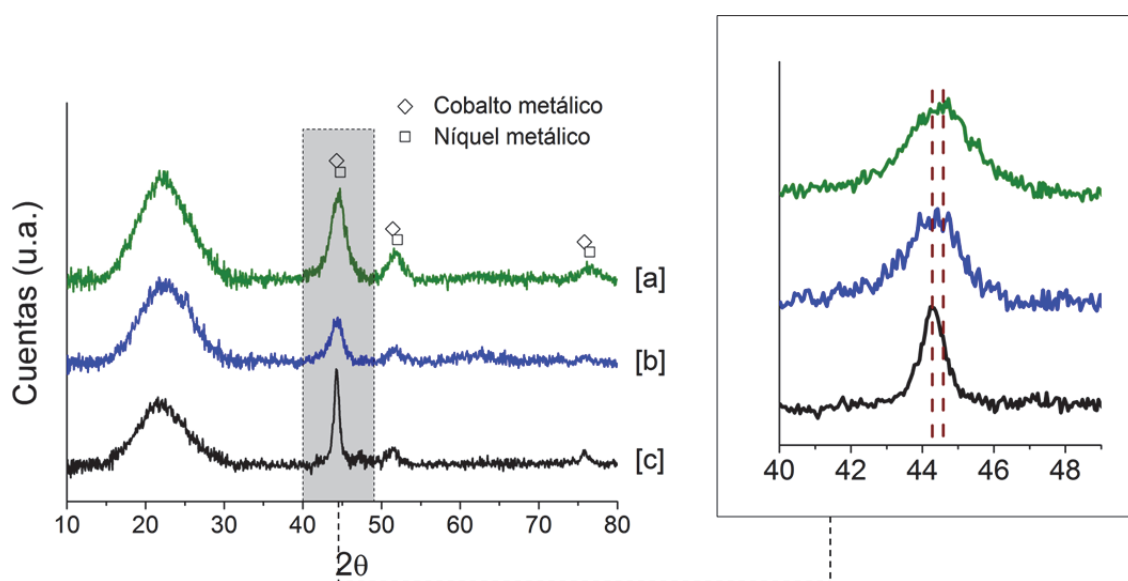


Figura 5.4 Diagrama de difracción de rayos-X para los sistemas Ni/SBA-15 (a), Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 (b) y Co/SBA-15 (c), tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C.

El proceso de reducción en hidrógeno se ha estudiado mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). Los perfiles de TPR de estos tres sistemas catalíticos (Figura 5.5) presentan en todos los casos un pico principal muy ancho, propio de la fase de filosilicato (vid. Capítulo 3, apartado 3.3), cuyo máximo aparece a mayor temperatura a medida que aumenta el contenido en cobalto, 680 °C en el sistema Ni/SBA-15 y 750 °C en el sistema Co/SBA-15, lo que puede ser indicativo de la existencia de una mayor interacción de la fase de hidróxido silicato de cobalto con el soporte. Igualmente, el hombro que aparece en la muestra Ni/SBA-15 alrededor de 400 °C, y que previamente fue atribuido a una fase de NiO másico (vid. Capítulos 3 y 4), se desplaza a 500 °C en el sistema bimetálico, mientras que en el Co/SBA-15 no se observa tal componente y sí un pico ancho centrado en torno a 850 °C.

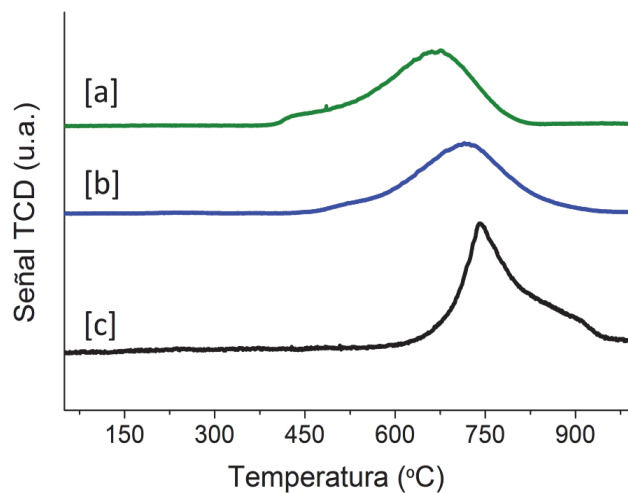


Figura 5.5 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) de los diferentes sistemas calcinados Ni/SBA-15 (a), $Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15$ (b) y Co/SBA-15 (c).

Las imágenes TEM de los sistemas catalíticos obtenidas tras el tratamiento de reducción (Figura 5.6) muestran la presencia de partículas metálicas de tamaño reducido y homogéneo en el catalizador Ni/SBA-15, en torno a 4-6 nm de diámetro. En el sistema bimetalico, estas partículas son similares aunque algo mayores (5,7 nm) y con una distribución de tamaños menos homogénea. La inspección visual de las imágenes de estos dos sistemas permite apreciar que una gran parte de estas partículas metálicas aparecen alineadas con los canales del soporte de SBA-15, lo que sugiere que estas se encuentran alojadas en el interior de estos, al igual que se afirmó en capítulos anteriores. Por el contrario, en el sistema Co/SBA-15 (Figura 5.6c) se observa la presencia de partículas metálicas de mayor tamaño, con un diámetro muy heterogéneo y centrado en 14 nm, por lo que deben estar mayoritariamente localizadas fuera de la estructura de canales del soporte.

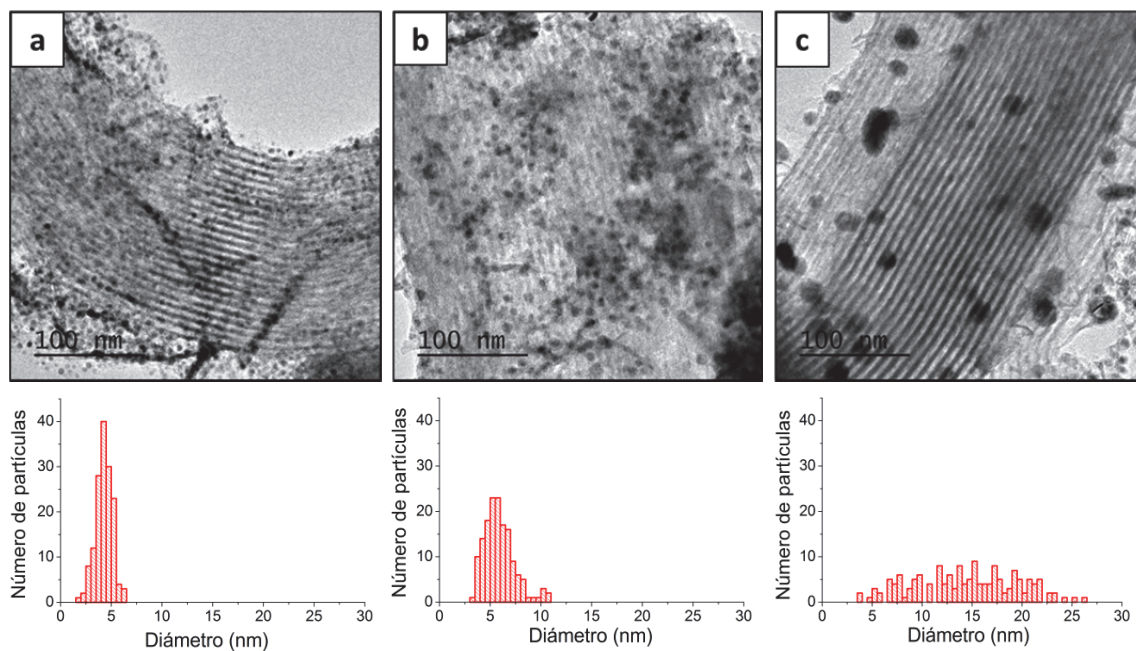


Figura 5.6 Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas Ni/SBA-15 (a), $Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15$ (b) y Co/SBA-15 (c) tras el tratamiento de reducción a 750 °C.

Para entender estas diferencias de comportamiento en el proceso de reducción, se ha llevado a cabo un estudio de XPS *in situ* de los tres sistemas catalíticos en condiciones de reducción a las temperaturas de 350, 500 y 750 °C (Figura 5.7). Mientras que tras el tratamiento a 350 °C no se observan cambios importantes en ninguno de los catalizadores, el tratamiento en hidrógeno a 750 °C da lugar a espectros característicos de metales (Ni y/o Co) completamente reducidos. Sin embargo, el tratamiento a 500 °C produce diferentes modificaciones en cada uno de estos sistemas catalíticos. Así, tanto en el sistema Ni/SBA-15 como en el sistema Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 se observa en la región del Ni2p una única componente de níquel en estado metálico, lo que parece estar en contradicción con los perfiles de TPR incluidos en la Figura 5.5, en los que a tal temperatura solo se observa la reducción de una pequeña proporción de la fase metálica. Como ya se explicó en los capítulos anteriores, esto se debe a que la técnica de XPS solo es sensible a las fases superficiales y, por tanto, no detecta aquellas fases menos reducibles localizadas en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15.

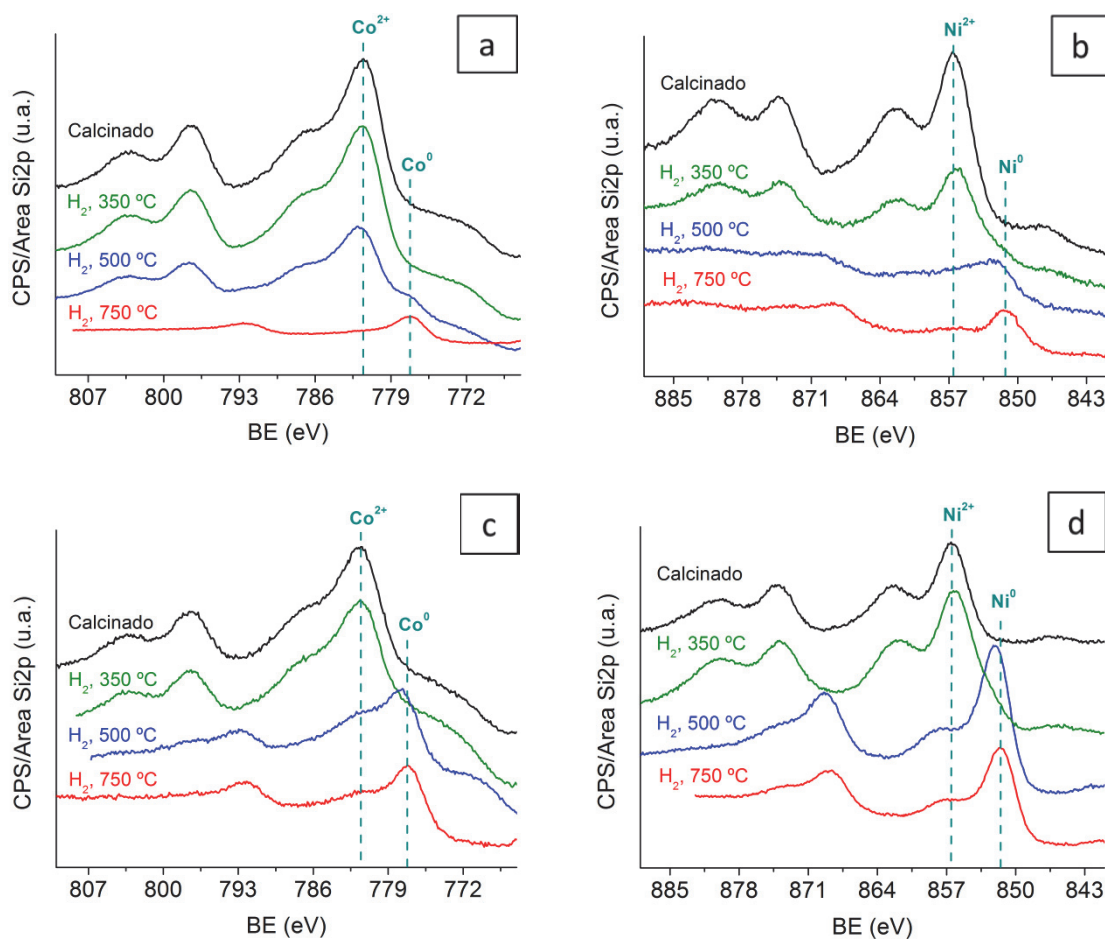


Figura 5.7 Espectros XPS en la región Co2p de los sistemas Co/SBA-15 (a) y Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 (c), y en la región Ni2p de los sistema Ni/SBA-15 (b) y Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 (d), calcinados y tras consecutivos tratamientos de reducción *in situ* a 350, 500 y 750 °C.

Por su parte, el catalizador Co/SBA-15 sometido a un tratamiento de reducción a 500 °C muestra cómo la fase inicial de Co^{2+} apenas se modifica con respecto al sistema calcinado, lo que concuerda en este caso con el perfil de TPR, en el que se observa cómo a tal temperatura aún no ha dado comienzo el proceso de reducción (Figura 5.5). A pesar de ello, el espectro XPS obtenido con estas condiciones muestra la presencia de una pequeña fracción de cobalto en estado metálico (10% aproximadamente), que puede atribuirse a la fracción metálica más fácilmente reducible localizada en superficie. Es interesante destacar la mayor reducibilidad de la fase de cobalto presente en el sistema bimetalico, estimada en un 65% de reducción tras el tratamiento a 500 °C, lo que significa que se comporta de forma parecida al níquel, y dando lugar a partículas metálicas de tamaño similar a este (5-6 nm) localizadas, principalmente, en el interior de los canales mesoporosos del soporte de SBA-15. Este comportamiento concuerda con la formación de una fase bimetalica Ni-Co, observada por XRD.

5.4 Estudio de la actividad catalítica

En la Figura 5.8 se muestran los resultados de actividad catalítica de los tres sistemas en la reacción de reformado seco de metano (DRM). Se pueden observar grandes diferencias entre estos, ya que mientras el sistema Ni/SBA-15 presenta una conversión de metano cercana al 60%, que permanece estable durante 40 horas, el sistema Co/SBA-15 no muestra actividad alguna desde el inicio de la reacción. Por el contrario, el sistema metálico $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SBA-15}$ muestra un comportamiento mixto, con una actividad inicial próxima al 30% (la mitad que para el sistema Ni/SBA-15), coherente con su contenido en níquel (también la mitad que en el sistema Ni/SBA-15) y el tamaño de partícula inicial (Figura 5.6), mientras que tras 270 minutos en condiciones de reacción se desactiva completamente, presentando, por tanto, un comportamiento similar al del sistema monometálico de cobalto.

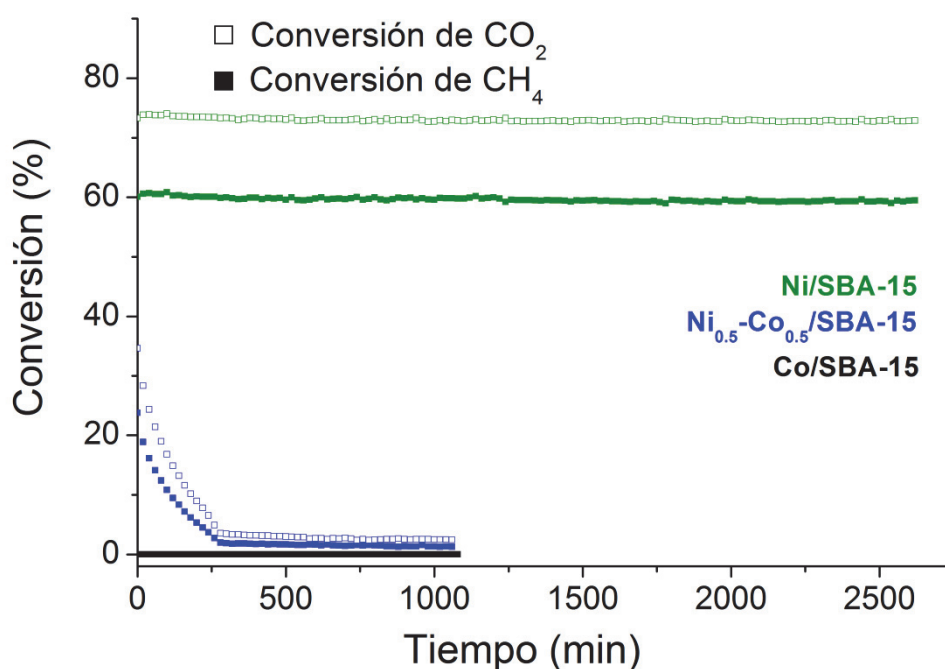


Figura 5.8 Conversión de metano y dióxido de carbono en la reacción de DRM a 750 °C de los diferentes sistemas catalíticos.

Este comportamiento dual del sistema bimetalico Ni-Co puede explicarse a la vista de los resultados obtenidos por TEM. La Figura 5.9 muestra las imágenes TEM obtenidas para los sistemas catalíticos tras la reacción. El análisis de los histogramas de distribución de tamaños de partícula muestra cómo los catalizadores monometálicos mantienen aproximadamente constante tanto el valor de tamaño promedio como la distribución de tamaños de partícula con respecto a los sistemas reducidos (vid. Tabla 5.1). Por el contrario, en el sistema $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SBA-15}$ se observa un aumento del valor de tamaño de partícula promedio desde 6 a 8 nm. Este comportamiento está en consonancia con los datos catalíticos, en los que se observa una actividad constante en ambos sistemas monometálicos (nula en el caso de la muestra Co/SBA-15) y una importante disminución con el tiempo en el sistema bimetalico,

tendiendo a la desactivación total tras pocas horas en condiciones de reacción. Si comparamos el aumento en el tamaño de partícula tras reacción del sistema $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SBA-15}$ frente a la invariabilidad en el caso del sistema $\text{Ni}/\text{SBA-15}$, se puede deducir que la interacción con el soporte es menor en el primero. Este comportamiento puede explicarse asumiendo que, en condiciones de reacción, el cobalto tiende a segregarse en la superficie de la partícula bimetálica, lo que debilita la interacción con el soporte, favoreciendo el proceso de sinterizado y, con ello, un aumento del tamaño promedio de partícula.

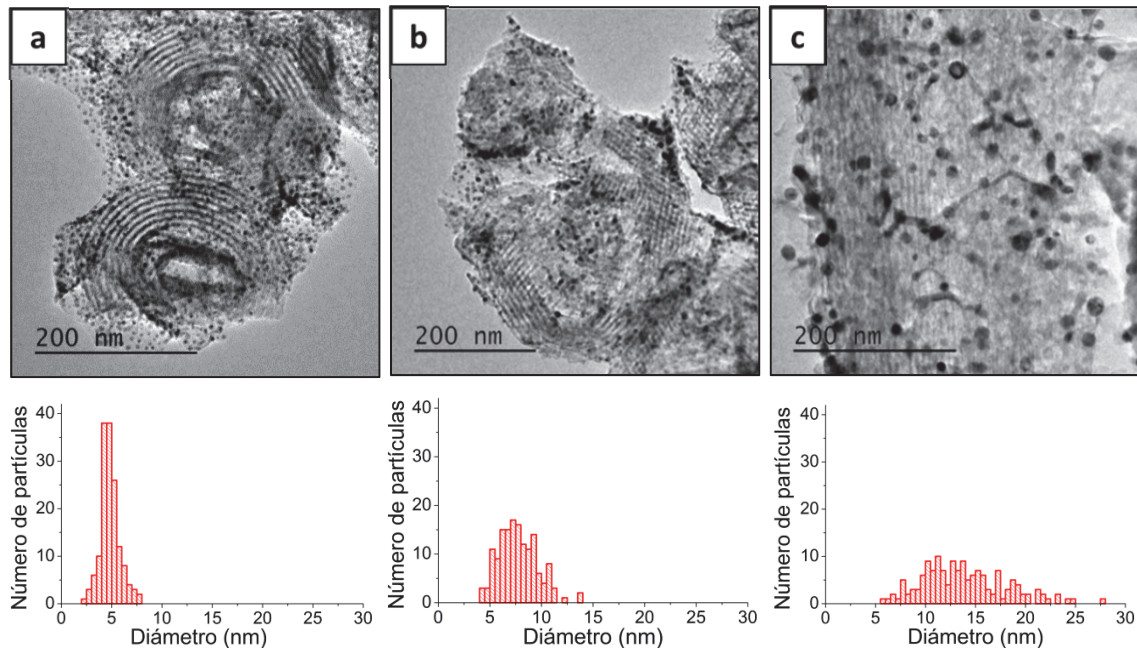


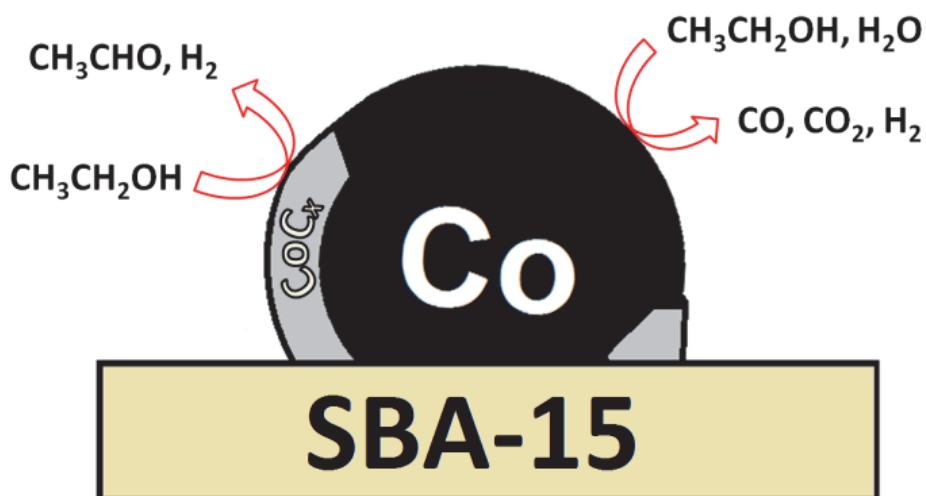
Figura 5.9 Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas $\text{Ni}/\text{SBA-15}$ (a), $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SBA-15}$ (b) y $\text{Co}/\text{SBA-15}$ (c) tras 40 horas en condiciones de DRM.

5.5 Conclusiones

En este capítulo se han descrito las propiedades y el comportamiento catalítico de tres sistemas $Ni_xCo_{1-x}/SBA-15$ preparados mediante el método de deposición-precipitación (vid. Capítulo 2, apartado 2.1.3). Se ha establecido una relación entre la alta actividad y estabilidad catalítica del sistema monometálico de níquel con el relativamente pequeño tamaño de partícula (4-6 nm tras reducción), el cual se mantiene invariable tras 40 horas en condiciones de reacción. Esta estabilidad se asocia a una fuerte interacción del níquel con el soporte de SBA-15. Por otra parte, el proceso de reducción en el sistema Co/SBA-15 genera partículas de mayor tamaño, localizadas principalmente en la superficie externa del soporte, inactivas en la reacción de DRM. Análogamente, la formación de partículas metálicas de tamaño elevado indica la existencia de una interacción relativamente débil de las partículas de cobalto con el soporte de SBA-15. Por su parte, el sistema bimetálico presenta una actividad inicial equiparable a la del sistema Ni/SBA-15, la cual disminuye de forma drástica tras unas horas en condiciones de reacción, llegando a ser prácticamente nula, como en el caso del sistema Co/SBA-15. Este comportamiento dual puede explicarse considerando que la fase de hidróxido silicato de níquel y cobalto formada tras el proceso de calcinación y localizada principalmente en el interior de los mesoporos del soporte de SBA-15, genera partículas de tamaño reducido durante el proceso de reducción, al igual que en el sistema monometálico de níquel. Sin embargo, el sinterizado de partículas observado por TEM sugiere una débil interacción con el soporte, lo cual se asocia a la presencia de cobalto. Por tanto, los datos expuestos sugieren la migración del cobalto a la superficie de la partícula bimetálica durante la reacción catalítica, lo que hace disminuir la interacción entre la fase metálica y el soporte, favoreciendo el proceso de sinterizado y, con ello, un aumento en el tamaño promedio de partícula y la pérdida de actividad catalítica.

5.6 Referencias bibliográficas

- ¹ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, et al., *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ² Zhang, J. G., H. Wang, et al., *Development of Stable Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. Journal of Catalysis, 2007, **249**(2): 300-310.
- ³ Takanabe, K., K. Nagaoka, et al., *Titania-Supported Cobalt and Nickel Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. Journal of Catalysis, 2005, **232**: 268-275.
- ⁴ Silva, C. R. B., L. da Conceicao, et al., *Partial Oxidation of Methane over Ni-Co Perovskite Catalysts*. Catalysis Communications, 2011, **12**(7): 665-668.
- ⁵ Gonzalez-DelaCruz, V. M., J. P. Holgado, et al., *Morphology Changes Induced by Strong Metal-Support Interaction on a Ni-Ceria Catalytic System*. Journal of Catalysis, 2008, **257**(2): 307-314.
- ⁶ Dias, J. A. C. and J. M. Assaf, *Influence of Calcium Content in Ni/CaO/F-Al₂O₃ Catalysts for CO₂-Reforming of Methane*. Catalysis Today, 2003, **85**(1): 59-68.
- ⁷ Wang, N., Z. X. Xu, et al., *One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiCeAl Oxide Catalysts and a Study of Their Performance in Methane Dry Reforming*. ChemCatChem, 2014, **6**(5): 1470-1480.
- ⁸ Burattin, P., M. Che, et al., *Characterization of the Ni(II) Phase Formed on Silica upon Deposition-Precipitation*. Journal of Physical Chemistry B, 1997, **101**(36): 7060-7074.
- ⁹ Kong, X., Y. F. Zhu, et al., *Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal-Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions*. ACS Catalysis, 2015, **5**(10): 5914-5920.
- ¹⁰ <http://www.icdd.com/>
- ¹¹ Espinos, J. P., A. R. Gonzalez-Elipe, et al., *The State of Nickel in Ni/SiO₂ and Ni/TiO₂-Calcined Catalysts*. Journal of Catalysis, 1992, **136**(2): 415-422.
- ¹² Arcon, I., N. N. Tusar, et al., *XAS Studies on Incorporation of Mn and Co into Silicalite-1*. Physica Scripta, 2005, **T115**: 810-812.



ACS Catalysis, 7, 5243-5247 (Anexo IV)

Capítulo 6. Identificación de carburo de cobalto como sitio activo en la reacción de deshidrogenación catalítica de etanol a acetaldehído

- 6.1 Introducción
- 6.2 Estudio catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE)
- 6.3 Caracterización físico-química los sistemas Co/SBA-15 y Co/SiO₂
- 6.4 Estudio XPS /XANES *in situ* en condiciones de reducción y SRE
- 6.5 Conclusiones
- 6.6 Referencias bibliográficas

6.1 Introducción

En el Capítulo 1, apartado 1.4.2, se describe la importancia del uso de bio-combustibles como alternativa a los combustibles fósiles tradicionales. La producción de hidrógeno a partir de estos se ha postulado como una solución a medio plazo tanto al problema que produce el agotamiento de las reservas fósiles como a la problemática medioambiental que estos generan. Desde el punto de vista de los materiales catalíticos utilizados para la producción de hidrógeno, los sistemas con una mayor eficiencia en el reformado de hidrocarburos son aquellos basados en metales nobles. Sin embargo, aunque menos eficiente, la mejor opción por motivos económicos son los sistemas basados en níquel y/o cobalto.

En los Capítulos 3-5 hemos descrito las propiedades físico-químicas de diferentes sistemas de níquel y cobalto, así como su comportamiento catalítico en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. En el caso del níquel, se comprobó cómo el método de preparación por deposición-precipitación con urea generaba sistemas altamente dispersos, con un tamaño de partícula reducido tras el proceso de reducción, que daban lugar a sistemas especialmente activos y estables durante el tiempo en reacción. La introducción de cobalto en el catalizador supuso la desactivación de este, lo cual puede explicarse tanto por un aumento en el tamaño de partícula como por la oxidación superficial de este en presencia de una atmósfera rica en CO_2 , como ha sido propuesto previamente por otros autores.^{1,2} En el caso de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE), la presencia de especies Co^{2+} se ha considerado determinante en la actividad y selectividad del sistema catalítico.

Desde el punto de vista mecanístico, diversos autores proponen la formación de grupos etóxico en la superficie del cobalto durante la reacción de SRE tanto sobre especies Co^{2+} como Co^0 .^{3,4,5} Asimismo, los numerosos trabajos publicados han puesto de manifiesto que la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ depende tanto del soporte como de las condiciones de reacción, y que la manera en que afecta esta es diferente según el caso. Sin embargo, no existe un gran número de publicaciones de caracterización *in situ* en las condiciones del SRE, necesaria para concretar el estado físico-químico del catalizador durante la reacción, que no siempre coincide con lo que se observa tras reacción. Así, el sitio catalítico para la formación de acetaldehído, principal intermedio de reacción, sigue siendo un tema controvertido.^{4,6}

Con el fin de determinar el papel del estado químico del cobalto en la reacción de SRE, en este trabajo se prepararon dos catalizadores de cobalto soportado en SBA-15 y SiO_2 comercial de alta superficie específica, los cuales han sido caracterizados en condiciones tanto de reducción como de la reacción de SRE. Para la preparación de los sistemas se usó en ambos casos el método de deposición-precipitación con urea descrito en el Capítulo 2, apartado 2.1.3.

6.2 Estudio catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE)

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados del test catalítico en la reacción de SRE llevada a cabo en condiciones isoterma, a 500 °C, usando una mezcla de H₂O:EtOH con una relación molar de 3,7 durante 12 horas en flujo de 0,02 mL·min⁻¹. Tras este periodo en condiciones de reacción, el sistema Co/SBA-15 muestra una conversión de etanol del 88,6%, muy por encima del valor de 57,6% del sistema Co/SiO₂. En cuanto a la distribución de productos, cabe resaltar la diferencia en selectividad hacia acetaldehído, siendo del 43,5% en el sistema Co/SBA-15, y del 28,8%, en el Co/SiO₂, lo que revela que ambos sistemas catalíticos poseen una alta actividad en la deshidrogenación de etanol [ec. 1.17]. Aunque este comportamiento contrasta con el de los catalizadores de níquel soportado, en los que la formación de acetaldehído suele ser muy baja (inferior al 4%) en las condiciones de reacción descritas, en el caso del cobalto es bastante alta su producción, con selectividades que abarcan hasta el 50%.^{6,7} Como ya se ha indicado anteriormente, el comportamiento catalítico del cobalto depende de diversos factores, siendo el soporte uno de los más importante, pues afecta a la estabilidad del estado de oxidación de la fase metálica en condiciones de reacción. La formación neta de acetaldehído supone necesariamente un detrimento en la reacción de reformado, lo que se puede evaluar a través de la relación [CO₂]/[Acetaldehído] entre los productos de reacción, siendo de 0,89 en el caso del sistema Co/SBA-15 y de 1,65 en el sistema Co/SiO₂, lo que indica una mayor selectividad de este último. Este comportamiento podría indicar que los sitios catalíticos responsables de la deshidrogenación y del reformado de etanol sean diferentes.

	Conversión (%)	Selectividad (%)				
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ CHO
Co/SBA-15	88,6	55,1	14,1	38,9	3,7	43,5
Co/SiO₂	57,6	52,9	18,7	47,6	4,9	28,8

Tabla 6.1 Actividad catalítica de los sistemas de cobalto tras 12 horas en condiciones de reacción del SRE.

En los siguientes apartados del presente capítulo se detallarán las propiedades físico-químicas de los dos sistemas de cobalto con el objetivo de identificar aquellas responsables de la selectividad a acetaldehído en detrimento de los productos principales de la reacción, por lo que se llevará a cabo una completa caracterización *in situ* en condiciones tanto de reducción como de reformado.

6.3 Caracterización físico-química los sistemas Co/SBA-15 y Co/SiO₂

Los sistemas calcinados muestran por XRD (Figura 6.1), en ambos casos, la formación de una fase de filosilicato, $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ y/o $\text{Co}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$,⁸ caracterizada por la presencia de picos anchos centrados a 35 y 61°. Por otro lado, no se han observado picos asociados a ninguna otra fase.

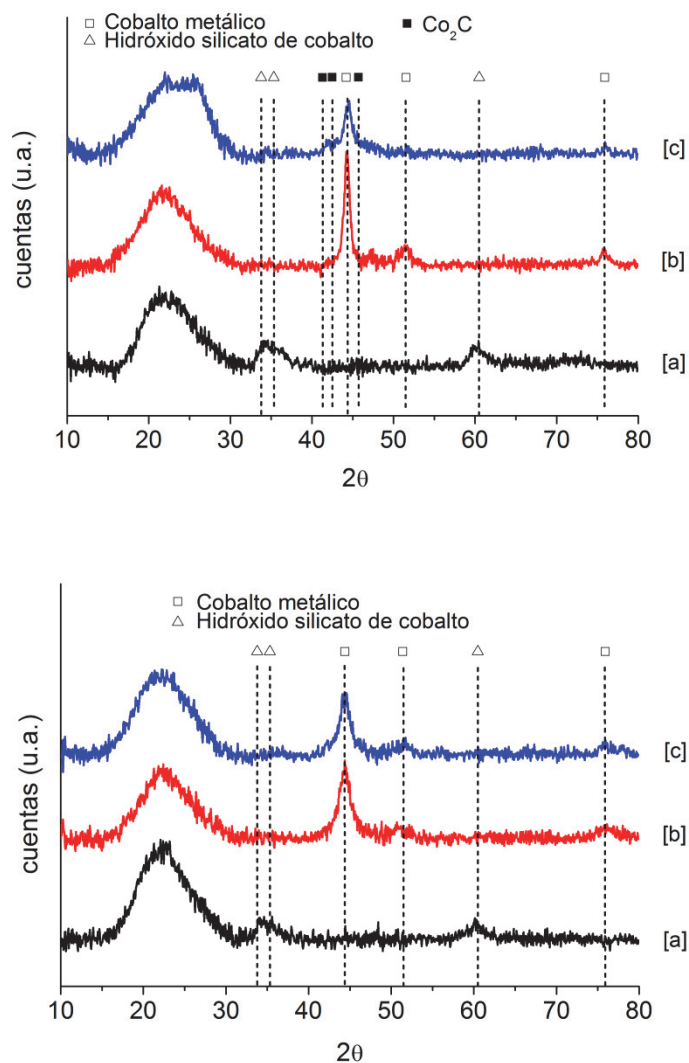


Figura 6.1 Diagrama de difracción de rayos-x para los sistemas Co/SBA-15 (arriba) y Co/SiO₂ (abajo) tras el tratamiento de calcinación (a), de reducción a 750 °C (b), y tras 12 horas en condiciones del SRE (c).

La formación de la fase de filosilicato se confirma por XAS. Como ya observamos en el Capítulo 5, tanto el espectro XANES como la pseudo-función de distribución radial (Figura 6.2) presentan importantes similitudes con los representados por otros autores, que asocian a fases de silicato, y diferenciándose claramente de las características de un óxido de cobalto.^{9,10}

De la misma manera, las imágenes TEM de los sistemas calcinados (Figura 6.3a-b) muestran la formación de estructuras filamentosas, características de la fase de filosilicato.

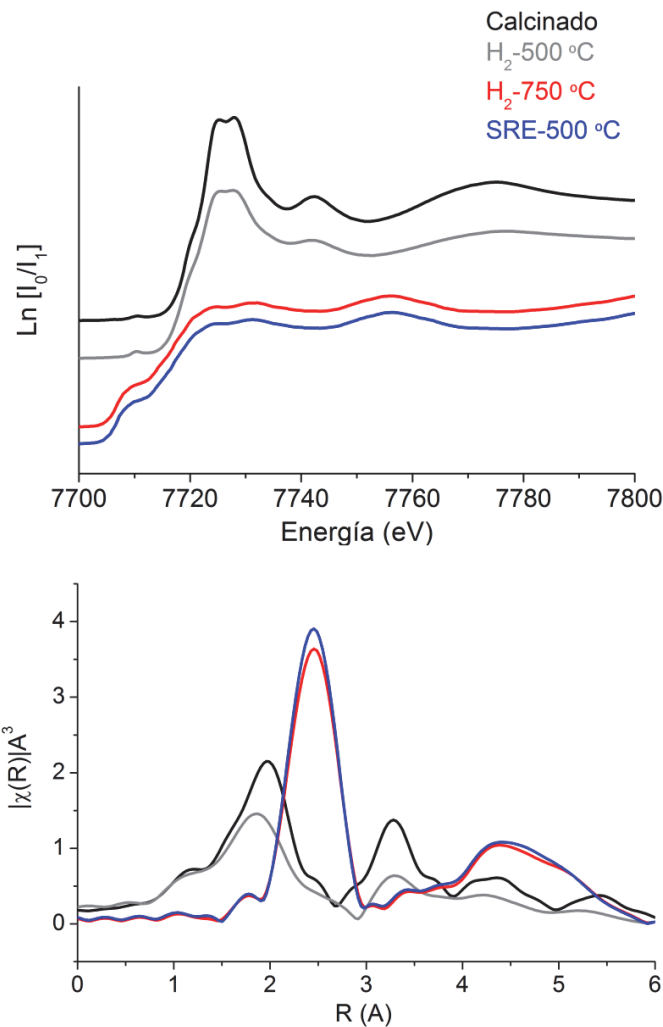


Figura 6.2 Espectros XANES y Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS en la región de absorción del Co-K del sistema Co/SBA-15 calcinado y tras diferentes tratamientos in situ.

Tras el tratamiento de reducción a 750 °C, los diagramas de difracción de rayos-X (Figura 6.1) muestran, en ambos sistemas catalíticos, la completa reducción de la fase de cobalto. Además, tanto el espectro XANES como la pseudo-función de distribución radial (Figura 6.2) en el sistema Co/SBA-15^{††} corresponden a cobalto metálico. A través del ajuste de la pseudo-función de distribución radial, usando como referencia una lámina comercial de cobalto metálico, se estima un número de coordinación de 11, coherente con el tamaño medio de partícula observado por TEM (Figura 6.3c), en torno a 14 nm. Este valor es mayor que el estimado en el sistema Co/SiO₂ (Figura 6.3d), lo que implica una menor área superficial en las partículas de cobalto. Sin embargo, aun estimando un menor número de sitios superficiales, el

^{††}No hay datos por XAS para el sistema Co/SiO₂ debido a las limitaciones de tiempo disponible en el sincrotrón.

sistema Co/SBA-15 muestra una mayor actividad catalítica (Tabla 6.1), al menos en lo que se refiere a la conversión de etanol.

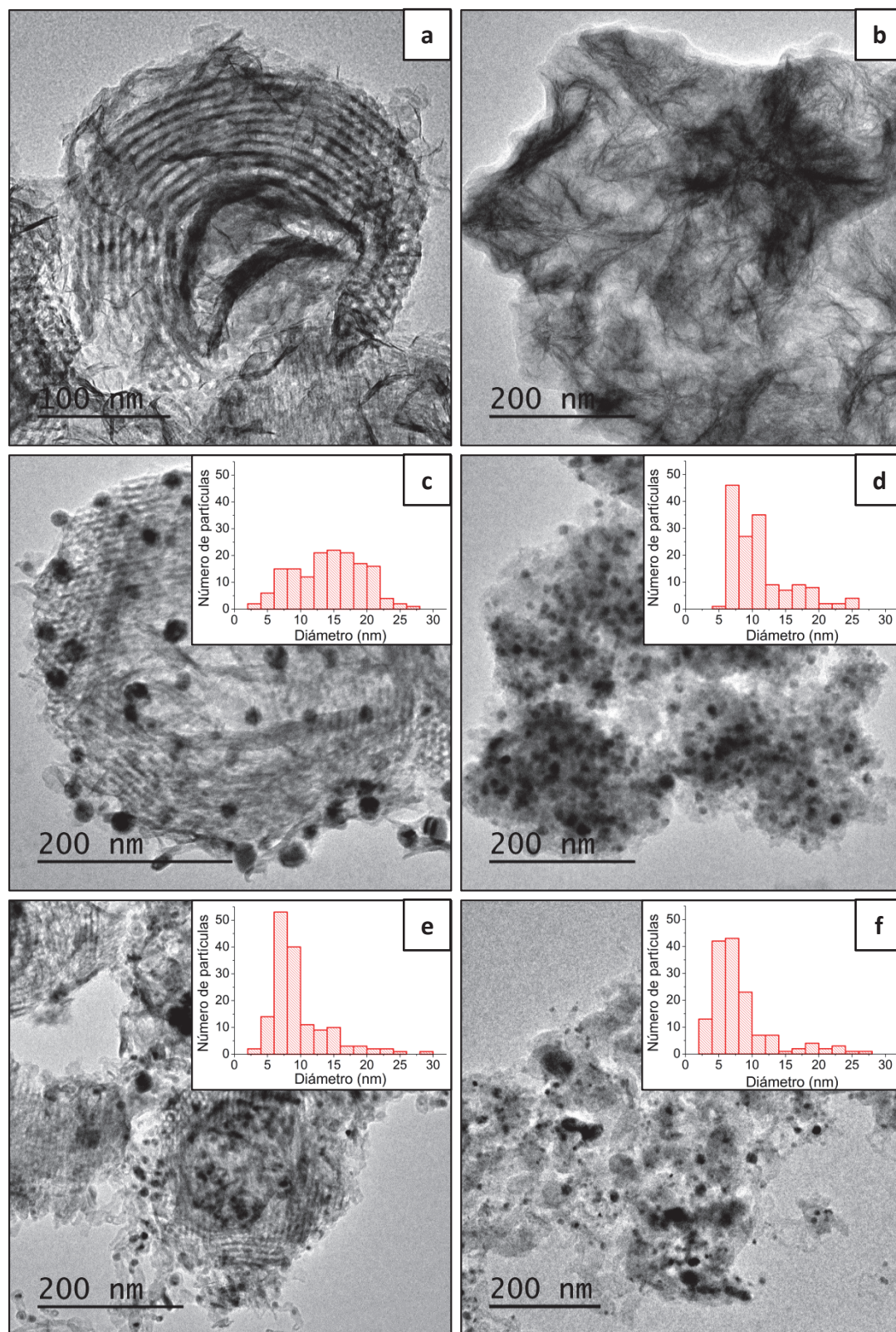


Figura 6.3 Imágenes TEM de los sistemas Co/SBA-15 (izda.) y Co/SiO₂ (dcha.) tras los tratamientos de calcinación (a-b), reducción (c-d) y reacción de SRE (e-f).

En relación con los resultados expuestos en el párrafo anterior, es interesante constatar cómo en el diagrama de rayos-X del sistema Co/SBA-15 sometido a las condiciones de la reacción de SRE aparecen dos nuevos picos (no apreciables en el sistema Co/SiO₂) con respecto al diagrama de la fase reducida, uno ancho a 25°, propio del grafito, y otro más pequeño a 42°, asociable a una fase de carburo de cobalto,^{11,12} lo que indicaría que el cobalto ha sufrido cambios durante el proceso catalítico. La formación de una fase de carburo de cobalto ha sido previamente detectada por otros autores en un catalizador de Co/TiO₂ igualmente activo en la deshidrogenación de etanol a acetaldehído.¹³ En cambio, tanto el espectro XANES como la pseudo-función de distribución radial del sistema Co/SBA-15 tras el tratamiento de reducción y la reacción de reformado apenas muestran diferencias (Figura 6.2). Por otro lado, la imágenes TEM de los sistemas tras la reacción de SRE (Figura 6.3e-f) revelan, sorprendentemente, una disminución del tamaño medio de partícula, especialmente en el sistema Co/SBA-15. Todos estos resultados analizados de forma conjunta indican que las partículas de cobalto metálico han sido fuertemente modificadas durante la reacción de reformado de etanol.

6.4 Estudio XPS *in situ* en condiciones de reducción y SRE

Con el fin de aclarar las características de las partículas metálicas de cobalto en condiciones de reacción, se ha llevado a cabo un estudio por XPS *in situ* durante los procesos de reducción y de SRE. Así, tras el tratamiento en hidrógeno a 750 °C se observa, en ambos sistemas catalíticos (Figura 6.4), la formación de una fase de cobalto metálico, caracterizada por la señal de Co2p_{3/2} centrada a 778,0 eV. Por el contrario, tras el tratamiento a 500 °C en las condiciones del SRE se observa un desplazamiento a menor energía de enlace, así como un ensanchamiento del pico, lo cual parece indicar una transformación del estado químico del cobalto hacia uno más reducido. Para descartar que el desplazamiento en la señal se deba a efectos de carga en el material, teniendo en cuenta que la sílice es un material aislante, se llevó a cabo la calibración de los espectros a partir tanto de la señal de Si2p como de O1s. Adicionalmente, a modo de comparación, se realizaron experimentos análogos con el catalizador Ni/SBA-15, descrito en capítulos anteriores, en el cual no se observaron tales variaciones en la señal de Ni2p.

Aunque el desplazamiento y ensanchamiento de la señal de Co2p se observa en ambos catalizadores de cobalto, este es más pronunciado en el sistema Co/SBA-15. Un análisis por deconvolución de la señal de Co2p_{3/2} muestra la presencia de dos componentes tras el tratamiento en las condiciones del SRE, una centrada a 778,0 eV, de cobalto metálico, y otra a más baja energía de enlace, en torno a 776,6 eV. A partir del ajuste de la envolvente se deduce un contenido de cobalto metálico del 70 y 82% para el Co/SBA-15 y Co/SiO₂, respectivamente, siendo el resto correspondiente al estado químico asociado a la señal centrada a 776,6 eV. Este pico a más baja energía de enlace se puede asociar a una fase de carburo de cobalto, como ya observaron otros autores,¹⁴ lo cual está en consonancia con lo observado previamente mediante XRD (Figura 6.1). Además, estos autores detectaron la aparición de un nuevo pico en la señal de C1s a más baja energía de enlace con respecto al grafito, la cual asignaron a una fase de carburo.^{14,15} En nuestro caso también se observó la aparición de una nueva componente a 282,8 eV en la región del C1s. El hecho de que esta fase de carburo sea detectada por XPS pero no por XAS podría indicar su localización en la superficie de la partícula de cobalto. Esta aparente contradicción puede entenderse considerando que, de acuerdo con el análisis de las imágenes TEM, el tamaño medio de partícula en el sistema Co/SBA-15 es de 15 nm, lo que con un modelo de partículas esféricas supone en torno a ~10⁵ átomos de cobalto por partícula,¹⁶ de las cuales solo un 10% se encontrarían en la superficie de la misma y, por tanto, serían detectables por XPS. Considerando, de acuerdo con los resultados de XPS expuestos previamente, que solo el 30% de estos átomos superficiales están formando la fase de carburo de cobalto, esto supone que únicamente el 3% del número total de átomos de cobalto en la partícula estarían en forma de carburo y, por tanto, podría esperarse que su contribución al espectro XAS sea despreciable.

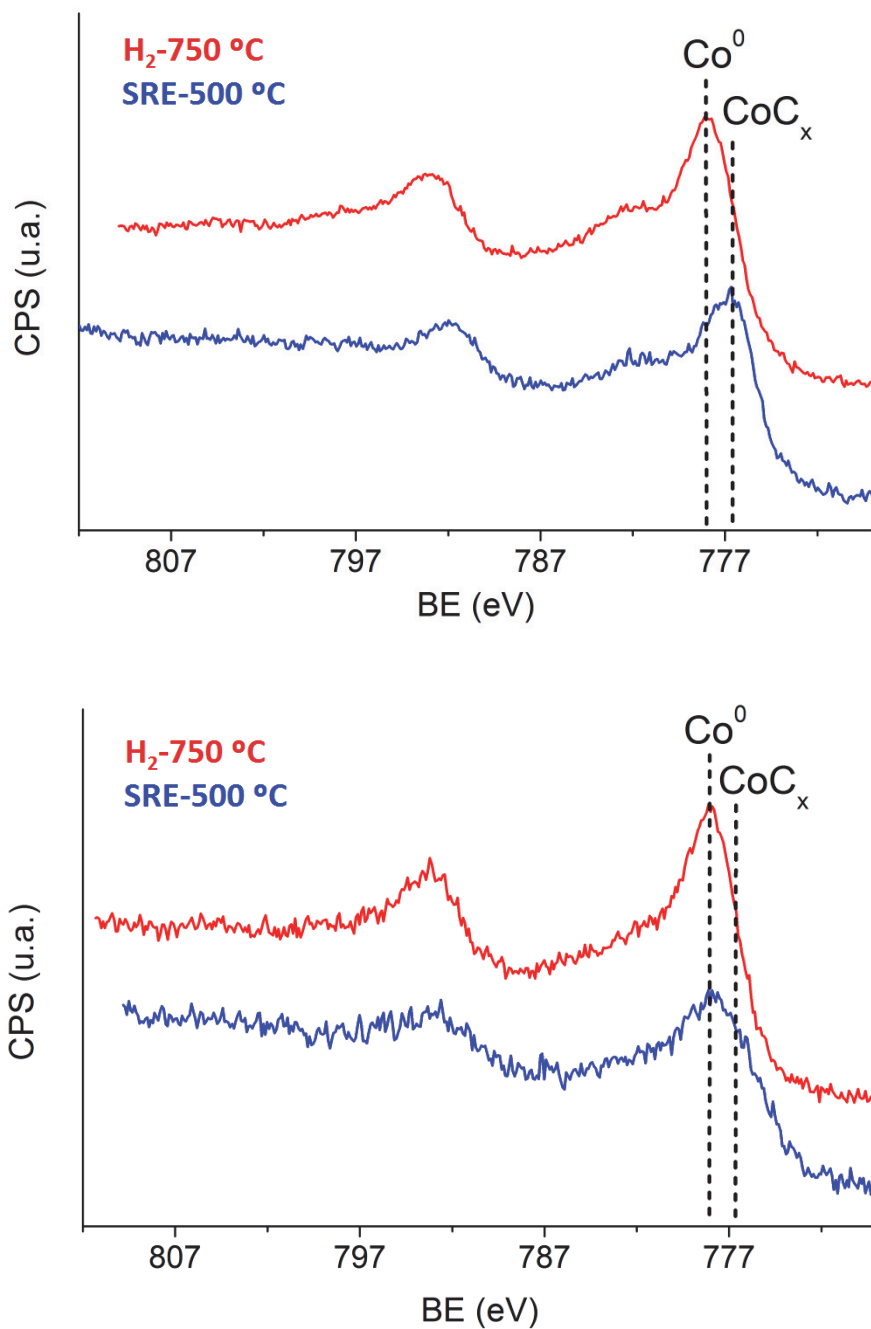


Figura 6.4 Espectros XPS en la región Co2p de los sistemas Co/SBA-15 (arriba) y Co/SiO₂ (abajo) tras los tratamientos de reducción a 750 °C y en las condiciones del SRE a 500 °C.

Un aspecto importante es considerar la viabilidad de la formación de carburo de cobalto a partir de cobalto metálico en las condiciones de la reacción de SRE, en las que además del etanol y agua sin reaccionar, el sistema catalítico se encuentra en presencia de una atmósfera rica en CO e H₂. Sin embargo, la fase de carburo de cobalto es metaestable, por lo que su descomposición a carbono y cobalto está favorecida termodinámicamente.¹⁷ Esto puede explicar en nuestro caso el que no se forme una fase de carburo másico, quedando restringido

a la zona más superficial de la partícula metálica de cobalto, en contacto directo con la mezcla de CO e H₂.

Otro punto crítico a examinar es el valor medido en energía de enlace para la fase de carburo de cobalto, más bajo que el típico de una fase de cobalto metálico. De acuerdo con estudios por DFT, la fase de carburo tiene un fuerte carácter metálico.¹⁷ Sin embargo, diferentes planos cristalinos de bajo índice de Miller pueden estar expuestos en el caso de partículas de pequeño tamaño, lo cual modificaría el carácter del enlace Co-C. Ese podría ser nuestro caso, lo que puede explicar la diferencia con otros autores, que asignan un valor equivalente en energía de enlace al carburo de cobalto y al cobalto metálico.^{15,18} Con el fin de confirmar la viabilidad de la fase de carburo de cobalto en estas condiciones, se ha llevado a cabo un experimento adicional por XPS *in situ* que implica su formación utilizando una metodología propuesta por otros autores, la cual consiste en el tratamiento del catalizador con CO puro a una temperatura de 220-400 °C.¹² En nuestro caso, realizamos el experimento sobre el catalizador Co/SBA-15 a 300 °C. Los espectros de la Figura 6.5 confirman un desplazamiento de -0,6 eV en el máximo de la señal de Co2p tras este tratamiento. También se observa el desplazamiento a menor energía de enlace en la señal de C1s.^{14,15} Ahora bien, teniendo en cuenta que en nuestro caso atribuimos la formación del carburo a la atmósfera rica en CO e H₂ generada por la reacción de SRE, en la Figura 6.5 se incluye igualmente el resultado de otro experimento, usando una mezcla CO:H₂:He (5:5:90%) a una temperatura de 500 °C. De nuevo se observa el desplazamiento de la señal de Co2p, demostrando por tanto la formación de la fase de carburo de cobalto en las condiciones de reacción del SRE.

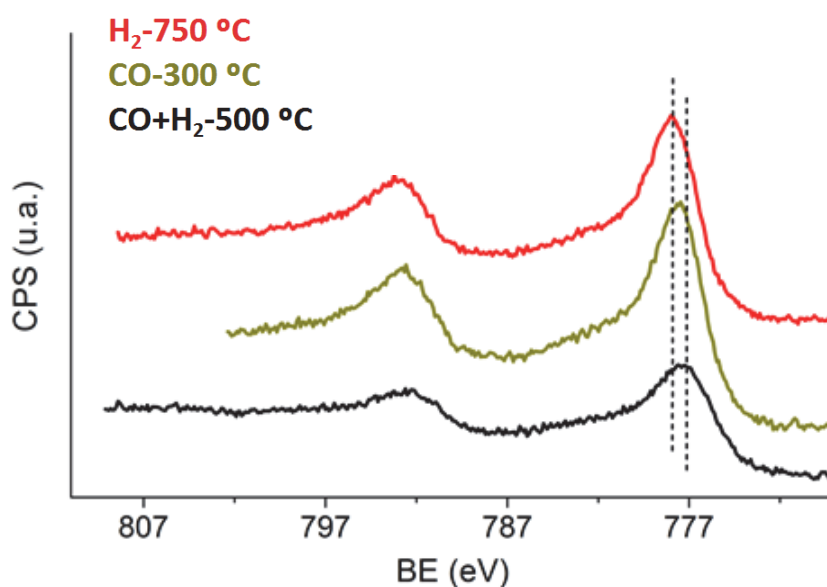


Figura 6.5 Espectros XPS en la región Co2p del sistemas Co/SBA-15 tras el tratamiento de reducción a 750 °C, y los consecutivos de carburización en CO a 300 °C y H₂/CO a 500 °C.

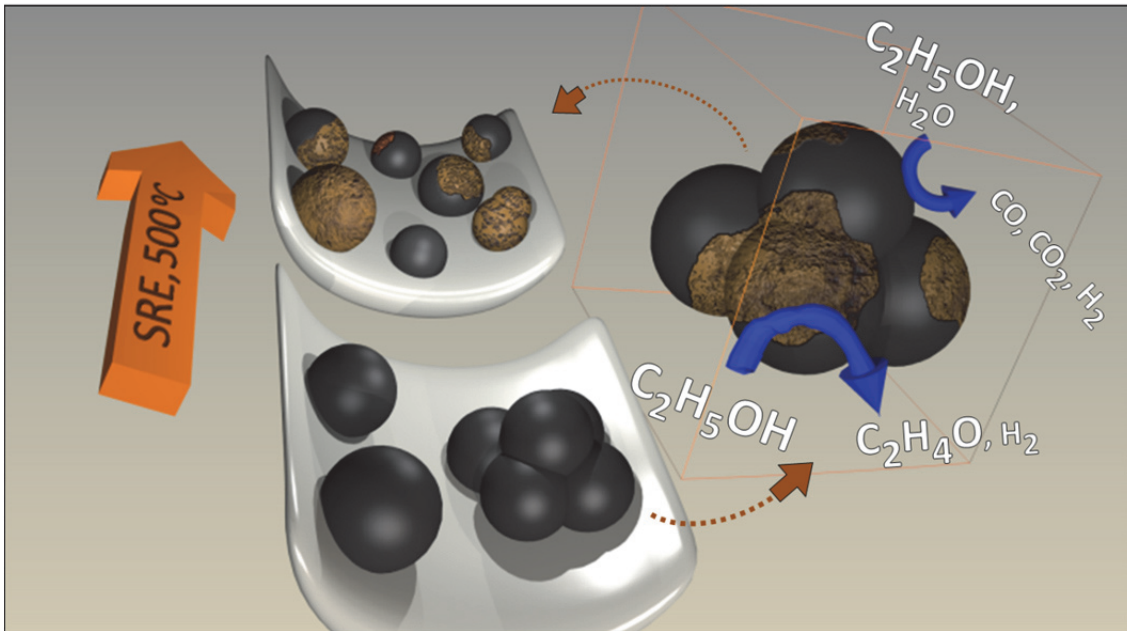
6.5 Conclusiones

En el presente capítulo hemos comprobado cómo, bajo las condiciones del reformado de etanol con vapor de agua (SRE), el cobalto metálico se transforma en una fase de carburo de cobalto superficial, obteniéndose esta en una proporción $\text{CoC}_x:\text{Co}^0$ en superficie de 30:70 en el sistema Co/SBA-15 y de 18:82 en el Co/SiO₂. Teniendo en cuenta la selectividad de productos en el test catalítico (Tabla 6.1) para cada uno de los sistemas estudiados, podemos concluir que la producción de CO y CO₂, productos de la reacción de SRE, está favorecida en sitios catalíticos de cobalto metálico, proporcionalmente más abundantes en el sistema Co/SiO₂. De igual forma, la mayor selectividad a acetaldehído obtenida en el catalizador Co/SBA-15 correlaciona con su mayor contenido en carburo de cobalto, por lo que atribuimos a esta fase CoC_x el sitio catalítico preferente para la deshidrogenación de etanol a acetaldehído. Esta interpretación tiene aún más sentido teniendo en cuenta la ya conocida actividad en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de los carburos de metales de transición,¹⁹ así como de los compuestos organometálicos en catálisis homogénea.²⁰

6.6 Referencias bibliográficas

- ¹ Nagaoka, K., K. Takanabe y K. Aika, *Influence of the Phase Composition of Titania on Catalytic Behavior of Co/TiO₂ for the Dry Reforming of Methane*. Chemical Communications, 2002, (9): 1006-1007.
- ² Ruckenstein, E. y H. Y. Wang, *Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/Gamma-Al₂O₃ Catalysts*. Journal of Catalysis, 2002, **205**(2): 289-293.
- ³ Bayram, B., I. I. Soykal, et al., *Ethanol Steam Reforming over Co-Based Catalysts: Investigation of Cobalt Coordination Environment under Reaction Conditions*. Journal of Catalysis, 2011, **284**(1): 77-89.
- ⁴ Martono, E. y J. M. Vohs, *Active Sites for the Reaction of Ethanol to Acetaldehyde on Co/YSZ(100) Model Steam Reforming Catalysts*. ACS Catalysis, 2011, **1**(10): 1414-1420.
- ⁵ Espinal, R., E. Taboada, et al., *Ethanol Steam Reforming over Hydrotalcite-Derived Co Catalysts Doped with Pt and Rh*. Topics in Catalysis, 2013, **56**(18-20): 1660-1671.
- ⁶ Llorca, J., P. R. de la Piscina, J. A., et al., *Transformation of Co₃O₄ during Ethanol Steam Reforming. Activation Process for Hydrogen Production*. Chemistry of Materials, 2004, **16**(18): 3573-3578.
- ⁷ Vizcaino, A. J., A. Carrero y J. A. Calles, *Comparison of Ethanol Steam Reforming Using Co and Ni Catalysts Supported on SBA-15 Modified by Ca and Mg*. Fuel Processing Technology, 2016, **146**: 99-109.
- ⁸ Kim, J. S., I. Park, et al., *Amorphous Cobalt Phyllosilicate with Layered Crystalline Motifs as Water Oxidation Catalyst*. Advanced Materials, 2017, **29**(21): 7.
- ⁹ Arcon, I., N. N. Tusar, et al., *XAS Studies on Incorporation of Mn and Co into Silicalite-1*. Physica Scripta, 2005, **T115**: 810-812.
- ¹⁰ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, et al., *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ¹¹ Khodakov, A. Y., W. Chu y P. Fongarland, *Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels*. Chemical Reviews, 2007, **107**(5): 1692-1744.
- ¹² Pei, Y. P., Y. J. Ding, et al., *Temperature-Programmed Desorption and Surface Reaction Studies of CO on Co₂C*. Chinese Journal of Catalysis, 2013, **34**(8): 1570-1575.
- ¹³ Llorca, J., N. Homs, et al., *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*. Journal of Catalysis, 2002, **209**(2): 306-317.
- ¹⁴ Ye, D. X., S. Pimanpang, et al., *Low Temperature Chemical Vapor Deposition of Co Thin Films from Co₂(CO)₈*. Thin Solid Films, 2005, **485**(1-2): 95-100.
- ¹⁵ Muller, U., C. V. Falub, G., et al., *Diamond-Like Carbon Coatings on a CoCrMo Implant Alloy: a Detailed XPS Analysis of the Chemical States at the Interface*. Acta Materialia, 2011, **59**(3): 1150-1161.
- ¹⁶ de Graaf, J., A. J. van Dillen, et al., *Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling*. Journal of Catalysis, 2001, **203**(2): 307-321.
- ¹⁷ Zhao, Y. H., H. Y. Su, et al., *Structural and Electronic Properties of Cobalt Carbide Co₂C and Its Surface Stability: Density Functional Theory Study*. Surface Science, 2012, **606**(5-6): 598-604.
- ¹⁸ Varga, E., Z. Ferencz, A. et al., *Oxidation States of Active Catalytic Centers in Ethanol Steam Reforming Reaction on Ceria Based Rh Promoted Co Catalysts: an XPS Study*. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2015, **397**: 127-133.
- ¹⁹ Oyama, S. T., *Preparation and Catalytic Properties of Transition-Metal Carbides and Nitrides*. Catalysis Today, 1992, **15**(2): 179-200.

²⁰ Moselage, M., J. Li y L. Ackermann, *Cobalt-Catalyzed C-H Activation*. ACS Catalysis, 2016, **6**(2): 498-525.



Molecular Catalysis, *enviado* (Anexo V)

Capítulo 7. Estudio de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE) mediante el uso de catalizadores bimetálicos Ni-Co/SBA-15

- 7.1 Introducción
- 7.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados/reducidos
- 7.3 Estudio de la actividad catalítica
- 7.4 Caracterización de los sistemas tras reacción
- 7.5 Caracterización *in situ* de la fase de carburo de cobalto por XPS, XAS y TPR
- 7.6 Conclusiones
- 7.7 Referencias bibliográficas

7.1 Introducción

En las últimas décadas, los sistemas de níquel y cobalto han recibido mucho interés debido a su altas prestaciones en diversos procesos catalíticos, especialmente en aquellos relacionados con la obtención de combustibles o la producción de hidrógeno.^{1,2} De estos procesos, el más competitivo actualmente en la producción de hidrógeno es el reformado de metano con vapor de agua (SRM). Sin embargo, el uso de un recurso fósil como el metano, tiene un impacto muy importante en el cambio climático, a lo que se une su limitada disponibilidad. Una alternativa al metano es el etanol, cuya disponibilidad, facilidad de transporte y seguridad en el almacenaje lo hacen muy atractivo. A esto hay que sumarle su carácter de fuente renovable cuando es obtenido a partir de biomasa (bio-etanol), preferentemente de lignocelulosa. Por otro lado, el reformado de etanol con vapor de agua [ec. 1.11] genera hidrógeno libre de CO, por lo que su aplicación en las PEMFC (vid. Capítulo 1, apartado 1.1.1) podría ser directa.

Generalmente, los estudios catalíticos sobre esta reacción se centran en dilucidar los factores que favorecen la selectividad a productos tanto primarios (H_2 , CO_2) como secundarios (C, CO, C_2H_4O , CH_4 , C_2H_4 , etc.), como son la composición de la fase metálica o el rol del soporte en el mecanismo de reacción.^{3,4,5,6} En este sentido, el uso de metales nobles (Pt, Rh, Ru o Pd) proporciona muy buenos resultados tanto en conversión como en selectividad a hidrógeno, limitando además la formación de depósitos carbonosos, una de las principales causas de desactivación del catalizador. Sin embargo, su elevado coste y baja disponibilidad favorece el uso de sistemas alternativos, entre los que destacan el níquel y el cobalto, con unas prestaciones bastante elevadas, aunque menoscabadas en muchos casos por la formación de coque.^{4,7,8} Entre las estrategias para suprimir la formación de coque se encuentran la introducción de oxidantes en el flujo de alimentación al reactor, el aumento en la relación $H_2O:EtOH$, o el uso de diferentes tipos de soportes.^{3,9} También es recurrente el uso de sistemas bimetálicos buscando un efecto sinérgico tanto en la reducción de la cantidad de coque formado como en la dispersión y estabilidad físico-química de la fase metálica. Uno de los más estudiados es el sistema bimetálico de Ni-Co, usado frecuentemente tanto en el reformado de etanol como en reacciones análogas con metano o glicerina.^{10,11,12}

Como vimos en el capítulo anterior, conocer el estado físico-químico del catalizador durante el proceso catalítico es crucial para poder entender su comportamiento en el mismo. En el presente trabajo se pretende arrojar algo más de luz en este sentido añadiendo un segundo metal al sistema, en este caso níquel, formando un sistema bimetálico Ni-Co. De este modo, se han preparado una serie de cinco catalizadores con una carga metálica total del 10%, mediante el método de deposición-precipitación, sobre un soporte de sílice mesoporosa SBA-15. Para identificar los sistemas catalíticos hemos usado la siguiente nomenclatura: (xNi-(10-x)Co)/SBA-15, con valores de x=0, 2, 5, 8 y 10).

7.2 Caracterización físico-química de los sistemas calcinados/reducidos

Cada uno de los sistemas ha sido caracterizado por las técnicas de fisisorción de N₂ (BET, BJH), TEM, XRD, TPR y XPS. De forma particular, los sistemas monometálicos fueron estudiados también por XAS, excluyendo al resto debido a las limitaciones de *beamtime* disponible en los sincrotrones. De manera resumida, la Tabla 7.1 muestra diversos parámetros obtenidos mediante diferentes técnicas. Se puede observar cómo en todos los casos se produce una disminución de la superficie específica BET desde los 738 m²·g⁻¹, encontrados para el soporte de SBA-15 original, hasta valores en torno a 250-280 m²·g⁻¹ tras el tratamiento con urea empleado para la deposición de la fase metálica. Esta disminución de área superficial va acompañada de un aumento en el tamaño medio de poro desde 6,7 a 9-12 nm. Como ya se mencionó en capítulos anteriores, el método de deposición-precipitación generó en todos los casos una fase de hidróxido silicato en las muestras calcinadas, identificada por XRD con picos a 35 y 61° (Figura 7.1 izda.), que puede visualizarse por microscopía como una serie de estructuras fibrosas dispersas por todo el soporte de sílice mesoporosa, como muestra la Figura 7.2. Además, se puede observar la formación de una fase bimetalica en los sistemas Ni-Co con un único pico de difracción en torno a 61°, cuyo valor exacto varía alrededor de 0,5° entre los sistemas monometálicos, hacia un valores intermedios según la relación Ni/Co, siendo bastante más evidente en el sistema 5Ni-5Co/SBA-15.

	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	Tamaño medio de poro _{BJH} (nm) ^a	Ni/Co _{sup.} por XPS (% _{at})	Tamaño medio de cristalito de MO/M [calc/red](nm) ^b	Tamaño medio de partícula metálica [red/SRE](nm) ^c
SBA-15	738	6,7	-	-	-
SBA-15 tratado con urea	249	9,1	-	-	-
10Ni/SBA-15	283	10,3	11,3/0,0	5,4/4,1	4,3/4,2
8Ni-2Co/SBA-15	272	11,1	7,8/2,6	7,6/4,1	4,4/4,0
5Ni-5Co/SBA-15	261	12,0	4,2/3,1	7,0/4,5	5,9/8,6
2Ni-8Co/SBA-15	269	10,3	1,9/7,1	6,5/8,2	8,6/7,0
10Co/SBA-15	280	9,8	0,0/7,1	5,1/13,2	14,4/9,6

Tabla 7.1 Área superficial específica y tamaño medio de poro obtenido a partir de las isotermas de adsorción de N₂, relación atómica Ni/Co calculada por XPS, tamaño promedio de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer y tamaño promedio de partícula determinado por TEM, para los diferentes sistemas catalíticos. ^aCalculado por el método BJH. ^bCalculado a través de la fórmula de Scherrer. ^cEstimado a partir de una muestra de 150 partículas.

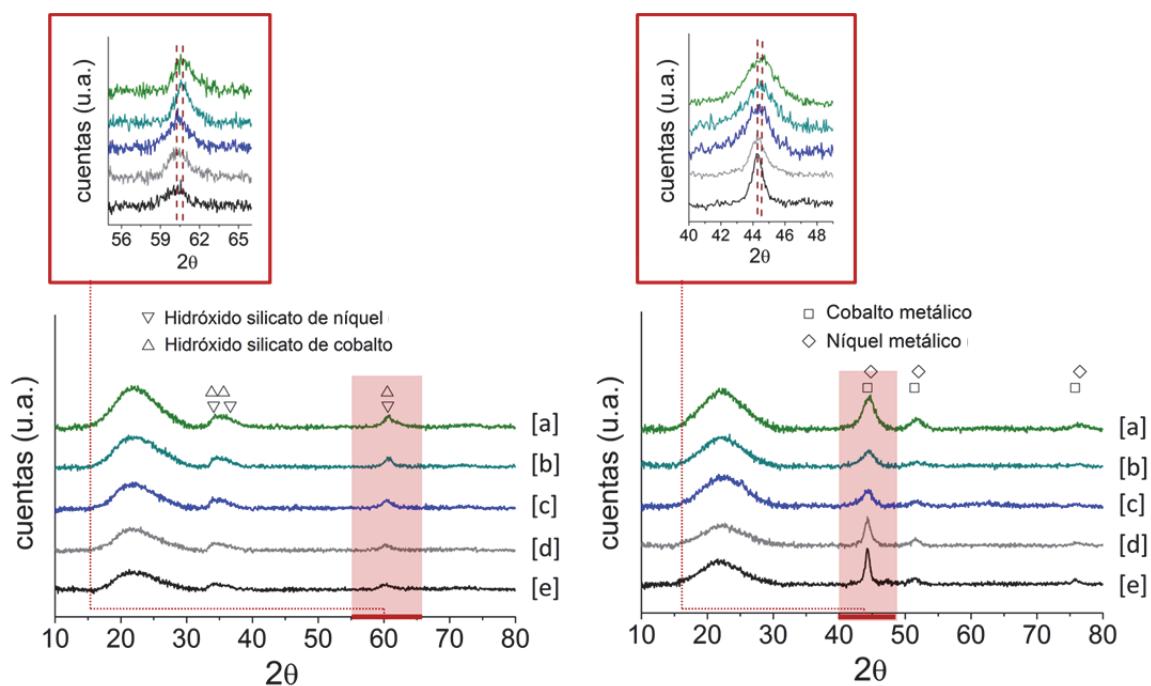


Figura 7.1 Diagrama de difracción de rayos-X para los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras el tratamiento de calcinación (izda.) y de reducción en hidrógeno a 750 °C (dcha.).

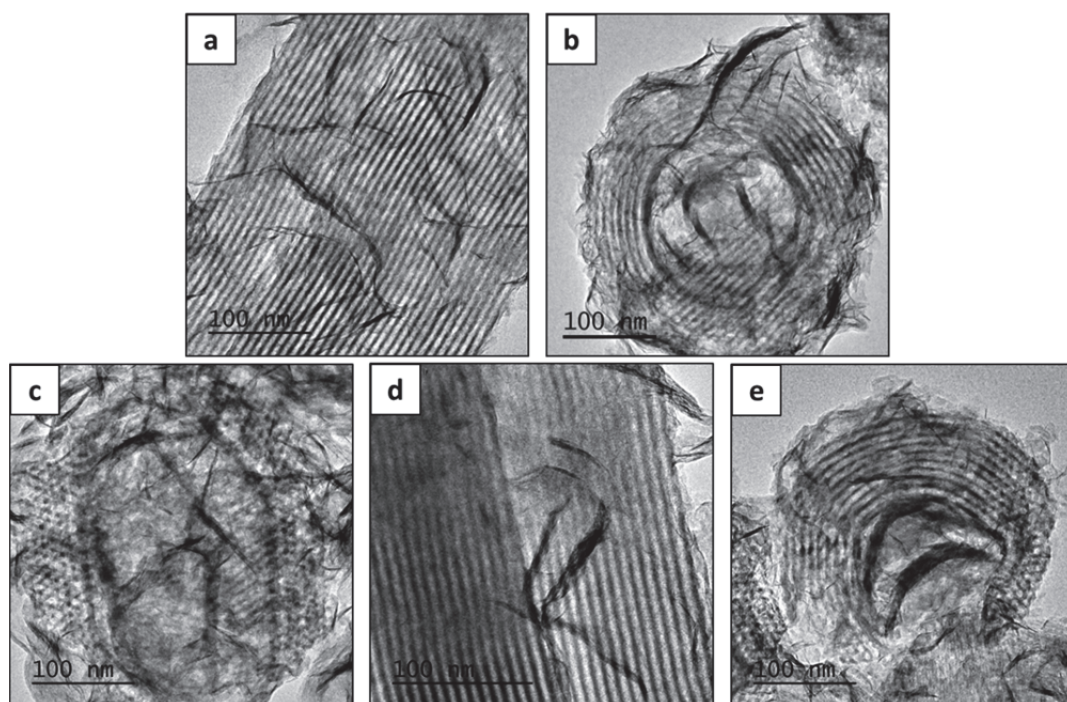


Figura 7.2 Imágenes TEM de los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras el tratamiento de calcinación.

En cuanto al perfil de reducción a temperatura programada (Figura 7.3), el sistema 10Ni/SBA-15 presenta un pico muy ancho centrado a 680 °C, propio del proceso de reducción de la fase de hidróxido silicato, además de una pequeña contribución en torno a 420 °C, atribuible a una pequeña cantidad de NiO superficial. En el sistema 10Co/SBA-15, el pico de reducción del filossilicato se desplaza a mayor temperatura, centrándose a 750 °C, acompañado de hombro aproximadamente a 850 °C. Los sistemas bimetalicos presentan temperaturas de reducción intermedias del pico principal, con el máximo desplazado a menor temperatura a medida que aumenta el contenido en níquel, lo que de nuevo sugiere la formación de fases bimetalicas.

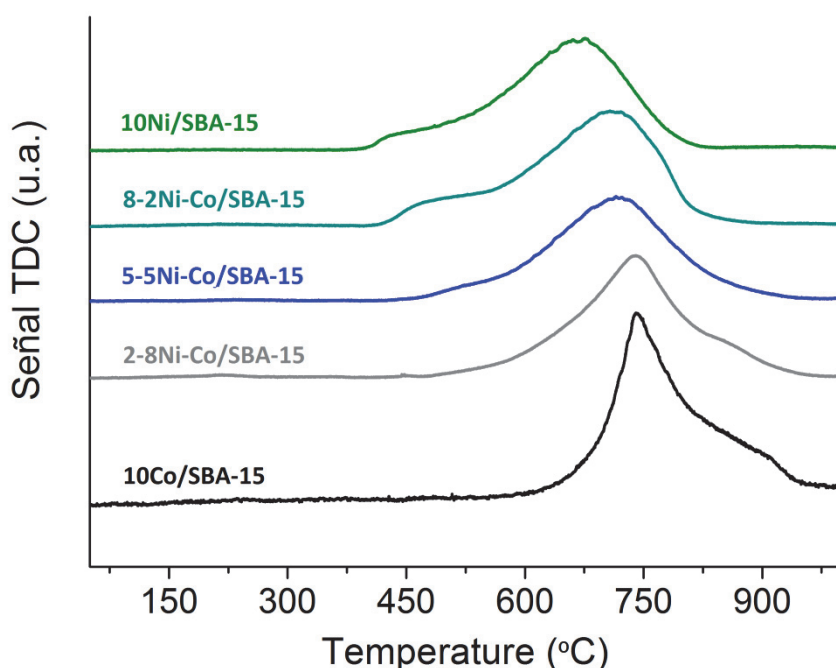


Figura 7.3 Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) de los diferentes sistemas calcinados Ni-Co/SBA-15.

Tras un tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C se produce la reducción total de los sistemas catalíticos estudiados, lo que en los diagramas de difracción de rayos-X (Figura 7.1 dcha.) queda evidenciado por la aparición de picos de difracción a 44,5 y 52°, característicos de níquel y/o cobalto metálico, desapareciendo totalmente los picos correspondientes al hidróxido silicato. De la misma manera que en los sistemas calcinados, se observa un desplazamiento a mayor valor de 2θ , bastante evidente en el pico en torno a 52°, a medida que aumenta el contenido en níquel del catalizador, lo que de nuevo sugiere la formación de fases bimetalicas. La Figura 7.4 muestra las imágenes TEM de los diferentes sistemas reducidos, en las que se puede observar una tendencia de aumento progresivo en el tamaño de partícula a medida que aumenta el contenido en cobalto, desde partículas de tamaño homogéneo en torno a 4-6 nm en el sistema Ni/SBA-15, hasta un valor medio de 14,4 nm en la muestra Co/SBA-15, lo que además va acompañado de un aumento importante en la

heterogeneidad de los tamaños de partícula metálica obtenidos (ver histogramas de la Figura 7.5). Esta diferencia de comportamiento parece sugerir la existencia de una mayor interacción del níquel con el soporte de SBA-15, lo que favorece su dispersión evitando fenómenos de coalescencia, incluso en los sistemas bimetálicos Ni-Co.

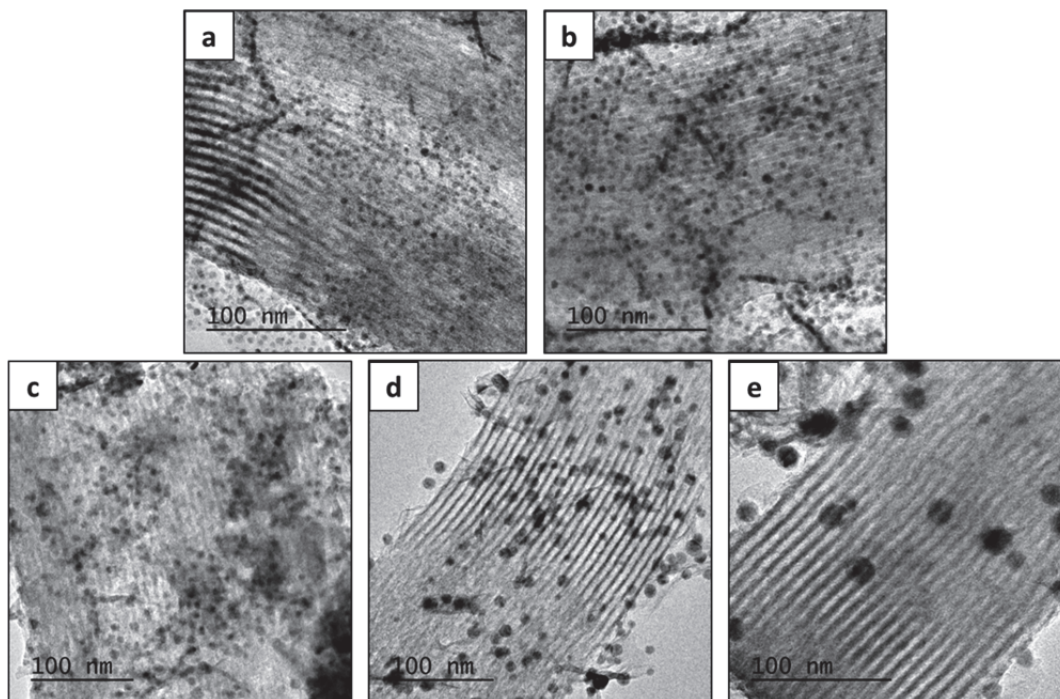


Figura 7.4 Imágenes TEM de los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras el tratamiento de reducción a 750 °C.

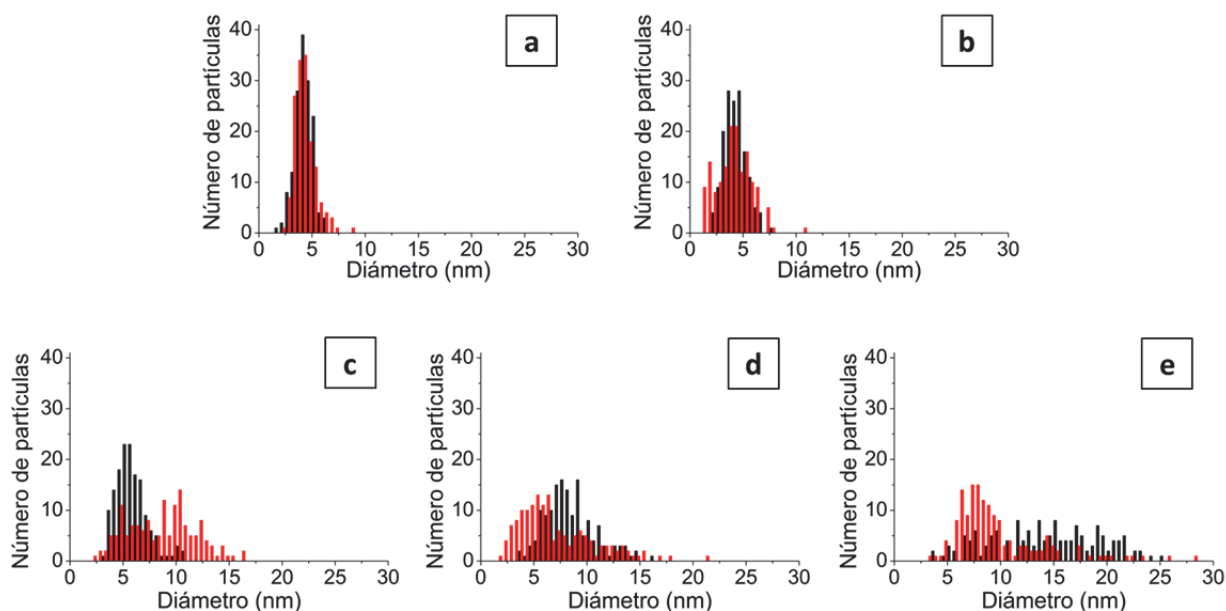


Figura 7.5 Histogramas de la distribución de tamaño de partícula (TEM) para los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras el tratamiento de reducción (barras negras) y el consecutivo test catalítico (barras rojas).

Con el fin de determinar de una manera más precisa estas diferencias en la dispersión de las fases metálicas, se han realizado una serie de experimentos mediante XPS que se describen a continuación. Así, en los espectros de los sistemas calcinados (Figura 7.6 izda.), se observa en todos los casos la presencia de especies Ni^{2+} y/o Co^{2+} , con máximos en las señales de $\text{Ni}2p_{3/2}$ y $\text{Co}2p_{3/2}$ en torno a 856,7 y 782,3 eV, respectivamente, característicos de una fase de hidróxido silicato.^{13,14,15}

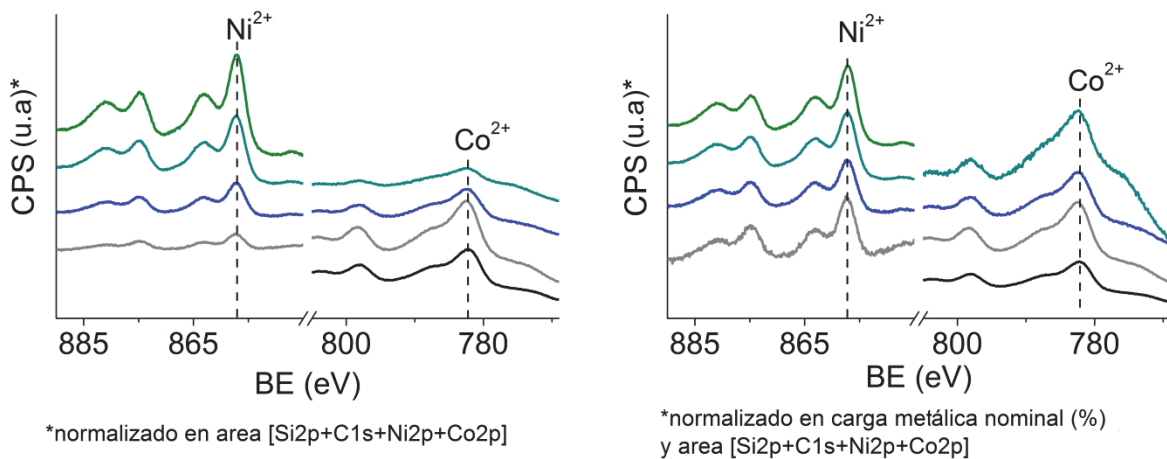


Figura 7.6 Espectros XPS de los sistemas calcinados Ni-Co/SBA-15 normalizados en área (izda.), y los mismos normalizados también en carga metálica nominal (dcha.).

Con el fin de apreciar más claramente las diferencias de dispersión de los distintos sistemas en función del diferente contenido en níquel y cobalto, en la Figura 8.6 (dcha.) se han incluido los espectros normalizados en intensidad con respecto a la carga nominal de fase metálica. Se puede apreciar cómo mientras en la señal de $\text{Ni}2p$ no se produce una variación significativa en intensidad, la señal de $\text{Co}2p$ sigue una tendencia clara de aumento en intensidad conforme aumenta el contenido en níquel, lo que puede interpretarse como una mayor dispersión metálica en los sistemas bimetalicos, favorecida por la presencia de cantidades crecientes de níquel. En la Tabla 7.2 se cuantifican estos resultados en valores de composición atómica en superficie a partir de estos espectros de XPS, tanto de los sistemas calcinados como de los sistemas reducidos *in situ* en hidrógeno a 750 °C. Si atendemos al valor en porcentaje atómico normalizado a la carga nominal, el sistema calcinado con mayor contenido en níquel dentro de los bimetalicos, 8Ni-2Co/SBA-15, es el que mayor dispersión en cobalto presenta, siendo aproximadamente el doble del que presenta el sistema monometálico. Por otro lado, se observa en general cómo los datos concuerdan con los de distribución de tamaño de partícula observados por TEM tras el tratamiento de reducción en hidrógeno (Figura 7.5), lo que indicaría que la dispersión de la fase de hidróxido silicato determina el tamaño de las partículas metálicas tras este proceso. Paralelamente, es también interesante observar cómo tras el tratamiento de reducción (Figura 7.7) se produce una disminución progresiva, aunque ligera, en la dispersión del níquel conforme aumenta el contenido en cobalto, mientras que en cobalto se produce un aumento importante con un mayor contenido en níquel, efecto especialmente importante en el sistema 8Ni-2Co/SBA-15,

con un valor tres veces superior respecto al sistema monometálico (0,31 frente a 0,09, respectivamente). Estos resultados ponen de nuevo de manifiesto la importancia de la dispersión de la fase de hidróxido silicato inicial en el estado final de los sistemas catalíticos reducidos.

	Sistemas calcinados		Sistemas reducidos	
	% _{at} Ni (% _{at} /N% _{nom}) [*]	% _{at} Co (% _{at} /N% _{nom}) [*]	% _{at} Ni (% _{at} /N% _{nom}) [*]	% _{at} Co (% _{at} /N% _{nom}) [*]
10Ni/SBA-15	10,89 (1,09)	-	2,5 (0,25)	-
8Ni-2Co/SBA-15	7,88 (0,99)	2,18 (1,09)	2,2 (0,28)	0,61 (0,31)
5Ni-5Co/SBA-15	4,17 (0,83)	3,80 (0,76)	0,73 (0,15)	0,75 (0,15)
2Ni-8Co/SBA-15	1,83 (0,91)	7,14 (0,89)	0,33 (0,17)	0,59 (0,07)
10Co/SBA-15	-	4,78 (0,48)	-	0,9 (0,09)

Tabla 7.2 Porcentaje atómico de Ni y Co determinado por XPS. (*Porcentaje atómico normalizado a carga nominal).

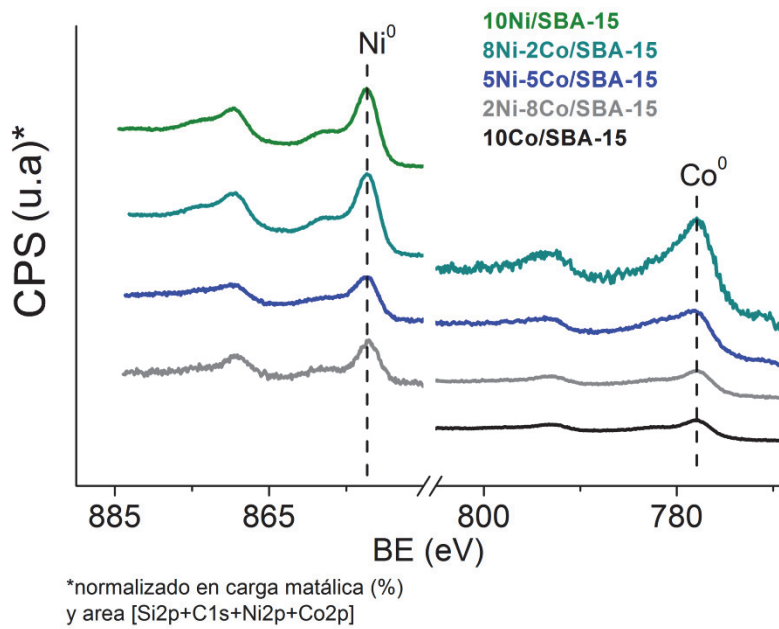


Figura 7.7 Espectros XPS de los sistemas Ni-Co/SBA-15 reducidos en hidrógeno a 750 °C normalizados en área y carga metálica nominal.

7.3 Estudio de actividad catalítica

Los diferentes sistemas catalíticos fueron estudiados en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE) a 500 °C durante 12 horas, usando un flujo de 0,02 mL·min⁻¹ de una mezcla de H₂O/EtOH de relación molar de 3,7. En la Tabla 7.3 se incluyen los datos tanto de conversión de etanol como de selectividad a los diferentes productos de reacción tras 12 horas en condiciones de reacción.

	Conv. (%)	Selectividad (%)					
		H ₂	CO ₂	H ₂ /CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ CHO
10Ni/SBA-15	69,3	59,4	59,5	1,00	19,6	13,8	3,8
8Ni-2Co/SBA-15	85,6	62,4	60,3	1,03	18,3	21,0	0,1
5Ni-5Co/SBA-15	68,0	62,2	60,9	1,02	19,1	14,0	4,4
2Ni-8Co/SBA-15	59,3	70,1	62,6	1,12	14,2	14,9	8,5
10Co/SBA-15	88,6	55,1	38,9	1,42	14,1	3,7	43,5

Tabla 7.3 Actividad catalítica en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua tras 12 horas en condiciones de reacción.

En todos los casos, tras un periodo inicial de desactivación de 1-3 horas, la actividad se mantuvo relativamente estable hasta el fin del experimento, con una conversión de etanol en el rango de 60-90%. Entre los tres sistemas con mayor contenido en níquel, el comportamiento es similar en selectividad a los productos del reformado, con valores de H₂/CO₂ muy próximos a 1. Sin embargo, el sistema 8Ni-2Co/SBA-15 presenta una conversión notablemente más alta, del 86%, lo que parece ser a causa de una mayor selectividad a metano (del 21%, frente al 14% en los sistemas 10Ni/SBA-15 y 5Ni-5Co/SBA-15), además de la supresión en la formación de acetaldehído. Como discutimos previamente, este catalizador presenta la mayor dispersión de cobalto, lo que podría favorecer la formación de clústeres bimetalicos de Ni₄Co₁, acorde a la relación nominal de ambos metales en el catalizador (Ni/Co=4). Por último, los sistemas 2Ni-8Co/SBA-15 y Co/SBA-15 presentan un comportamiento diferente, con una disminución en la selectividad a los productos del reformado reflejada en la relación H₂/CO₂ (de 1,12 y 1,42, respectivamente), relacionada directamente con un aumento en la formación de acetaldehído, con selectividades que alcanzarían valores del 8,5 y 43,5%, respectivamente, proveniente de la reacción de deshidrogenación de etanol (C₂H₅OH → C₂H₄O + H₂). Este comportamiento particular, especialmente en el sistema Co/SBA-15, ha sido descrito también por diferentes autores sobre catalizadores monometálicos de cobalto, con valores de selectividad a acetaldehído próximos al 50%.^{16,17,18}

7.4 Caracterización de los sistemas tras reacción

Para entender estos comportamientos tan diferenciados en la reacción de SRE, se ha llevado a cabo la caracterización de los sistemas una vez finalizado el test catalítico. La Figura 7.8 incluye las imágenes TEM de los sistemas sometidos a condiciones de reacción durante 12 horas.

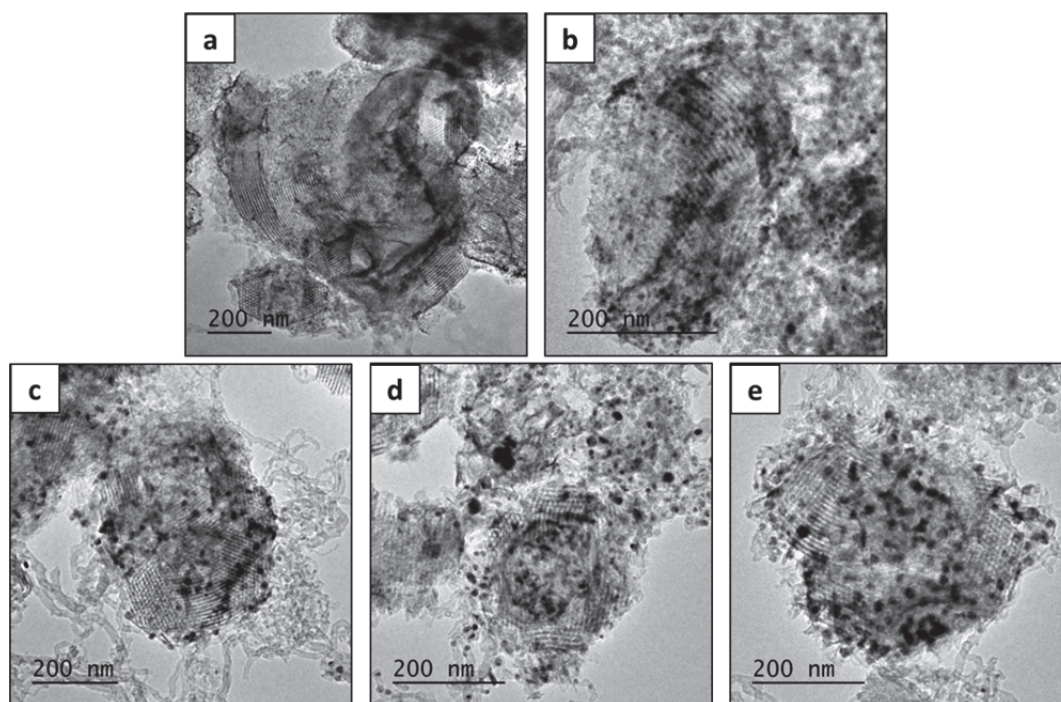


Figura 7.8 Imágenes TEM de los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras la reacción de SRE a 500 °C durante 12 horas.

El análisis de la distribución de tamaños, incluido en la Figura 7.5, muestra cómo los dos sistemas con mayor contenido en níquel, 10Ni/SBA-15 y 8Ni-2Co/SBA-15, mantienen una distribución muy similar a la del sistema reducido previo al test catalítico. En cambio, los sistemas con mayor porcentaje en cobalto, 10Co/SBA-15 y 2Ni-8Co/SBA-15, presentan un comportamiento sorprendente, ya que se produce una disminución en el tamaño de partícula metálica, mucho más evidente en el caso del sistema monometálico de cobalto. Así, mientras las partículas metálicas en el sistema de Co/SBA-15 pasan de un tamaño medio de 14,4 a 9,6 nm tras reacción, en el sistema 2Ni-8Co/SBA-15 disminuye desde 8,6 a 7,0 nm. Esta redistribución de la fase metálica podría estar relacionada con la rotura de las partículas metálicas producida por la formación de carburo de cobalto, como vimos en el capítulo anterior, ya que se trata de una fase metaestable en las condiciones de reacción, por lo que los procesos simultáneos de formación y descomposición podrían dar lugar a la fractura de las partículas metálicas y la posterior redistribución en la superficie del soporte. Este fenómeno parece además estar relacionado con la mayor selectividad a acetaldehído encontrada en estos dos sistemas, 10Co/SBA-15 y 2Ni-8Co/SBA-15. De esta manera, un estudio por XPS *in situ*

de los sistemas reducidos y tras la reacción de SRE nos debería mostrar, como ya vimos en el capítulo anterior, la presencia de esta fase de carburo en los sistemas enriquecidos en cobalto, como efectivamente podemos observar en la Figura 7.9.

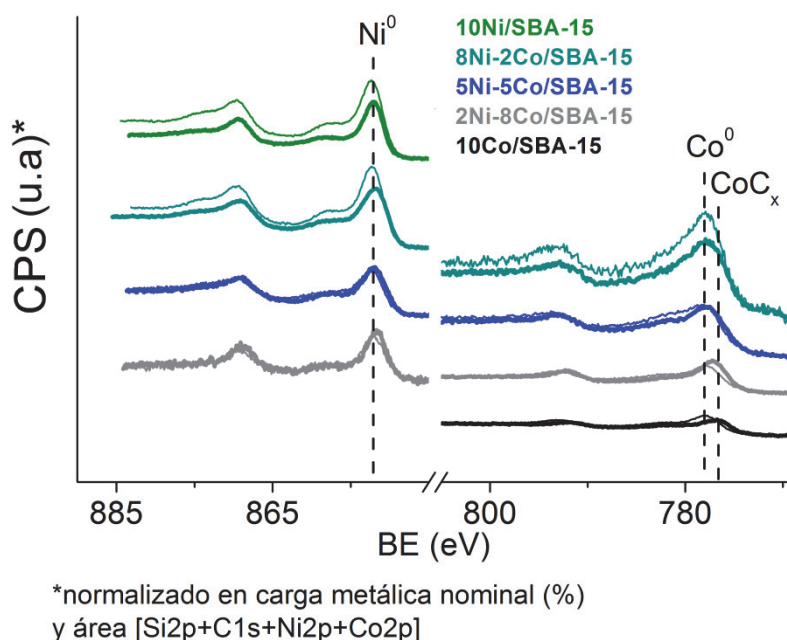


Figura 7.9 Espectros XPS de los sistemas Ni-Co/SBA-15 reducidos en hidrógeno a 750 °C (línea fina) y tras someterlos a las condiciones del SRE (línea gruesa), normalizados en área y carga metálica nominal.

Así, mientras en la región del Ni2p no se producen cambios significativos, salvo una pequeña disminución de intensidad en los sistemas con mayor contenido en níquel que podría deberse a la formación de coque sobre las partículas metálicas (observado a través de la señal de C1s), en el sistema 2Ni-8Co/SBA-15 se observa un pequeño aumento en la intensidad de la señal de Ni2p, lo cual estaría de acuerdo con el fenómeno de redispersión de la fase metálica observado previamente por TEM (Figura 7.8). Por el contrario, en la señal de Co2p se observan cambios significativos con respecto a los sistemas reducidos, en particular en los sistemas 10Co/SBA-15 y 2Ni-8Co/SBA-15, con un claro desplazamiento del máximo hacia menor energía de enlace, siendo especialmente importante, desde 778,0 a 776,6 eV, en el sistema monometálico. Como ya se describió en el capítulo anterior, este desplazamiento se atribuye a la formación de carburo de cobalto en las condiciones de SRE. De hecho, la deconvolución del pico muestra la presencia tanto de la fase de carburo como de cobalto metálico. Un análisis de la envolvente muestra una relación $\text{CoC}_x:\text{Co}^0$ de 30:70 en el sistema 10Co/SBA-15 y de 21:79 en el 2Ni-8Co/SBA-15, lo que parece podría estar vinculado a la diferencia en selectividad a acetaldehído (Tabla 7.3). Sin embargo, las diferencias en selectividad (43,5 y 8,5%) y en la relación $\text{CoC}_x:\text{Co}^0$ no son directamente proporcionales. Esto se puede explicar teniendo en cuenta el comportamiento del sistema 5Ni-5Co/SBA-15, donde igualmente se detecta la presencia de un 10% de fase de carburo de cobalto, que sin embargo presenta una selectividad

a acetaldehído muy similar a la del sistema 10Ni/SBA-15 (~4%). Esto indica que el proceso de formación de acetaldehído a partir de etanol requiere la presencia de una cantidad mínima de carburo de cobalto, lo cual podría estar relacionado con el hecho de que la adsorción de etanol en la superficie del cobalto, primera etapa tanto en la reacción de reformado como de deshidrogenación de etanol, es una reacción sensible a la estructura.⁹ Por tanto, se necesita la asociación de un número específico de átomos (ensamble) para constituir un sitio activo en la adsorción de etanol, tanto en el carburo como en el cobalto metálico.

7.5 Caracterización *in situ* de la fase de carburo de cobalto por XPS, XAS y TPR

Llegados a este punto, sería interesante caracterizar el estado de la fase de carburo durante la reacción de SRE. De esta forma, se realizaron una serie de experimentos de TPR siguiendo una secuencia similar a la realizada durante el test catalítico:

- 1º Reducción en hidrógeno a 750 °C durante una hora, con una rampa de 10 °C·min⁻¹ (TPR 1).
- 2º SRE a 500 °C durante 30 minutos.
- 3º Tratamiento del catalizador con hidrógeno desde temperatura ambiente a 800 °C con una rampa de 10 °C·min⁻¹ (TPR 2).

Las señales del TCD obtenidas durante los TPR 1 y TPR 2 se han representado en la Figura 7.10 de forma superpuesta.

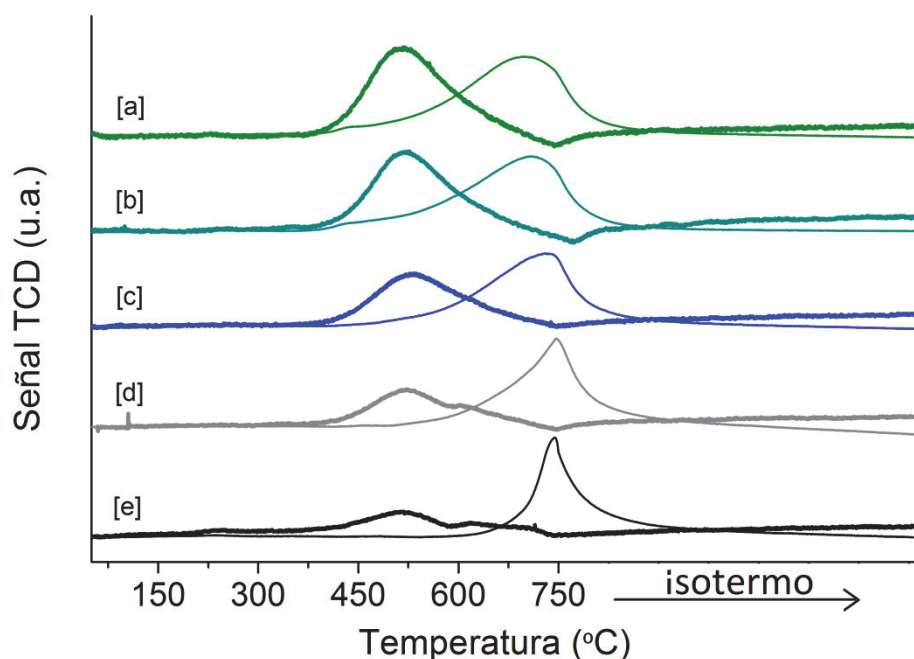


Figura 7.10 Perfiles de TPR de los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), tras el paso 1º (línea fina) y el paso 3º (línea gruesa).

Como cabía esperar, los perfiles de TPR en el TPR 1 (línea fina) son muy parecidos a los de la Figura 7.3 hasta el valor máximo de temperatura de 750 °C. Por su parte, el perfil de los TPR 2 (línea gruesa) muestran en general dos contribuciones diferentes: un primer centrado en torno a 520 °C, acompañado de un hombro amplio que se extiende hasta los 600 °C. En el caso de los dos catalizadores con mayor contenido en cobalto esto viene acompañado por la presencia de un hombro a unos 620 °C. También aparece en todos los casos un pico negativo centrado a 750 °C, que podría corresponder a la desorción de hidrógeno desde la fase metálica del catalizador. El proceso de reducción a baja temperatura (pico centrado aproximadamente

a 520 °C) podría atribuirse en primera instancia a la reducción de la fase metálica, oxidada previamente durante la reacción de SRE (paso 2º). Sin embargo, esta posibilidad se puede descartar considerando los resultados obtenidos mediante XAS de los catalizadores monometálicos sometidos a las condiciones del SRE (Figura 7.11), que muestran cómo el estado químico de ambos metales se mantiene invariable y completamente reducido tras la reacción de SRE a 500 °C.

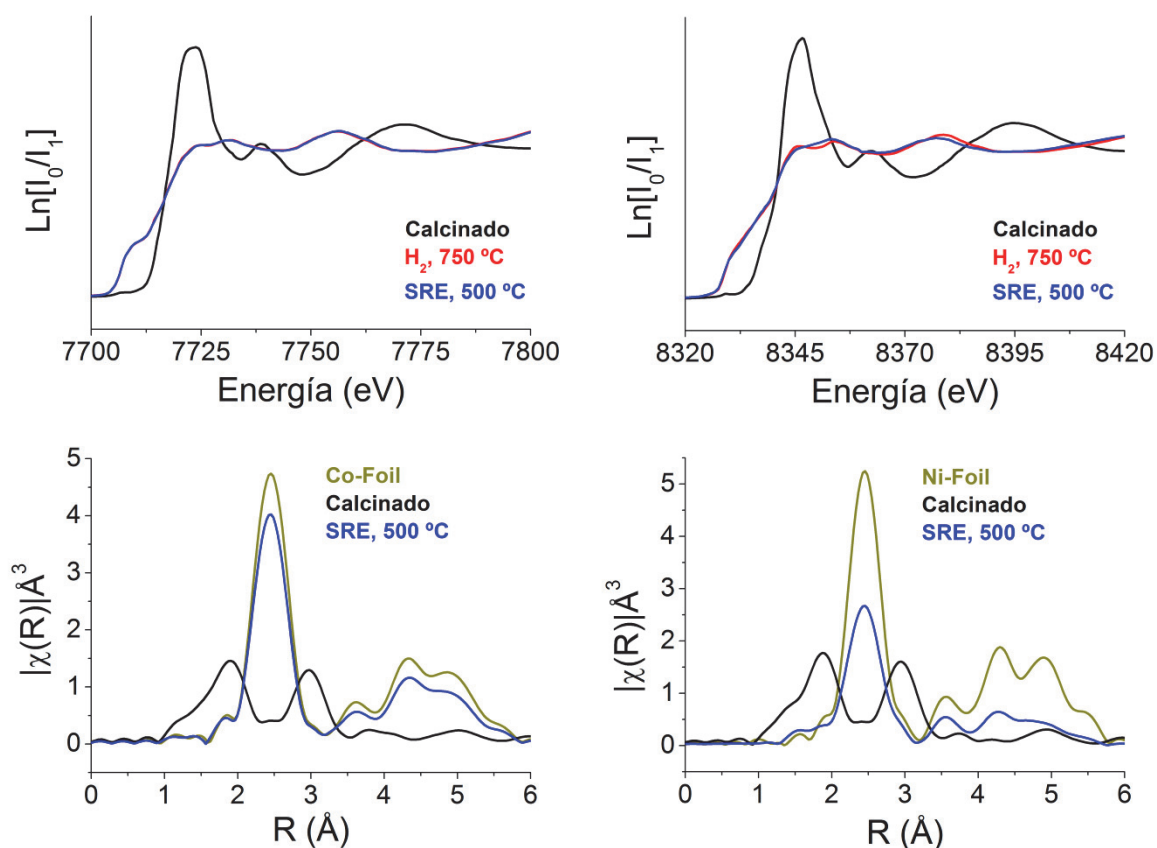


Figura 7.11 Espectros XANES y pseudo-función de distribución radial de la región EXAFS de los sistemas Co/SBA-15 (izda.) y Ni/SBA-15 (dcha.), tras los consecutivos tratamientos en hidrógeno a 750 °C y en las condiciones de la reacción de SRE a 500 °C.

Una posibilidad alternativa sería que este consumo de hidrógeno correspondiera a la reducción del coque depositado sobre los catalizadores durante la reacción de SRE, lo que se confirma mediante el análisis por espectrometría de masas de los gases producto en el curso del TPR 2 (Figura 7.12), en los que se han registrado, entre otras, las señales del metano ($m/e^- = 15$) y de hidrógeno ($m/e^- = 2$). Como puede observarse, en los tres sistemas con mayor contenido en níquel aparece un máximo en el consumo de hidrógeno coincidente con el de formación de metano, indicando de forma clara el origen de este proceso de reducción ($C + 2H_2 \rightarrow CH_4$). En cambio, en los sistemas 2Ni-8Co/SBA-15 y 10Co/SBA-15 la señal de $m/e^- = 2$ (H_2) es mucho más compleja, con al menos dos máximos a diferentes temperaturas (528 y 610 °C en el primero, y 528 y 625 °C en el segundo). Asimismo, y al contrario de los casos anteriores,

los máximos de la señal de $m/e^- = 2$ (H_2) y $m/e^- = 15$ (CH_4) no coinciden, apareciendo el máximo correspondiente al CH_4 a una temperatura 35 °C por encima del máximo de hidrógeno. Esto indica claramente que el metano producido durante el TPR 2 debe tener un origen, además de en el proceso de reducción de carbono, en un segundo proceso que consuma una menor cantidad de hidrógeno en su evolución a metano. Este efecto se puede observar de una manera mucho más clara en el sistema 10Co/SBA-15, lo que de nuevo parece correlacionar con la formación de la fase de carburo en ambos sistemas, la cual es termodinámicamente inestable.¹⁹ Por tanto, el proceso que proponemos es la descomposición de la fase de carburo de cobalto en presencia de hidrógeno ($CoC_x + H_2 \rightarrow Co^0 + CH_4$), fase que de acuerdo con estos resultados debe estar parcialmente hidrogenada en el momento de su descomposición y reducción a CH_4 . Esta afirmación tiene aún más sentido si consideramos la alta actividad de los carburos de metales de transición en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación.²⁰

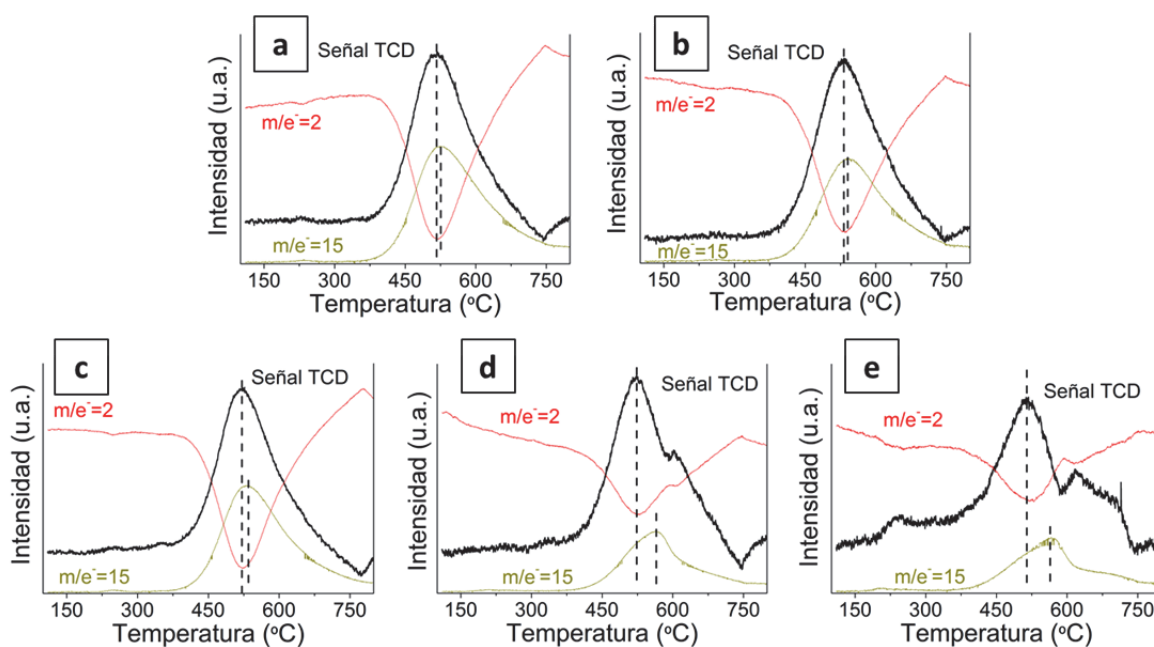


Figura 7.12 Señal TCD y espectro de masas del hidrógeno ($m/e^- = 2$) y metano ($m/e^- = 15$), de los sistemas 10Ni/SBA-15 (a), 8Ni-2Co/SBA-15 (b), 5Ni-5Co/SBA-15 (c), 2Ni-8Co/SBA-15 (d) y 10Co/SBA-15 (e), durante el experimento de TPR consecutivo a la reacción de SRE a 500 °C.

La inestabilidad de este proceso de descomposición de la fase de carburo de cobalto por tratamiento con H_2 se ha comprobado mediante un último experimento por XPS *in situ*, donde se trata al sistema 10Co/SBA-15 con hidrógeno tras someterlo a las condiciones de la reacción de SRE (Figura 7.13). Como vimos anteriormente, el tratamiento en condiciones de SRE genera un desplazamiento hacia el rojo en la energía de enlace del Co2p, el cual se mantiene tras los tratamientos de hidrogenación a 400 y 550 °C. Sin embargo, a 600 °C se observa un desplazamiento hacia mayores valores de la energía de enlace característica de cobalto metálico, confirmando por tanto la descomposición de la fase de carburo de cobalto formada durante la reacción de SRE.

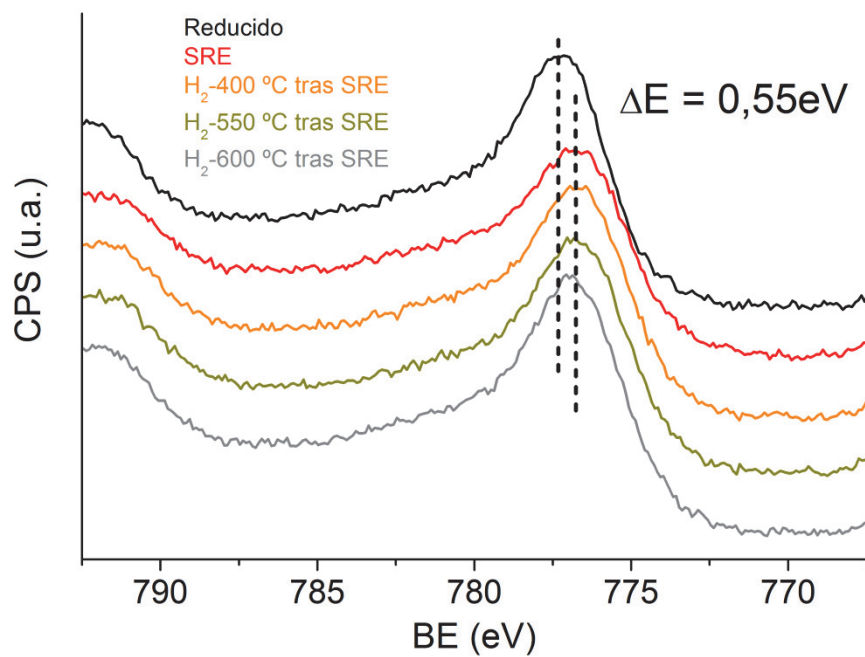


Figura 7.13 Espectros XPS del sistema Co/SBA-15 reducido, sometido a la reacción de SRE y tras consecutivos tratamientos de hidrogenación a 400, 550 y 600 °C.

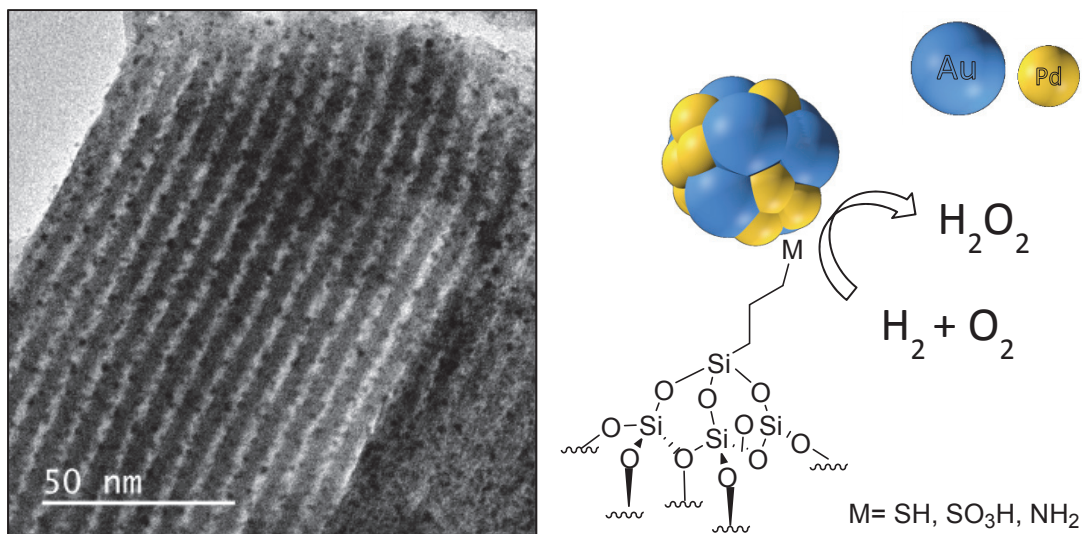
7.6 Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de cinco sistemas Ni-Co/SBA-15 en condiciones de reacción de la SRE a 500 °C. La presencia de níquel en el catalizador favorece la dispersión de la fase metálica tanto en los sistemas calcinados como tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 750 °C, generando partículas de menor tamaño y una distribución de tamaños más estrecha. Por el contrario, los sistemas con mayor contenido en cobalto son los que poseen partículas metálicas de mayor tamaño. En estas, sin embargo, se produce una disminución significativa en el tamaño de partícula tras someterlos a las condiciones de SRE durante 12 horas, especialmente importante en el sistema monometálico 10Co/SBA-15, que va acompañado de una mayor selectividad a acetaldehído. Ambos fenómenos tienen su origen en la formación de una fase de carburo de cobalto superficial, fase termodinámicamente metaestable, por lo que su formación y descomposición es un proceso dinámico en las condiciones de reacción, que provocan la ruptura y formación de partículas metálicas de menor tamaño.

7.7 Referencias bibliográficas

- ¹ Rostrup-Nielsen, J. R. y R. Nielsen, *Fuels and Energy for the Future: the Role of Catalysis*. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 2004, **46**(3-4): 247-270.
- ² Chan, F. L. y A. Tanksale, *Review of Recent Developments in Ni-Based Catalysts for Biomass Gasification*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2014, **38**: 428-438.
- ³ Mattos, L. V., G. Jacobs, et al., *Production of Hydrogen from Ethanol: Review of Reaction Mechanism and Catalyst Deactivation*. Chemical Reviews, 2012, **112**(7): 4094-4123.
- ⁴ Contreras, J. L., J. Salmones, et al., *Catalysts for H₂ Production Using the Ethanol Steam Reforming (a Review)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(33): 18835-18853.
- ⁵ Zanchet, D., J. B. O. Santos, et al., *Toward Understanding Metal-Catalyzed Ethanol Reforming*. ACS Catalysis, 2015, **5**(6): 3841-3863.
- ⁶ Divins, N. J., I. Angurell, et al., *Influence of the Support on Surface Rearrangements of Bimetallic Nanoparticles in Real Catalysts*. Science, 2014, **346**(6209): 620-623.
- ⁷ Song, H. y U. S. Ozkan, *Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming*. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, **114**(11): 3796-3801.
- ⁸ Barroso, M. N., A. E. Galetti, et al., *Ni Catalysts Supported over MgAl₂O₄ Modified with Pr for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming*. Applied Catalysis A: General, 2011, **394**(1): 124-131.
- ⁹ Parlett, C. M. A., A. Aydin, et al., *Tailored Mesoporous Silica Supports for Ni Catalysed Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming*. Catalysis Communications, 2017, **91**(Supplement C): 76-79.
- ¹⁰ Gonzalez-delaCruz, V. M., R. Pereniguez, et al., *In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni-Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts*. Journal of Physical Chemistry C, 2012, **116**(4): 2919-2926.
- ¹¹ Zhang, J. G., H. Wang, et al., *Development of Stable Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. Journal of Catalysis, 2007, **249**(2): 300-310.
- ¹² Sanchez, E. A. y R. A. Comelli, *Hydrogen Production by Glycerol Steam-Reforming over Nickel and Nickel-Cobalt Impregnated on Alumina*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(16): 8650-8655.
- ¹³ Espinos, J. P., A. R. Gonzalez-Elipe, et al., *The State of Nickel in Ni/SiO₂ and Ni/TiO₂-Calcined Catalysts*. Journal of Catalysis, 1992, **136**(2): 415-422.
- ¹⁴ Kengne, B.-A. F., A. M. Alayat, et al., *Preparation, Surface Characterization and Performance of a Fischer-Tropsch Catalyst of Cobalt Supported on Silica Nanosprings*. Applied Surface Science, 2015, **359**(Supplement C): 508-514.
- ¹⁵ Todorova, S., G. Kadinov, et al., *Particle Size and Support Effects on the Complete Benzene Oxidation by Co and Co-Pt Catalysts*. Journal of Materials Science, 2007, **42**(10): 3315-3320.
- ¹⁶ Llorca, J., P. R. de la Piscina, et al., *Transformation of Co₃O₄ During Ethanol Steam-Reforming. Activation Process for Hydrogen Production*. Chemistry of Materials, 2004, **16**(18): 3573-3578.
- ¹⁷ Vizcaino, A. J., A. Carrero, et al., *Comparison of Ethanol Steam Reforming Using Co and Ni Catalysts Supported on SBA-15 Modified by Ca and Mg*. Fuel Processing Technology, 2016, **146**: 99-109.
- ¹⁸ Muñoz, M., S. Moreno, et al., *The Effect of the Absence of Ni, Co, and Ni-Co Catalyst Pretreatment on Catalytic Activity for Hydrogen Production via Oxidative Steam Reforming of Ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(19): 10074-10089.
- ¹⁹ Zhao, Y. H., H. Y. Su, et al., *Structural and Electronic Properties of Cobalt Carbide Co₂C and Its Surface Stability: Density Functional Theory Study*. Surface Science, 2012, **606**(5-6): 598-604.

²⁰ Oyama, S. T., Preparation and Catalytic Properties of Transition-Metal Carbides and Nitrides. *Catalysis Today*, 1992, 15(2): 179-200.



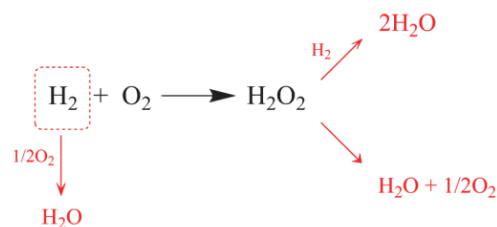
Molecular Catalysis 2018, 445, 142–151 (Anexo VI)

Capítulo 8. Estudio de la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP) sobre catalizadores Au-Pd/SBA-15 funcionalizados en superficie

- 8.1 Introducción
- 8.2 Estudio de la actividad catalítica
- 8.3 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos
- 8.4 Caracterización superficial por XPS de los sistemas catalíticos
- 8.5 Conclusiones
- 8.6 Referencias bibliográficas

8.1 Introducción

La reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP) a partir de H_2 y O_2 es un proceso eficiente desde el punto de vista sintético, pues genera un producto que contiene cada uno de los átomos de los reactivos sin la formación, por tanto, de subproductos. Sin embargo, en la práctica todos los catalizadores conocidos para esta reacción son activos en las principales reacciones secundarias que menoscaban la selectividad del proceso, como son la hidrogenación y la descomposición de peróxido de hidrógeno para formar agua (Esquema 8.1), ambas irreversibles.



Esquema 8.1 Síntesis directa de peróxido de hidrógeno (en negro) y reacciones secundarias (en rojo).

En la actualidad, los catalizadores basados en paladio son los que presentan mayor actividad en la reacción de DSHP,^{1,2} aunque esta es comparable a la que presenta en las mencionadas reacciones secundarias de hidrogenación/descomposición del peróxido de hidrógeno. Un mayor control de la selectividad se puede conseguir diseñando catalizadores que faciliten la disociación de la molécula de H_2 a la vez que preservan el enlace O-O. En este sentido, una de las estrategias que más éxito ha tenido hasta el momento consiste en el empleo de sistemas bimetalicos de paladio y oro,^{3,4,5,6} suprimiendo la disociación del enlace O-O gracias a una disminución en la energía de adsorción al catalizador.⁷ Por otro lado, otros estudios muestran cómo el uso de promotores ácidos y/o haluros favorece también la selectividad de la DSHP, desacoplándola de las reacciones secundarias,^{8,9,10,11} debido a la inhibición de los sitios catalíticos más energéticos, generalmente formados por átomos superficiales de baja coordinación en la partícula metálica, donde la adsorción de O_2 está favorecida.¹² Sin embargo, la utilización de este tipo de promotores puede generar problemas como la corrosión del reactor, generalmente de acero, la lixiviación del catalizador, con la consecuente pérdida de actividad catalítica tras consecutivos ciclos de uso, además de requerir diferentes etapas de purificación para su uso comercial.^{11,9} Por último, es importante tener en cuenta factores como el tamaño de partícula, la composición de la fase activa en sistemas bimetalicos o el estado químico del paladio, entre otros, pues han demostrado ser factores limitantes en la producción de peróxido de hidrógeno.⁶

En este capítulo se propone una metodología mediante intercambio iónico para obtener sistemas de Pd-Au altamente dispersos, soportados en sílice mesoporosa SBA-15 previamente funcionalizada en superficie con grupos -SH, -SO₃H y -NH₂ mediante el método denominado "grafting", cuyas propiedades ácido-base han demostrado además ser claves en la productividad y selectividad de la reacción de DSHP. De esta manera se prepararon los sistemas Au-Pd/SBA-15-SH, Au-Pd/SBA-15-SO₃H, y bi-funcionalizados con grupos amino, Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH y Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H, así como un sistema Au-Pd/SBA-15 preparado por el método de impregnación hasta humedad incipiente. La caracterización mediante TEM y XPS, entre otras técnicas, nos dará las claves sobre los diversos comportamientos encontrados en función del estado físico-químico de la fase metálica y del soporte de SBA-15.

8.2 Estudio de la actividad catalítica

En la Figura 8.1 se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción de DSHP de los diferentes sistemas catalíticos tras ½, 2 y 4 horas en condiciones de reacción.

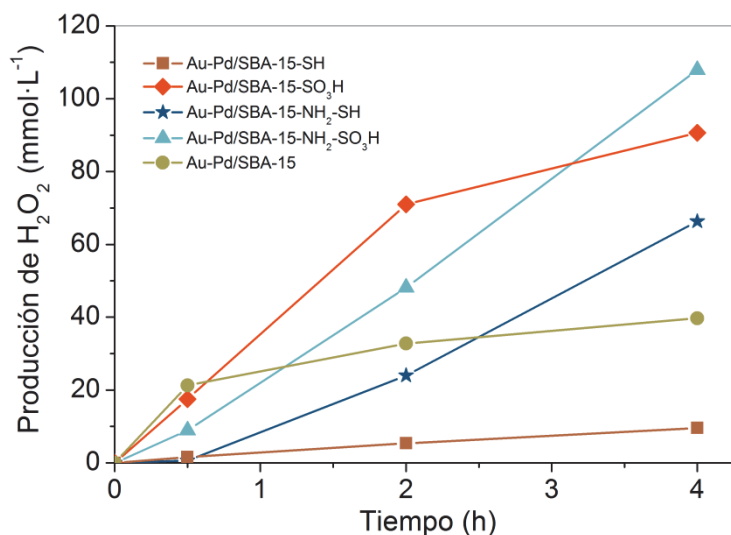


Figura 8.1 Producción de peróxido de hidrógeno en los diferentes sistemas catalíticos frescos en la reacción de DSHP.

En términos de producción total, tras 4 horas de reacción, los sistemas más activos son aquellos funcionalizados con grupos sulfónicos (-SO₃H). Sin embargo, es interesante analizar las diferentes tendencias en cada uno de los casos. Así, el sistema no funcionalizado (Au-Pd/SBA-15) muestra la mayor producción inicial de H₂O₂, reduciéndose de forma drástica pasadas las 2 horas de reacción, y alcanzando un valor de producción prácticamente nulo a partir de ese momento. El sistema Au-Pd/SBA-15-SO₃H muestra una alta velocidad de producción inicial de H₂O₂ seguida de una ligera disminución conforme transcurre el tiempo de la reacción. La mejora en actividad producida por la presencia de grupos -SO₃H en el soporte ya ha sido mostrada por otros autores,¹³ atribuyéndose al aumento en la acidez del catalizador. Por el contrario, el sistema Au-Pd/SBA-15-SH muestra la más baja producción de H₂O₂, lo que indica que en este caso la funcionalización supone un detrimento en actividad si lo comparamos con el sistema no funcionalizado de referencia.

Por otro lado, los sistemas bi-funcionalizados presentan una producción constante de H₂O₂ en función del tiempo de reacción. Resulta llamativa la gran diferencia de actividad existente entre el sistema bi-funcionalizado con grupos -NH₂-SH, con una producción moderada, y el monofuncionalizado con grupos -SH, cuya producción de H₂O₂ es la más baja. Por tanto, la inclusión de grupos -NH₂ ha supuesto una mejora clara en las prestaciones catalíticas del sistema Au-Pd/SBA-15. Un efecto parecido se observa también en el caso del sistema con grupos ácidos -SO₃H, aunque la mejora en actividad es menos importante en este caso, siendo no obstante el catalizador con mayor producción de H₂O₂ tras 4 horas de reacción (110 mmol·L⁻¹).

Una posible causa de las importantes diferencias de producción de H_2O_2 observadas en los distintos sistemas catalíticos sería la diferencia de actividad en las principales reacciones secundarias, la hidrogenación y descomposición de H_2O_2 (vid. Esquema 8.1). La transformación de H_2O_2 en H_2O es irreversible, por lo que su inhibición es clave para obtener una alta producción en la reacción de DSHP. En la Figura 8.2 se muestran los resultados de los experimentos de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 realizados en las mismas condiciones de la reacción de DSHP en ausencia de oxígeno y con una concentración inicial de H_2O_2 del mismo orden que el obtenido en los experimentos de producción de H_2O_2 evaluados previamente (Figura 8.1).

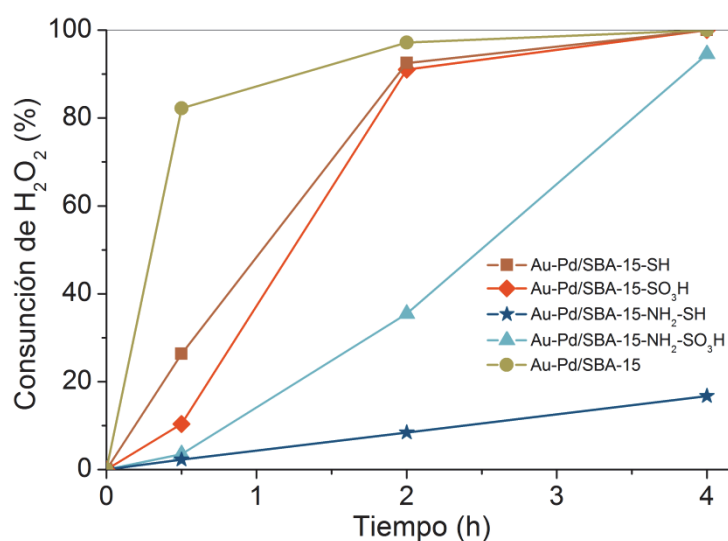


Figura 8.2 Consunción de peróxido de hidrógeno en los diferentes sistemas catalíticos frescos en la hidrogenación/descomposición de H_2O_2 .

Se puede observar cómo los sistemas amino-funcionalizados son los menos activos en la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 , presentando una actividad especialmente baja en el sistema Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH, lo que explicaría la tendencia lineal en la producción de H_2O_2 durante la reacción de DSHP. Por otro lado, el sistema no funcionalizado muestra la mayor actividad en hidrogenación/descomposición, con bastante diferencia respecto a los demás, lo que concuerda con su bajo rendimiento en la reacción de reacción de DSHP tras la primera media hora. Por último, vemos cómo los sistemas mono-funcionalizados presentan una actividad también elevada en la reacción de hidrogenación/descomposición. Se podría argumentar que las diferencias en producción de H_2O_2 dependen del equilibrio existente entre los procesos de formación y de descomposición de este. Así, en el sistema Au-Pd/SBA-15-SH predominaría la descomposición, mientras que en el sistema catalítico Au-Pd/SBA-15-SO₃H la descomposición solo es importante a altas concentraciones de peróxido, de manera que mientras la producción de H_2O_2 es lineal inicialmente, esta decae a partir de cierta concentración.

Se puede concluir por tanto que, en términos de productividad, los mejores catalizadores son aquellos funcionalizados con grupos ácidos, aunque para mantener la producción en función del tiempo es necesario inhibir en cierto grado la reacción de hidrogenación/descomposición, lo cual puede conseguirse incorporando grupos amino al catalizador.

8.3 Caracterización físico-química de los sistemas catalíticos

Para conocer el origen de los diferentes comportamientos catalíticos de estos cinco sistemas, se ha llevado a cabo una caracterización extensa de los mismos con el objetivo de correlacionar las prestaciones catalíticas en la producción de H₂O₂ con las propiedades de estos catalizadores. En la Tabla 8.1 se incluyen los valores relativos a las propiedades superficiales y texturales obtenidas para los sistemas estudiados.

	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$S_{\text{meso}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$S_{\text{micro}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}^{\text{a}}$	$S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$	Volumen de poro $\text{(cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}^{\text{b}}$	Potencial zeta (mV)
SBA-15	717	472	245	1,92	0,67	---
Au-Pd/SBA-15	560	374	187	2,00	0,56	-15,1
Au-Pd/SBA-15-SH	500	346	155	2,23	0,51	22,3
Au-Pd/SBA-15-SO ₃ H	492	343	149	2,30	0,51	-48,1
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SH	261	230	31	7,41	0,34	50,5
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SO ₃ H	270	245	37	6,62	0,36	-8,3

Table 8.1. Área superficial específica, volumen de poro y potencial zeta de los diferentes sistemas catalíticos. ^a S_{micro} se calculó a través del método *t-plot*. ^b Volumen de poro acumulado calculado a partir del método *BJH*.

En todos los casos se ha observado una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 8.3) de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, típica de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis H1 propio de sistemas mesoporosos con poros cilíndricos bien ordenados y de diámetro uniforme, como en el caso del soporte de SBA-15.¹⁴ Además, se observa una importante proporción de microporosidad (alrededor de 1/3 del área superficial se localiza en los microporos), calculada a partir del volumen adsorbido a baja presión ($\downarrow P/P_0$). También se puede observar cómo la superficie específica (S_{BET}) de la SBA-15 disminuye de forma importante tras la funcionalización e introducción de la fase metálica, desde los 717 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en el soporte de SBA-15 a los, aproximadamente, 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en los sistemas mono-funcionalizados, y de forma más notable, hasta los $\sim 270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, en los bi-funcionalizados. De esta manera podemos afirmar que la modificación de la superficie del soporte mediante el método de *grafting* junto con la introducción de la fase metálica por intercambio iónico supone el bloqueo en cierto grado de los canales de la SBA-15. Si observamos los diferentes resultados mostrados de la Tabla 8.1, podemos atribuir el mayor grado de disminución en la superficie específica de los sistemas bi-funcionalizados a una importante disminución en la microporosidad (S_{micro}), desde los 245 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en la SBA-15 a 30-40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo que indica a la mayor afinidad del precursor de grupos -NH₂ (APTES) por los microporos.^{13,15} Esto se aprecia asimismo de forma clara en la relación $S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$, cuyo valor aumenta de significativamente en los sistemas bi-funcionalizados (vid. Tabla 8.1).

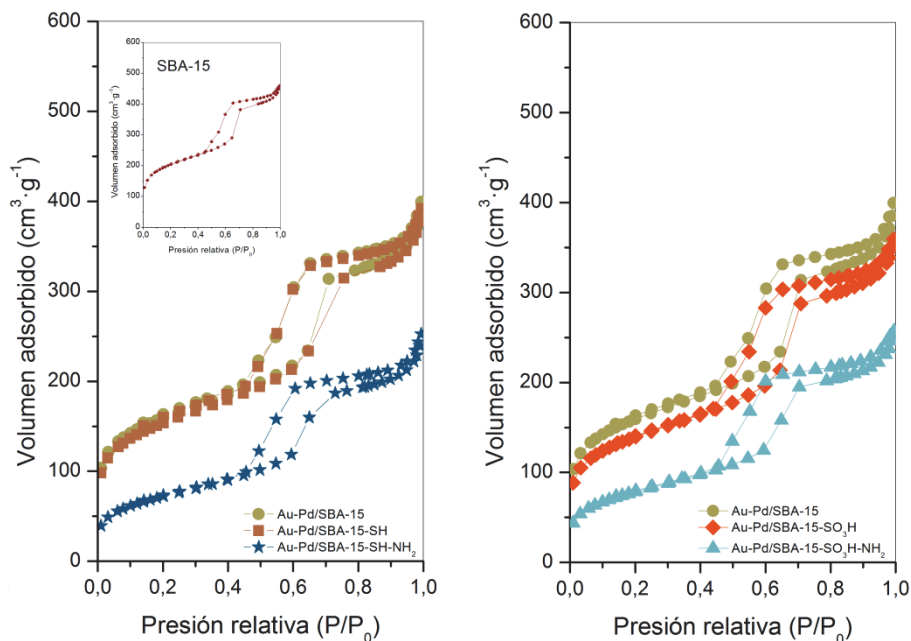


Figura 8.3 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para los sistemas catalíticos frescos.

Si consideramos el volumen de poro acumulado calculado mediante el método BJH, encontramos una disminución del 50% en los sistemas bi-funcionalizados con respecto al soporte de SBA-15 sin modificar, desde 0,67 a 0,35 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Teniendo en cuenta la cuantificación por XPS (Tabla 8.2) del porcentaje atómico de N y S en cada catalizador fresco, se puede observar que, a pesar de que la cantidad molar de agente de funcionalización es la misma en todos los casos, la suma en porcentaje atómico en superficie de N y S es cercana al doble en los sistemas bi-funcionalizados con respecto al de S en los sistemas monofuncionalizados, siendo de un 1,7% en los sistemas bi-funcionalizados y de 0,8% en los monofuncionalizados, lo cual parece coherente con la mayor disminución en superficie específica registrada para los sistemas bi-funcionalizados.^{††}

	Sistemas frescos					Sistemas reducidos		
	S (% _{at})	N (% _{at})	Pd ^a (% _{at})	Au ^a (% _{at})	Pd/Au ^b	Pd ^a (% _{at})	Au ^a (% _{at})	Pd/Au ^b
SBA-15	---	---	---	---	---	---	---	---
Au-Pd/SBA-15	---	---	1,09	0,77	1,42	1,18	0,88	1,34
Au-Pd/SBA-15-SH	0,81	---	0,70	0,25	2,80	0,60	0,23	2,61
Au-Pd/SBA-15-SO ₃ H	0,82	---	0,41	0,08	5,13	0,33	0,08	4,13
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SH	0,70	1,05	0,83	0,18	4,61	0,62	0,18	3,44
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SO ₃ H	0,71	0,94	0,35	0,08	4,38	0,30	0,09	3,33

Table 8.2. Análisis superficial mediante XPS de los sistemas catalíticos frescos. ^a Carga nominal metálica: Pd=1,46%_{at} y Au=0,79%_{at}. ^b Relación Pd/Au nominal: 1,85.

^{††} Hay que tener en cuenta que los cálculos se hicieron para una misma cantidad molar de agente de funcionalización en todos los casos, cumpliéndose la relación molar nominal $S_{\text{mono}}/(S+N)_{\text{bi}}=1$.

Atendiendo a la distribución de tamaño de poro (Figura 8.4), observamos cómo el soporte de SBA-15 muestra una estrecha distribución de tamaños centrada en torno a 3-7 nm, con la presencia de dos máximos, asociados a dos tipos de canales. Como vimos, la funcionalización afecta al volumen medio de poro en todos los casos. Sin embargo, en los sistemas mono-funcionalizados, la distribución de tamaños de poro no varía con respecto al soporte sin modificar, mientras que la inclusión de grupos $-NH_2$ genera una disminución en el tamaño medio, observándose un descenso en el volumen de los poros con diámetro cercano a los 5 nm.

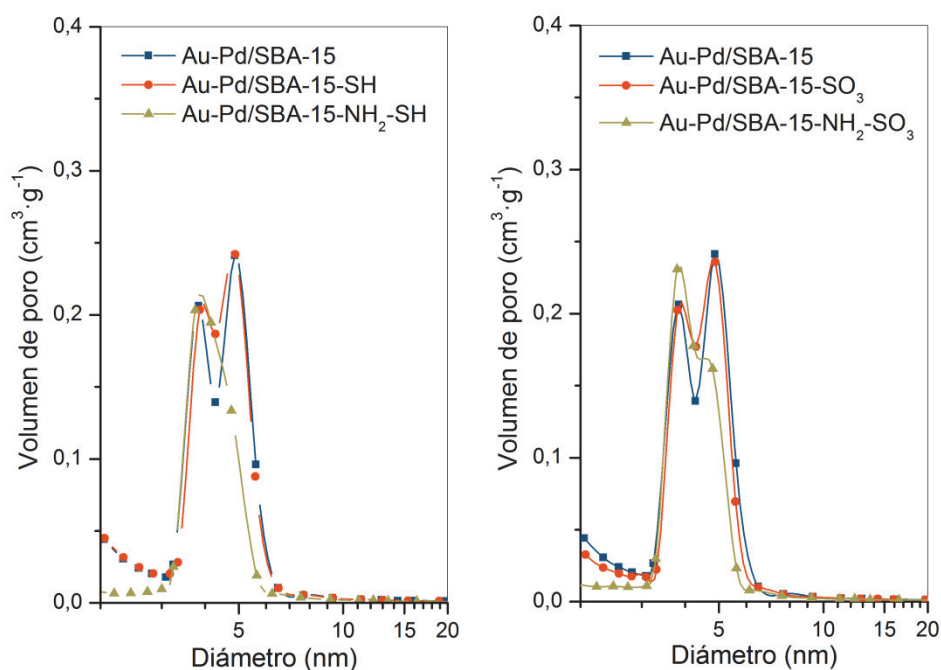


Figura 8.4 Distribución de tamaño de poro de los sistemas catalíticos frescos deducido de la isoterma de adsorción mediante el método BJH.

En la Figura 8.5 se incluyen las imágenes de los diferentes sistemas catalíticos obtenidas por TEM, incluyendo los histogramas de distribución de tamaño de partícula. En los sistemas funcionalizados, la distribución de tamaños es estrecha, con un valor medio por debajo de los 4 nm. Por el contrario, el sistema de referencia Au-Pd/SBA-15 presenta una distribución mucho más heterogénea, con partículas metálicas de hasta 20-25 nm de diámetro. Sin embargo, un examen exhaustivo de las imágenes muestra cómo estas partículas de mayor tamaño se componen de aglomerados de otras más pequeñas, de aproximadamente 5 nm. En cualquier caso, resulta evidente, a la vista de los resultados, que la funcionalización del soporte de SBA-15 mejora la dispersión de la fase metálica en la superficie de este. La presencia de grupos ácidos, $-SO_3H$, aumenta ligeramente la dispersión, con la aparición de partículas de en torno a 3-6 nm, no encontradas en los sistemas mercapto-funcionalizados ($-SH$), cuya mayor dispersión da lugar a la formación de partículas metálicas con tamaños dentro de un rango bajo y especialmente estrecho (0,5-2 nm).

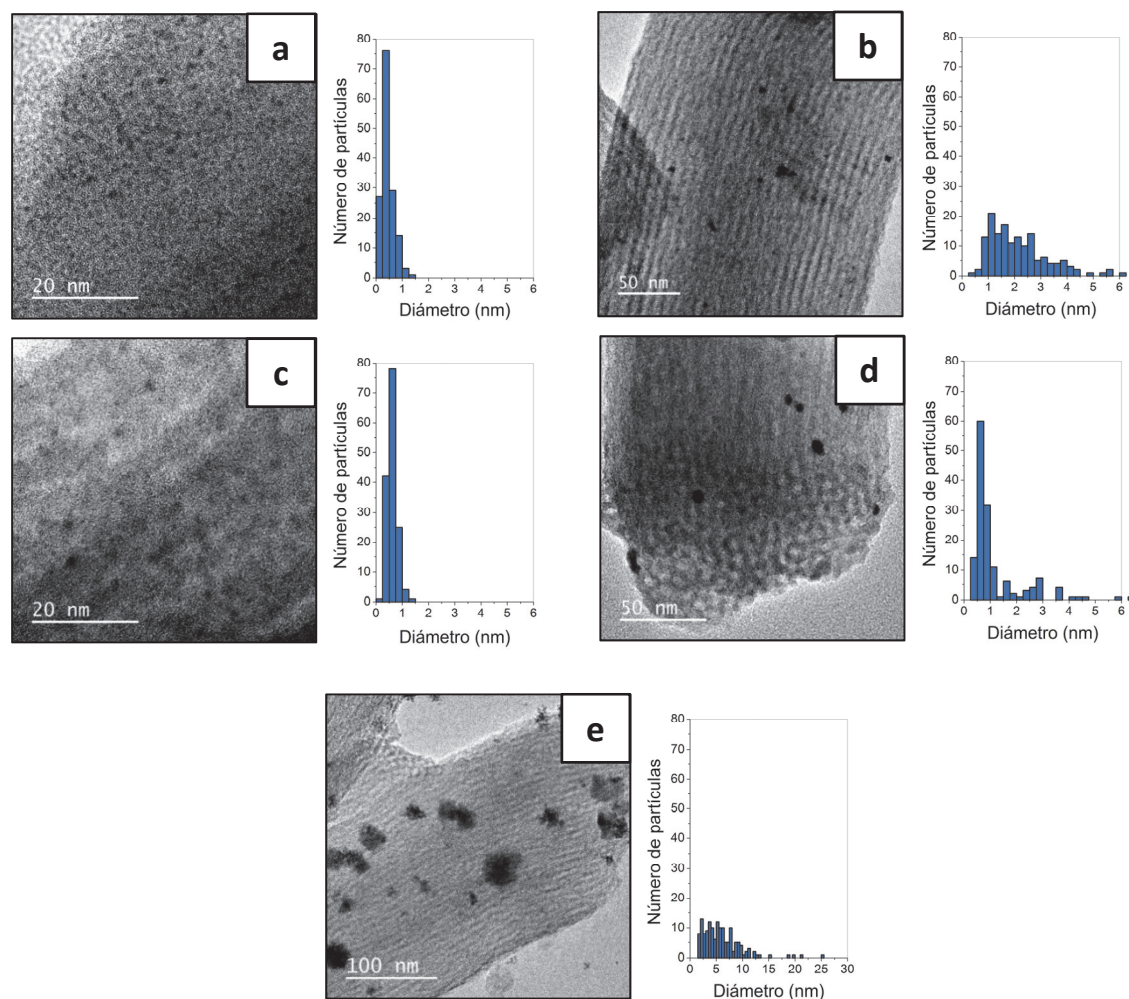


Figura 8.5 Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas frescos Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) y Au-Pd/SBA-15 (e).

La presencia de partículas de mayor tamaño en los sistemas Au-Pd/SBA-15-(NH₂)-SO₃H puede asociarse a la agregación del precursor de oro, AuCl₄⁻, en la superficie del soporte, pues los patrones de difracción de rayos-X de ambos sistemas (Figura 8.6) muestran picos de difracción propios de una fase cúbica de Au, los cuales aparecen también en el perfil correspondiente al sistema Au-Pd/SBA-15. Esto podría explicarse teniendo en cuenta la carga negativa en superficie generada tras la oxidación de los grupos -SH a -SO₃H, tal y como se ha confirmado mediante las medidas de potencial zeta (Tabla 8.1), lo que dificulta la fijación de los aniones AuCl₄⁻ en la superficie debido a la repulsión que el soporte ejerce sobre estos. Este efecto sería mayor en el sistema Au-Pd/SBA-15-SO₃H ($P_{zeta} = -48,1$ eV) que en el sistema Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H ($P_{zeta} = -8,3$ eV), lo que explicaría la mayor heterogeneidad de tamaños observada en el primero. Por otro lado, en ningún caso se observan picos de difracción de rayos-X asociados al Pd. Como es bien sabido, el tamaño de cristalito debe ser suficientemente grande para ser detectado por XRD, normalmente por encima de unos 4 nm de diámetro, pues en caso contrario los picos serían demasiado anchos e indistinguibles del *background*. Por tanto, se puede concluir que estas partículas de mayor tamaño detectadas por TEM en los sistemas con grupos -SO₃H se encuentran enriquecidas en oro.

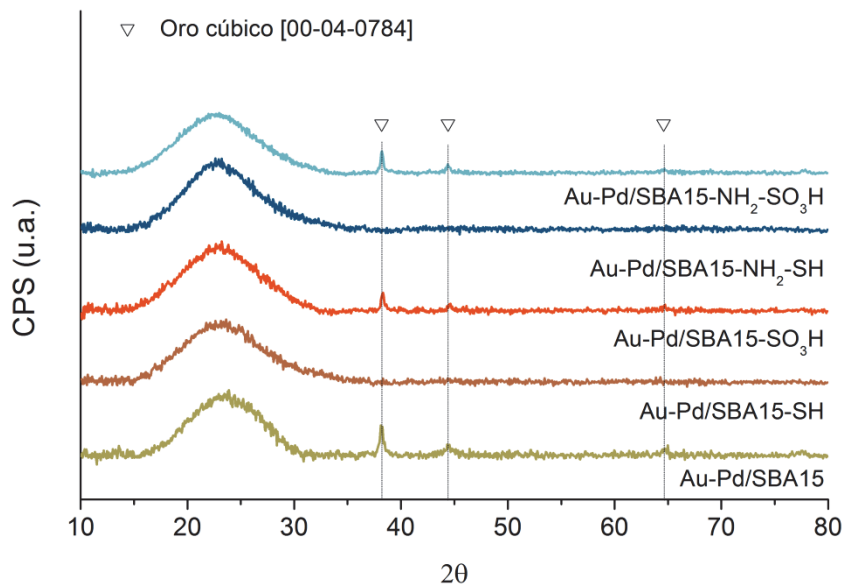


Figura 8.6 Patrones de difracción de rayos-X de los sistemas catalíticos frescos.

La mayor dispersión relativa de Pd queda reflejada también en la relación molar Pd/Au observada por XPS (Tabla 8.2), siendo de 5,1 y 4,4 en los sistemas Au-Pd/SBA-15-SO₃H y Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H, respectivamente, muy por encima del valor nominal (Pd/Au=1,85). Sin embargo, aunque el efecto sea menor que en el caso del Au, en términos absolutos también se observa una disminución en la dispersión del Pd en estos sistemas, con un valor de porcentaje atómico en superficie estimado en un ~0,4% en ambos casos, frente a los valores de 0,7 y 0,8% observado en los sistemas Au-Pd/SBA-15-SH y Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH, respectivamente.

En resumen, la presencia de grupos -SO₃H disminuye la dispersión de la fase metálica, generando partículas de mayor tamaño enriquecidas en Au. Estos sistemas son los que han mostrado mayor actividad en la DSHP (Figura 8.1), aunque resulta difícil discriminar entre el efecto en la actividad catalítica de los grupos ácidos en superficie y el de la dispersión de la fase metálica. Por otra parte, teniendo en cuenta que el sistema que presenta una producción neta de peróxido más baja es el sistema Au-Pd/SBA-15-SH, se podría deducir que una excesiva dispersión de la fase metálica, aunque aumente la actividad catalítica en la reacción principal de DSHP, favorece asimismo la descomposición del H₂O₂, lo que finalmente deriva en una pérdida de productividad de H₂O₂.^{16,17} Sin embargo, la presencia de grupos -NH₂ podría amortiguar este efecto en favor de la selectividad del proceso. Por último, resulta llamativo el hecho de que el sistema más activo inicialmente, tanto en la producción de H₂O₂ (Figura 8.1) como en la reacción de hidrogenación/descomposición (Figura 8.2), sea el sistema no funcionalizado, Au-Pd/SBA-15, sobre todo teniendo en cuenta que en este caso el tamaño medio de partícula es el mayor de los observados entre los sistemas catalíticos estudiados. Como veremos, la determinación del estado químico de los catalizadores resulta imprescindible para poder explicar estas importantes diferencias.

8.4 Caracterización superficial por XPS de los sistemas catalíticos

En la Figura 8.7 se han incluido los espectros correspondientes a la región del S2s y del N1s correspondientes a los grupos funcionales de los distintos catalizadores. En el caso de los sistemas frescos Au-Pd/SBA-15-(NH₂-)SH, se puede identificar la presencia de grupos -SH, con un máximo de 226 eV en la señal de S2s.^{18,19} De igual manera, la oxidación de los grupos -SH a -SO₃H se refleja en un desplazamiento en la señal de S2s a 233 eV,^{18,19} que en el caso de ambos sistemas Au-Pd/SBA-15-(NH₂-)SO₃H se produce de forma parcial, con la presencia de picos atribuibles tanto a especies SH- como -SO₃H. Asimismo, la señal registrada para N1s muestra la presencia de grupos -NH₂ en ambos sistemas bi-funcionalizados, con un pico centrado a 399 eV, y que se ve modificado por el tratamiento de oxidación (sistema Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H) con la aparición de un segundo pico centrado a 401 eV, asociado a la presencia de especies -NO/-NH₃⁺.²⁰

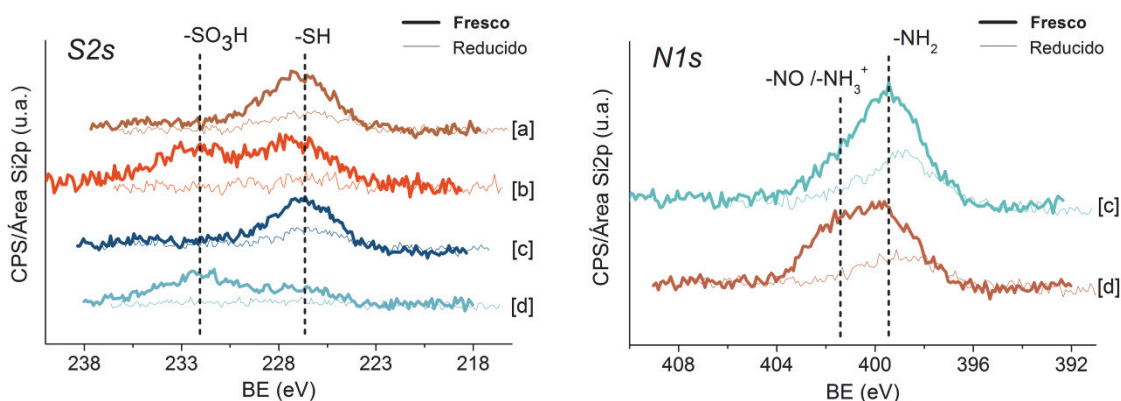


Figura 8.7 Espectros XPS en la región del S2s (izda.) y N1s (dcha.) de los sistemas Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c) y Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d).

En lo que respecta a la fase metálica de Au/Pd, en la Figura 8.8 se incluyen los espectros de las regiones del Au4f y del Pd3d. En el sistema fresco Au-Pd/SBA-15 preparado por impregnación (Figura 8.8 [izda.], espectro a), se detecta la presencia de dos componentes en la señal de Pd3d_{5/2}, uno centrado a 335,1 eV, asignado a Pd⁰, y un segundo centrado a 336,8 eV y asociado a especies Pd²⁺, con una relación atómica Pd⁰/Pd²⁺ estimada de 0,6. Por el contrario, en los sistemas funcionalizados se observa un único pico centrado a 337,5 eV correspondiente a especies Pd²⁺. Por tanto, la preparación de los sistemas Au/Pd por intercambio iónico, además de proporcionar una alta dispersión en superficie de la fase metálica, estabiliza el estado de oxidación del Pd como Pd²⁺ de forma mucho más eficiente que los sistemas obtenidos mediante el método de impregnación.

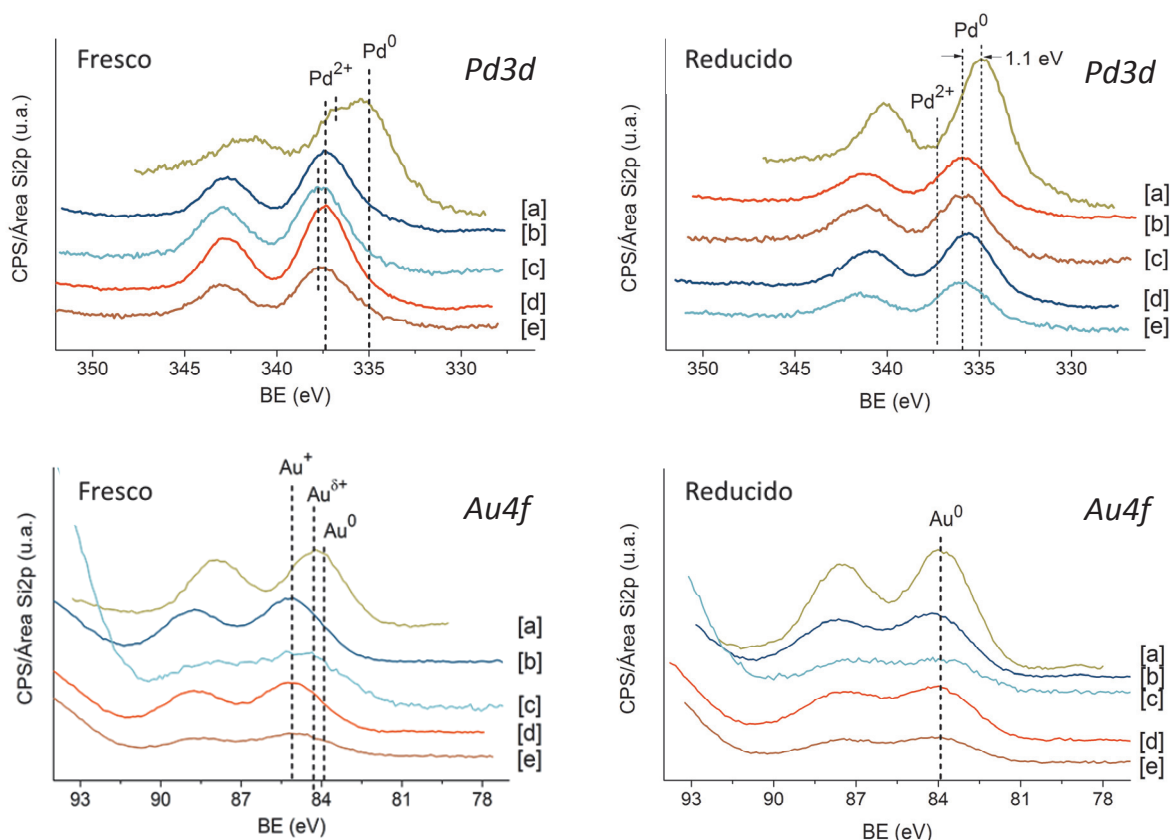


Figura 8.8 Espectros XPS en la región del Pd3d y Au4f de los sistemas Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) y Au-Pd/SBA-15 (e), frescos (izda.) y tras reducción en hidrógeno a 400 °C (dcha.).

Otro efecto que podemos observar en los sistemas frescos funcionalizados es un desplazamiento en la energía del Pd²⁺ en torno a +0,7 eV con respecto a la observada en el sistema de referencia preparado por impregnación, Au-Pd/SBA-15. Algunos autores han asociado este efecto a diferencias en el tamaño de partícula del Pd,²¹ así como a la presencia de diferentes fases de PdO, asociándolas a máximos en la señal de Pd3d_{5/2} a 336,5 y 337,7 eV, atribuidos a fases de PdO másico y PdO altamente disperso, respectivamente.²² Por último, la presencia de grupos -SO₃H genera un ligero desplazamiento de la señal de Pd3d_{5/2} a mayor energía de enlace (+0,3 eV), lo cual podría estar relacionado a la mayor carga negativa en superficie generada por los grupos ácidos, como indica el potencial zeta obtenido para este sistema (Tabla 8.1).⁵⁵

En cuanto a la señal de Au4f_{7/2}, en el sistema Au-Pd/SBA-15 se observa la presencia de una fase principalmente de Au⁰ (o Au^{δ+}) a ~84 eV, mientras que en los sistemas funcionalizados se observa un desplazamiento de +1 eV, lo cual se puede atribuir a la presencia de especies oxidadas de Au⁺. Se observa asimismo una disminución importante en la intensidad de la señal de Au4f obtenida para los sistemas con grupos -SO₃H, lo que está de acuerdo con lo observado

⁵⁵ En los sistemas reducidos en hidrógeno a 400 °C (Figura 8.8 dcha.), donde el Pd se encuentra como Pd⁰, se observa un desplazamiento en la energía de enlace en el mismo sentido, siendo de +1,1 eV en los sistemas funcionalizados con respecto al sistema de referencia, Au-Pd/SBA-15, de nuevo atribuible a la diferencia en el tamaño de partícula.²¹

previamente mediante las imágenes TEM así como con los diagramas de difracción de rayos-X, que sugerían una menor dispersión de las partículas de oro en estos sistemas.

La presencia de Pd⁰ y Au⁰ en el sistema fresco Au-Pd/SBA-15 podría estar relacionada por tanto con su alta actividad en la reacción de hidrogenación/descomposición de H₂O₂. Con el fin de profundizar en el estudio del efecto que el estado de oxidación de las fases metálicas tienen en la selectividad de la reacción de DSHP, se han llevado a cabo una serie de experimentos de actividad catalítica tanto en la reacción de DHSP como en la reacción de descomposición de H₂O₂ tras someter los catalizadores a un tratamiento previo de reducción en hidrógeno a 400 °C (Figura 8.9) que, de acuerdo con los datos obtenidos mediante XPS, supone en todos los casos la reducción completa de la fase metálica (Figura 8.8 [dcha.]).

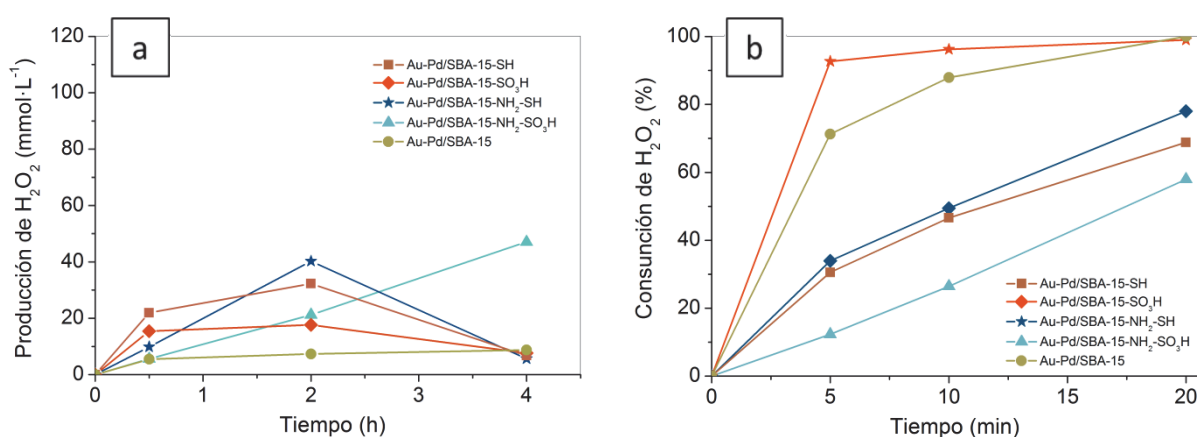


Figura 8.9 Producción durante la reacción de DSHP (a) y consunción en la reacción de descomposición de H₂O₂ (b) de los diferentes sistemas catalíticos reducidos en hidrógeno a 400 °C.

Como podemos observar en la Figura 8.9a, la velocidad de producción de H₂O₂ decrece de forma dramática en todos los casos respecto a la observada en los sistemas frescos (vid. Figura 8.1), lo que parece ser consecuencia directa del importante aumento en la actividad en hidrogenación/descomposición de H₂O₂ de estos sistemas reducidos, tal y como se muestra en la Figura 8.9b, en todos los casos con una consunción de este de más del 50% tras solo 20 minutos en condiciones de reacción.^{***} Teniendo en cuenta el análisis de las imágenes TEM de los sistemas reducidos (Figura 8.10), donde se observa de manera general un ligero aumento en el tamaño de partícula con respecto a los sistemas frescos,⁺⁺⁺ este cambio tan radical en el comportamiento catalítico solo podría atribuirse a la variación en el estado químico de los sistemas. Por tanto, la estabilización de la fase metálica en forma oxidada ha demostrado ser clave para obtener una alta actividad y selectividad en la reacción de DSHP.

^{***} Nótese que la escala de tiempo en la gráfica de la Figura 8.2, que muestra los resultados en la reacción de hidrogenación/descomposición de H₂O₂ en los sistemas frescos, está en horas, mientras que en la Figura 8.9b está en minutos.

⁺⁺⁺ En el sistema Au-Pd/SBA-15 reducido en hidrógeno se observa una aparente disminución en el tamaño de partícula, probablemente debido a la ruptura de los aglomerados observados previamente en la muestra fresca.

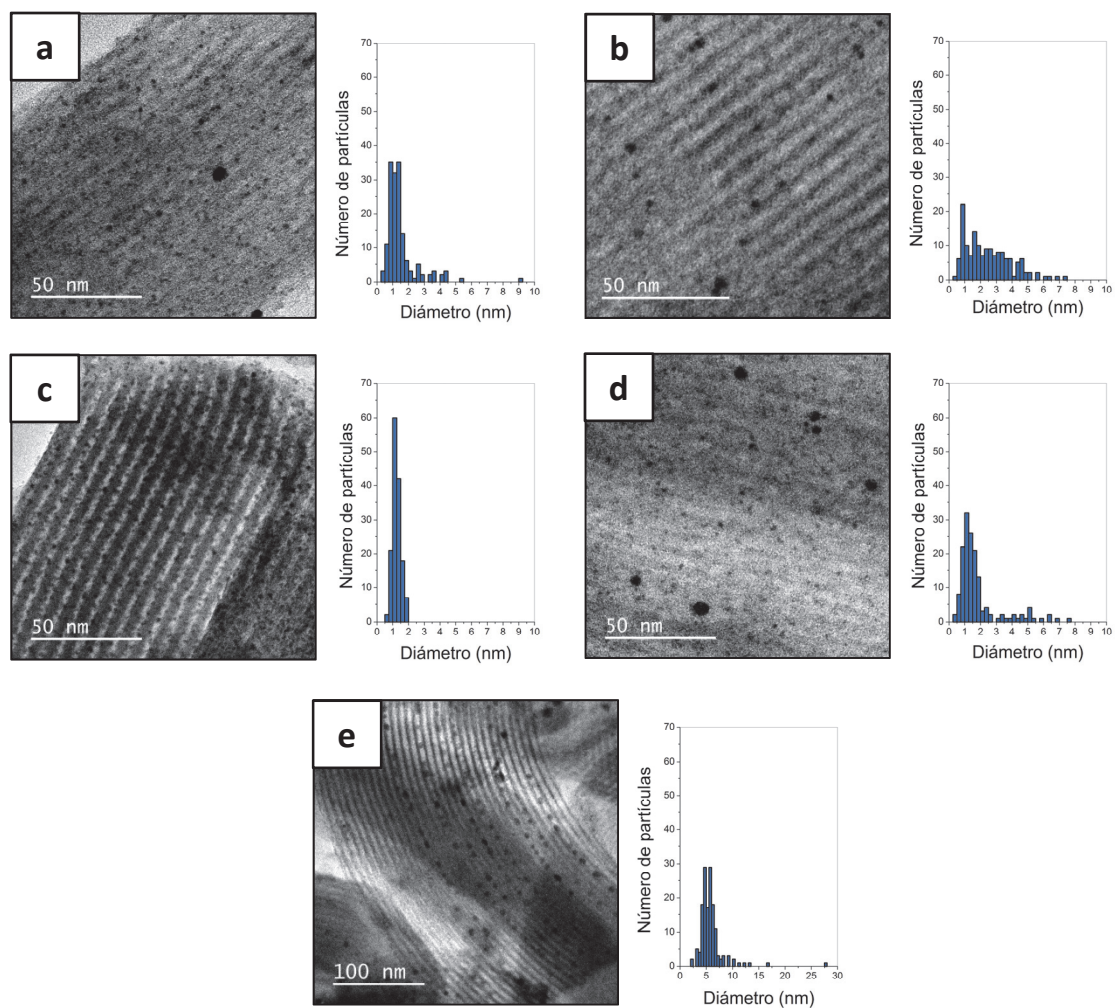


Figura 8.10 Imágenes TEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) y Au-Pd/SBA-15 (e), tras el tratamiento de reducción en hidrógeno a 400 °C.

8.5 Conclusiones

En este capítulo hemos descrito las propiedades de una serie de sistemas de Au-Pd preparados por un método de intercambio iónico sobre un soporte de sílice mesoporosa SBA-15 modificado en superficie con grupos mercapto/sulfónicos, que da lugar a catalizadores con una alta dispersión de la fase metálica. Este método estabiliza las fases oxidadas de los metales como Pd^{2+} - Au^+ , lo cual resulta clave en la obtención de sistemas catalíticos altamente estables y selectivos en la reacción de DSHP. Se ha determinado cómo el tamaño de partícula tiene un papel fundamental en la selectividad, aunque se ha observado un efecto negativo en partículas de tamaño excesivamente pequeño, donde la concentración de defectos es muy alta, siendo estos sitios especialmente activos en la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 . Por otro lado, la presencia de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ provoca un aumento en el tamaño medio de partícula así como en la producción de H_2O_2 . Este aumento de tamaño se atribuye a la formación de clústeres de oro, que podrían inhibir la descomposición de H_2O_2 favoreciendo por tanto el aumento en su producción neta. Por último, la incorporación de grupos $-\text{NH}_2$ al catalizador no parece afectar al tamaño de partícula ni al estado químico de la fase metálica, y sin embargo produce una importante disminución en la actividad de la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 , dando lugar a una producción de H_2O_2 constante en el tiempo. Este efecto podría estar relacionado con la predilección del precursor de grupos $-\text{NH}_2$ (APTES) por incorporarse al interior de los microporos de la SBA-15, lo que, como vimos por fisisorción de nitrógeno (Tabla 8.1), supone la oclusión y desaparición de un importante porcentaje de estos. Este efecto podría dificultar la difusión de los precursores metálicos a través de estos poros de menor tamaño y, por tanto, evitar la formación de partículas de tamaño excesivamente reducido que, como discutimos anteriormente, favorecen la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 .

8.6 Referencias bibliográficas

- ¹ Lari, G. M., B. Puertolas, et al., *Hybrid Palladium Nanoparticles for Direct Hydrogen Peroxide Synthesis: the Key Role of the Ligand*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, **56**(7): 1775-1779.
- ² Arrigo, R., M. E. Schuster, et al., *Pd Supported on Carbon Nitride Boosts the Direct Hydrogen Peroxide Synthesis*. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(10): 6959-6966.
- ³ Landon, P., P. J. Collier, et al., *Direct Formation of Hydrogen Peroxide from H₂/O₂ Using a Gold Catalyst*. *Chemical Communications*, 2002, (18): 2058-2059.
- ⁴ Ishihara, T., Y. Ohura, et al., *Synthesis of Hydrogen Peroxide by Direct Oxidation of H₂ with O₂ on Au/SiO₂ Catalyst*. *Applied Catalysis A-General*, 2005, **291**(1-2): 215-221.
- ⁵ Edwards, J. K., B. Solsona, et al., *Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process*. *Science*, 2009, **323**(5917): 1037-1041.
- ⁶ Edwards, J. K., S. J. Freakley, et al., *Strategies for Designing Supported Gold-Palladium Bimetallic Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. *Accounts of Chemical Research*, 2014, **47**(3): 845-854.
- ⁷ Li, J., A. Staykov, T. Ishihara y K. Yoshizawa, *Theoretical Study of the Decomposition and Hydrogenation of H₂O₂ on Pd and Au@Pd Surfaces: Understanding toward High Selectivity of H₂O₂ Synthesis*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(15): 7392-7398.
- ⁸ Choudhary, V. R., C. Samanta y P. Jana, *Formation from Direct Oxidation of H₂ and Destruction by Decomposition/Hydrogenation of H₂O₂ over Pd/C Catalyst in Aqueous Medium Containing Different Acids and Halide Anions*. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **317**(2): 234-243.
- ⁹ Choudhary, V. R. y P. Jana, *Direct H₂-to-H₂O₂ Oxidation over Highly Active/Selective Br-F-Pd/Al₂O₃ Catalyst in Aqueous Acidic Medium: Influence of Process Conditions on the H₂O₂ Formation*. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **352**(1-2): 35-42.
- ¹⁰ Edwards, J. K., S. F. Parker, et al., *Effect of Acid Pre-Treatment on AuPd/SiO₂ Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide*. *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**(3): 812-818.
- ¹¹ Blanco-Brieva, G., M. P. D. Escrig, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide on Palladium Catalyst Supported on Sulfonic Acid-Functionalized Silica*. *Green Chemistry*, 2010, **12**(7): 1163-1166.
- ¹² Deguchi, T. y M. Iwamoto, *Catalytic Properties of Surface Sites on Pd Clusters for Direct H₂O₂ Synthesis from H₂ and O₂: a DFT Study*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**(36): 18540-18548.
- ¹³ Park, S., T. J. Kim, et al., *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Palladium Catalyst Supported on SO₃H-Functionalized SBA-15*. *Catalysis Letters*, 2009, **130**(3-4): 296-300.
- ¹⁴ Brunauer, S., *The Adsorption of Gases and Vapors ...: Physical adsorption*. Princeton University Press, 1943; H. Milford, Oxford University Press.
- ¹⁵ Shang, F., S. Wu, et al., *A Comparative Study of Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Prepared by Grafting in Different Solvents*. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011, **103**(1): 181-190.
- ¹⁶ Kim, S., D. W. Lee, et al., *Effect of Pd Particle Size on the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Pd Core-Porous SiO₂ Shell Catalysts*. *Catalysis Letters*, 2014, **144**(5): 905-911.
- ¹⁷ Menegazzo, F., M. Signoretto, et al., *When High Metal Dispersion Has a Detrimental Effect: Hydrogen Peroxide Direct Synthesis Under Very Mild and Nonexplosive Conditions Catalyzed by Pd Supported on Silica*. *Journal of Catalysis*, 2012, **290**: 143-150.

- ¹⁸ Mostegel, F. H., R. E. Ducker, et al., *Versatile Thiol-Based Reactions for Micrometer- and Nanometer-Scale Photopatterning of Polymers and Biomolecules*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, **3**(21): 4431-4438.
- ¹⁹ Farrukh, A., A. Akram, et al., *Surface-Functionalized Silica Gel Adsorbents for Efficient Remediation of Cationic Dyes*. *Pure and Applied Chemistry*, 2014, **86**(7): 1177-1188.
- ²⁰ Calvo, A., M. Joselevich, et al., *Chemical Reactivity of Amino-Functionalized Mesoporous Silica Thin Films Obtained by Co-Condensation and Post-Grafting Routes*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **121**(1-3): 67-72.
- ²¹ Zhou, W. P., A. Lewera, et al., *Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(27): 13393-13398.
- ²² Yuranov, I., L. Kiwi-Minsker, et al., *Selective Synthesis of Pd Nanoparticles in Complementary Micropores of SBA-15*. *Chemistry of Materials*, 2004, **16**(5): 760-761.

Capítulo 9. Conclusiones globales

El uso de diversas metodologías para la preparación de catalizadores nos ha permitido obtener una serie de sistemas catalíticos soportados que presentan buenas prestaciones en los diferentes procesos catalíticos estudiados, debido, entre otras razones, a la estabilidad de las propiedades físico-química del catalizador en condiciones de reacción, así como a la alta dispersión de la fase metálica. El empleo de técnicas de caracterización convencionales como la difracción de rayos-X, la microscopía electrónica de transmisión o la fisisorción de nitrógeno, junto con otras especiales como las espectroscopias XAS y XPS, nos ha permitido conocer las propiedades físico-químicas de diferentes sistemas M/SBA-15, además de establecer una metodología para conocer la localización de la fase activa en el soporte mesoporoso mediante un estudio de reducibilidad en hidrógeno por diversas técnicas.

Para el estudio de sistemas Ni/SBA-15, se han preparado una serie de catalizadores soportados en dos tipos de soportes de sílice mesoporosa, SBA-15 (con una estructura de canales característica) y SiO₂ (de alta superficie y mesoporosidad abierta), mediante los métodos de impregnación hasta humedad incipiente y de deposición-precipitación usando urea como agente precipitante. A partir de los resultados de caracterización, se puede concluir que la formación de una fase de hidróxido silicato de níquel en el interior de los canales mesoporosos de la SBA-15, que presenta una dispersión de un orden de magnitud mayor que la fase de óxido de níquel obtenida por el método de impregnación, precede la formación de partículas de níquel altamente dispersas y en fuerte interacción con el soporte. Estas características parecen ser responsables tanto de la alta conversión como estabilidad del sistema Ni/SBA-15 DP en la reacción de DRM. Mediante un estudio detallado de este sistema por las técnicas de XAS y XPS *in situ*, se puede concluir que estas propiedades se relacionan con la presencia de la fase metálica en el interior de los canales mesoporosos del soporte de SBA-15.

Una vez establecida una metodología mediante la cual se ha obtenido un sistema altamente activo y estable en la reacción de DRM por el método de deposición precipitación con urea, que además ha demostrado ser altamente reproducible, se ha estudiado el efecto de la adición de cobalto al catalizador. Aunque es un metal cuyas buenas prestaciones en el reformado de metano han sido reportadas por numerosos autores en sistemas soportados en ZrO₂ o CeO₂, no parece ser muy prometedor en otros, como la sílice, donde su efecto como dopante puede tener incluso un efecto perjudicial. Así, se han estudiado las causas de este comportamiento, estableciendo una relación entre la alta actividad y estabilidad catalítica del sistema monometálico de níquel con una fuerte interacción metal-soporte, debilitada por la presencia de cobalto, lo cual facilita el proceso de sinterizado y, con ello, un aumento en el tamaño promedio de partícula, que supone la desactivación del catalizador.

Sin embargo, en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (SRE), el cobalto ha mostrado buenas prestaciones. Una de las posibles razones son las condiciones menos exigentes de la reacción, ya que se realiza a baja temperatura (<600 °C), por debajo de la de Tamman ($T_{\text{Tamman Co}}=604$ °C). Sin embargo, hemos visto cómo, bajo las condiciones de reacción, el estado químico del cobalto metálico puede verse modificado por la formación de una fase

de carburo de cobalto superficial, la cual parece responsable de una mayor selectividad a acetaldehído, producto secundario proveniente de la deshidrogenación de etanol. Sin embargo, se ha demostrado cómo la adición de un segundo metal a la fase activa, en este caso el níquel, favorece la dispersión de esta, generando partículas de menor tamaño y una distribución de tamaños más estrecha, dando lugar a una importante disminución en la selectividad a acetaldehído, lo que parece correlacionar con una menor formación de la fase de carburo. Una de las posibles razones es que la adsorción de etanol en la superficie del cobalto, primera etapa en la reacción de reformado/deshidrogenación, es una reacción sensible a la estructura de la fase metálica, por lo que la formación de la fase activa de carburo de cobalto, activa en la deshidrogenación de etanol, requiere la formación de clústeres de cobalto de cierto tamaño, lo cuales estarían presente en menor medida en sistemas bimetalicos.

Por último, se han descrito las propiedades de una serie de sistemas de Au-Pd/SBA-15 preparados por un método de intercambio iónico, mediante la modificación previa de la superficie del soporte con grupos mercapto/sulfónicos, dando lugar a sistemas con una alta dispersión de la fase activa. Además, este método permite conservar el estado de oxidación de esta en forma de Pd^{2+} - Au^+ , lo cual parece ser clave en la selectividad de la reacción de síntesis directa de peróxido de hidrógeno (DSHP). Por otro lado, se ha comprobado cómo el tamaño de partícula tiene un papel principal en la selectividad de la reacción. Aunque la presencia de partículas de pequeño tamaño, y con ello de una mayor concentración de sitios activos, aumente la actividad del catalizador, el aumento al mismo tiempo en la concentración de defectos superficiales favorece la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 , lo que explicaría la baja producción neta de H_2O_2 en sistemas con tamaños de partícula excesivamente pequeños. En este sentido, la presencia de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ supone un aumento en el tamaño medio de partícula y también de la producción de H_2O_2 , que viene acompañado de la formación de clústeres de oro de mayor tamaño, que podrían inhibir la descomposición de H_2O_2 . Por último, la bifuncionalización superficial de los sistemas catalíticos mediante la inclusión de grupos $-\text{NH}_2$ no parece afectar al tamaño de partícula ni al estado químico de la fase metálica, y sin embargo produce una importante disminución en la actividad de la reacción de hidrogenación/descomposición de H_2O_2 , haciendo constante la producción de H_2O_2 en la DSHP debido a una alta selectividad. Esto podría relacionarse con la oclusión de los poros de menor tamaño de la SBA-15, observada por fisorción, evitando la difusión de los precursores metálicos a través de estos y, por tanto, restringiendo la formación de partículas de tamaño excesivamente reducido, que menoscaban la selectividad del proceso catalítico.

Anexos

I.	Identification of Outer and Inner Nickel Particles in a Mesoporous Support: How the Channels Modify the Reducibility of Ni/SBA-15 Catalysts. ChemNanoMat, 3 , 94–97.....	183
II.	Nickel Particles Selectively Confined in the Mesoporous Channels of SBA-15 Yielding a Very Stable Catalyst for DRM Reaction. Journal of physical-chemistry B, 122 , 500-510.....	189
III.	Understanding the Differences in Catalytic Performance for Hydrogenproduction of Ni and Co Supported on Mesoporous SBA-15. Catalysis Today, <i>in press</i>	201
IV.	Cobalt Carbide Identified as Catalytic Site for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde. ACS Catalysis, 7 , 5243-5247.....	209
V.	Bimetallic Ni-Co/SBA-15 Catalysts for Reforming of Ethanol: How Cobalt Modifies the Metal Phase and Product Distribution. Molecular Catalysis, <i>enviado</i>	215
VI.	Improving the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Au-Pd/SBA-15 Catalysts by Selective Functionalization. Molecular Catalysis, 445 , 142–151.....	231

Supported Catalysts

Identification of Outer and Inner Nickel Particles in a Mesoporous Support: How the Channels Modify the Reducibility of Ni/SBA-15 Catalysts

Alberto Rodriguez-Gomez and Alfonso Caballero*^[a]

Abstract: Two different nickel supported on SBA-15 catalytic systems have been prepared by means of impregnation (Ni/SBA-15-ImU) and deposition-precipitation (Ni/SBA-15-DP) methodologies. Upon calcination, Ni/SBA-15DP presents a well-developed nickel phyllosilicate phase, which after reduction gives rise to a dispersed and homogeneous metallic phase, mainly located inside the 5 nm in diameter mesoporous structure of the support. On the contrary, as evidenced by XRD and a double temperature programmed reduction (TPR) peak, the Ni/SBA-15-ImU catalyst presents two different NiO phases, which after reduction in hydrogen generate nickel particles in a wide range of sizes. In situ XAS and XPS have unambiguously showed that the distinct TPR profiles obtained for each system are related with particles located in and out the mesoporous structure of the SBA-15 channels. The particles inside the porous are more difficult to reduce, clearly showing a kind of confinement effect of the SBA-15 mesostructure, modifying the reducibility of the NiO phase.

Nickel supported catalysts constitute one of the most important systems for many industrial processes.^[1–3] Among them, the methane-reforming reactions for obtaining hydrogen have been extensively studied in the last years, in part due to the development of new natural gas extraction methodologies, such as the fracking processes.^[4] Although the metallic nickel particles are recognized as the active catalytic sites, there are many factors affecting the catalytic performance, mainly the particle size and the interaction with the support surface.^[5] In this sense, mesoporous supports have been claimed as good candidates for the improvement of catalytic performance. These materials typically present a very high surface area and a variable pore size, which at the same time can be used to control the size of the metallic particles when located inside

the internal mesopores.^[6] Thus, mesostructured silica SBA-15, with a mean porous diameter from 5 nm, can be used to obtain metallic particles within this size range, which are known to be appropriate high-performance nickel catalysts in methane-reforming reactions.^[7]

In this contribution we have prepared two different nickel catalysts supported on SBA-15 using different preparation methodologies. In this way, we have obtained systems with nickel particles located on the outer surface of the support nanoparticles, but also dispersed in the inner mesoporous surface. By combining bulk and surface sensitive techniques (in situ XAS and XPS), we have been able to discriminate between both kinds of nickel phases: a NiO supported on the external surface, presenting a low interaction with the SBA-15 support, which is easily reducible; and a second NiO phase located in the internal mesoporous structure which interacts more strongly with the support and reduces at a higher temperature.

As described in Supporting Information, two different 10%Ni/SBA-15 catalysts were prepared by impregnation (ImU) and deposition-precipitation (DP) methods. Both catalytic systems were submitted to characterization by XRD, TEM, temperature programmed reduction (TPR), X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD diagrams obtained after calcination at 550 °C (Supporting Information, Figure S1) show the formation of a NiO phase in the ImU sample (peaks at 37, 43 and 63°) and a nickel phyllosilicate phase in the DP catalyst (peaks at 34, 37 and 61°). TEM images of these catalysts (Figure 1) also show important differences between samples. In the calcined ImU catalyst (Figure 1 a) well-dispersed black spots appear, corresponding to isolated and aggregated NiO particles of around 5 nm, which are superimposed onto the mesoporous structure of SBA-15. On the contrary, in the calcined DP catalytic system (Figure 1 b), overlapped with the characteristic porous structure of the SBA-15, a filamentous structure appears that, according to the previous XRD diagram, corresponds to the nickel silicate phase.^[8] As reflected in Figure 2, the reduction processes of these two catalytic systems are completely different. In agreement with previous works for similar catalyst preparations, the TPR profile of the Ni/SBA-15-ImU catalyst presents two main peaks, the first at about the same temperature range as massive NiO, and the second one at a higher temperature (around 540 °C). In a generic way, without additional evidence, this second peak has been previously ascribed by other authors to

[a] A. Rodriguez-Gomez, Prof. A. Caballero
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and
Departamento de Química Inorganica
University of Seville
Av. Americo Vespucio, 49; 41092 Seville (Spain)
E-mail: caballero@us.es

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <http://dx.doi.org/10.1002/cnma.201600297>.

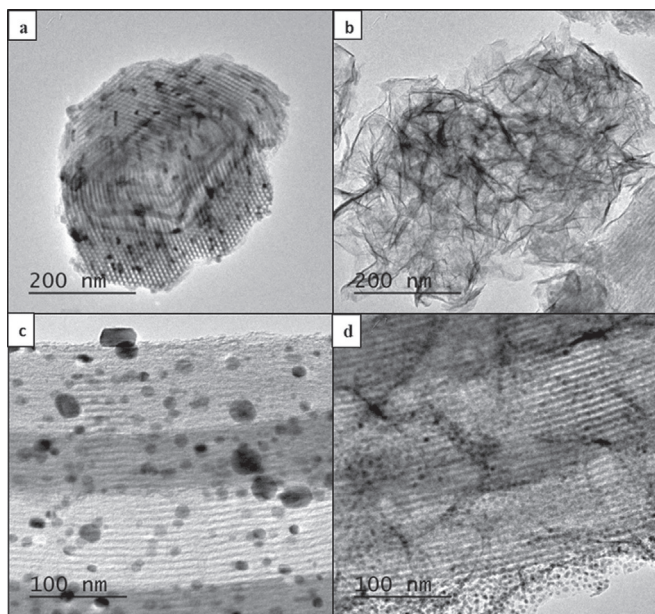


Figure 1. TEM images of calcined (a) Ni/SBA-15 ImU, (b) Ni/SBA-15 DP, and reduced (c) ImU and (d) DP catalysts.

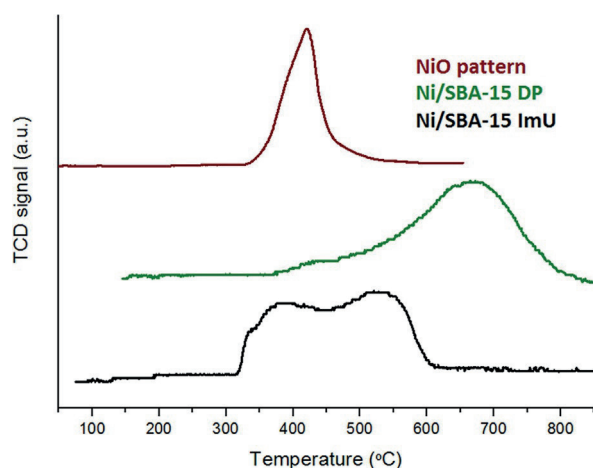


Figure 2. TPR reduction profiles of calcined nickel-based systems.

NiO in strong interaction with the silica support or in the interior of the mesoporous structure of SBA-15.^[7,9,10] On the other hand, the Ni/SBA-15-DP sample is dominated by a main peak centered at high temperature (660 °C), accompanied by a small and wide shoulder between 350 and 450 °C, once again approximately corresponding to the temperature reduction interval of massive NiO, whose TPR profile is also included in Figure 2. It is well-known^[11,12] that during the DP preparation procedure the silica surface of SBA-15 is partially dissolved, leading to the formation of a surface nickel silicate phase which, as previously reported, reduces at this high temperature.

After a reduction treatment with hydrogen at 750 °C, XRD (Supporting Information, Figure S1) shows in both systems the formation of a metallic nickel phase but with different crystallite sizes. The TEM image of the reduced DP catalyst (Fig-

ure 1 d) shows well and homogeneously dispersed nickel particles, with a mean diameter of about 4.5 nm. However, the impregnated ImU sample (Figure 1 c), which presented a very homogeneous NiO phase after the calcination treatment, now shows a bimodal distribution of reduced nickel entities: a relatively small number of big particles with sizes between 15 and 35 nm, and many smaller particles of around 5–10 nm in diameter. The big particles must be located outside the mesoporous structure of SBA-15, but from the inspection of the TEM image in Figure 1 c, it is not clear if the small particles are located outside or inside these mesoporous materials. An interesting question could be to establish if these two types of nickel particles correspond to the two main peaks observed in the TPR profile of the ImU sample in Figure 2. To clarify this point, a study of the reduction of these two catalysts has been accomplished by XAS and XPS under controlled in situ conditions.

As expected from the TPR profiles of Figure 2, the XANES spectrum obtained for the calcined ImU catalyst (Figure 3) corresponds to a well-crystallized NiO phase.^[13] After a reduction

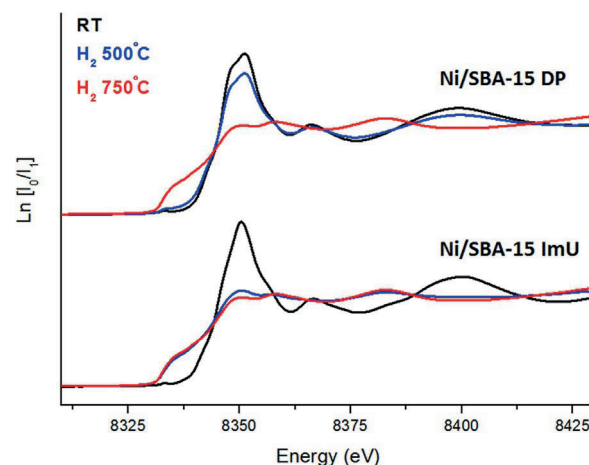


Figure 3. Ni K-edge XANES spectra of Ni/SBA-15 catalysts obtained at RT and after reduction at 500 °C and 750 °C.

treatment in hydrogen at 500 °C the nickel appears almost completely reduced to the metallic state. Finally, the reduction treatment at 750 °C yields a fully reduced nickel phase. On the other hand, the XANES spectrum for the calcined DP sample is characteristic of a phyllosilicate phase.^[14] This catalyst is barely affected by a hydrogen treatment at 500 °C (Figure 3) but is completely reduced to metallic nickel after a hydrogen treatment at 750 °C. Using the XANES spectra of the oxidized and metallic references, a linear combination procedure of the XANES spectra obtained after treatment with hydrogen at 500 °C has allowed us to estimate a reduction percentage of 90 and 25% for the ImU and DP samples, respectively, values roughly agreeing with the temperature reduction ranges previously obtained by TPR (Figure 2).

Surprisingly, a first inspection of the spectra obtained in similar reduction conditions by in situ XPS (Figure 4) does not seem to agree with the previous TPR and XAS experiments. Ni/

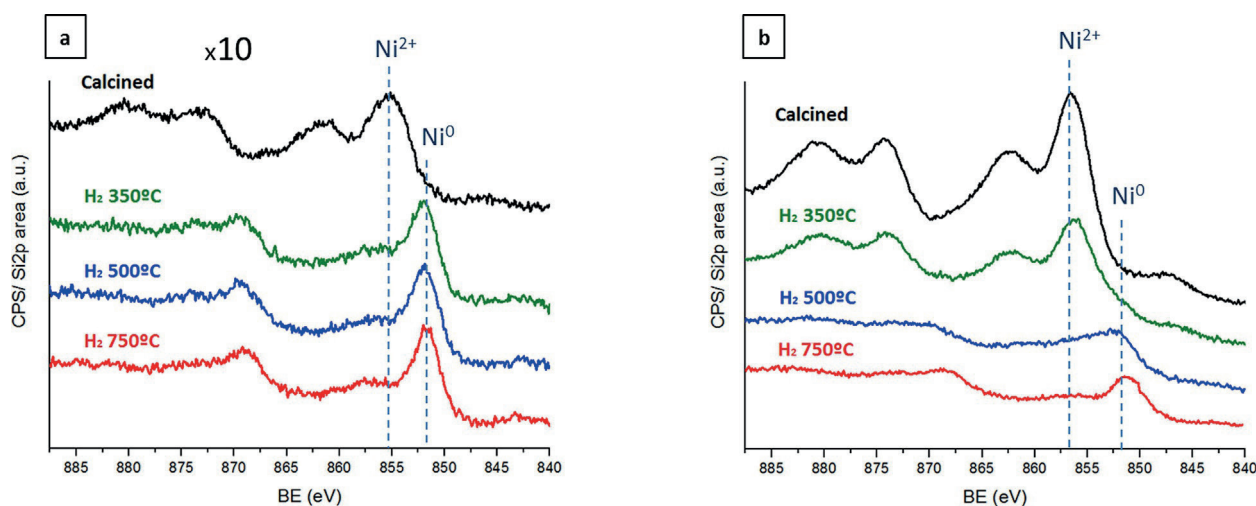


Figure 4. XPS spectra of Ni/SBA-15-ImU (a) and -DP (b) catalysts obtained at RT and after reduction at increasing temperatures.

SBA-15-ImU appears completely reduced after a treatment with hydrogen at 350 °C, remaining roughly unchanged after successive reduction treatments up to 750 °C in hydrogen. However, and according to the TPR profile of this sample, at this low temperature (350 °C) it should be expected that most of the nickel must remain oxidized. Similarly, the Ni/SBA-15-DP catalyst appears oxidized at 350 °C, but virtually reduced after a treatment at 500 °C, although the TPR and XAS showed that must not be the case for this temperature. Only the small shoulder centered at 400 °C should be affected after this treatment, remaining the main peak untouched. So, this result allows us to conclude that in the DP sample most of the nickel, unreduced at 500 °C but undetectable by XPS, is located in the channels of the SBA-15 support.

Attending on one hand to the surface sensitivity of XPS technique, and secondly the bulk sensitivity of XAS experiments in transmission mode, these results can be fully understood, clarifying the different oxidized phases existing in both catalysts. So, by reducing the ImU catalyst at 350 °C, only the first TPR peak is affected, indicating that the NiO phase reduced at this low temperature is the only one detected by XPS. Therefore, it must be located at the outer surface of SBA-15. According to the relative TPR peak intensities, this NiO phase corresponds to around 50% of total nickel content, and must be the precursor of the big nickel particles detected by TEM (Figure 1 c). The other half of the oxidized nickel, invisible to XPS but detected by XAS, remains as NiO and consequently corresponds to the smaller particles within the SBA-15 channels. So, just because of its location in the inner surface, this well-dispersed NiO phase presents a much lower reducibility, increasing the reduction temperature by 150 °C. It is worth noting that both NiO phases initially had similar particle sizes (see TEM images of Figure 1 a), meaning that the mesoporous channels of the support decrease the reducibility and at the same time prevent the sintering of nickel during reduction. Similarly, the metallic nickel detected by XPS for the Ni/SBA-15-DP catalyst reduced at 350 °C, mainly corresponding to the small shoulder at low temperature observed in the TPR

(Figure 2), should be a superficial oxidized nickel phase, in this case also generating well-dispersed nickel particles, as observed in the TEM image of Figure 1 d. In this case, although most of the nickel remains oxidized after reduction at 500 °C, this inner oxidized phase is hidden for the surface-sensitive XPS technique. Considering that, unlike the DP process, the impregnation procedure does not modify the chemical nature of the SBA-15 surface (see preparation methods in Supporting Information), these differences in reducibility seem to come just from a confinement effect generated by the mesoporous structure of this support.

In summary, we have successfully identified the different chemical behaviors of the oxidized nickel phases located in- and outside the mesoporous of SBA-15 silica support. In the Ni/SBA-15-ImU catalyst, the reduction process of initially similar NiO particles of about 7–8 nm in diameter differs depending on their location. Particles in the inner porous structure are harder to reduce than the outer particles. At the same time, the outer NiO particles sintered during reduction, increasing their size up to 35 nm while the inner ones, despite the higher reduction temperature, maintain roughly the size of the original NiO particles. On the other hand, the calcined Ni/SBA-15-DP catalyst presents a main oxidized phase of nickel silicate besides a minority one resembling NiO. Both phases, including that reducing at low temperature generate well-dispersed metallic particles of about 4–5 nm, mainly located inside the SBA-15 channels.

Experimental Section

Experimental details are included in the Supporting Information file.

Acknowledgements

We thank the FEDER program and the “Ministerio de Economía y Competitividad” of Spain (Projects ENE2011-24412 and

CTQ2014-60524-R) for funding this research. Also, we thank the ESRF facility and staff (BM25 SPLINE beamline) and ALBA facility and staff (BL22 CLAESS beamline) for their experimental support. A.R.G thanks also the Spanish Government for the PhD fellowship (BES-2012-061744).

Keywords: in situ XAS · in situ XPS · nickel catalysts · nickel phyllosilicate · SBA-15

[1] V. P. Ananikov, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964.
 [2] F. L. Chan, A. Tanksale, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *38*, 428.
 [3] V. M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, J. P. Holgado, A. Caballero, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 82.
 [4] Q. Wang, X. Chen, A. N. Jha, H. Rogers, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 1.
 [5] J. Wei, E. Iglesia, *J. Catal.* **2004**, *224*, 370.

[6] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 299.
 [7] A. J. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles, *Fuel Process. Technol.* **2016**, *146*, 99.
 [8] X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, X. Li, Y. Zhu, Y. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5914.
 [9] M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin, *Fuel* **2016**, *165*, 289.
 [10] M. E. Gálvez, A. Albarazi, P. Da Costa, *Appl. Catal. A* **2015**, *504*, 143.
 [11] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2722.
 [12] B. Lu, Y. Ju, T. Abea, K. Kawamoto, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56444.
 [13] V. M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, J. P. Holgado, A. Caballero, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2919.
 [14] J. Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, M. Verdaguer, A. Michalowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2059.

Manuscript received: October 14, 2016

Revised: November 16, 2016

Accepted Article published: November 23, 2016

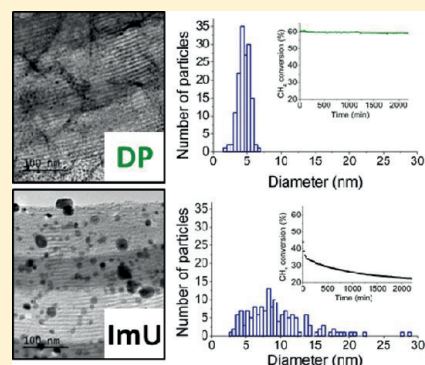
Final Article published: December 5, 2016

Nickel Particles Selectively Confined in the Mesoporous Channels of SBA-15 Yielding a Very Stable Catalyst for DRM Reaction

Alberto Rodriguez-Gomez, Rosa Pereñiguez, and Alfonso Caballero*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and Departamento de Química Inorgánica, University of Seville, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092, Seville, Spain

ABSTRACT: A series of four Ni catalysts supported on SBA-15 and on a high SiO₂ surface area have been prepared by modified impregnation (ImU) and deposition–precipitation (DP) methods. The catalysts have been extensively characterized, including *in situ* XAS (bulk sensitive) and XPS (surface sensitive) techniques, and their catalytic activities evaluated in the dry reforming reaction of methane (DRM). The combined use of XPS and XAS has allowed us to determine the location of nickel particles on each catalyst after reduction at high temperature (750 °C). Both Ni/SiO₂-DP and Ni/SBA-15-DP catalysts yield well-dispersed and homogeneous metallic phases mainly located in the mesoporosity of both supports. On the contrary, the Ni/SiO₂-ImU and Ni/SBA-15-ImU catalysts present a bimodal distribution of the reduced nickel phase, with nickel metallic particles located out and into the mesoporous structure of SiO₂ or the SBA-15 channels. The Ni/SBA-15-DP catalyst was found the most stable and performing system, with a very low level of carbon deposition, about an order of magnitude lower than the equivalent ImU catalyst. This outstanding performance comes from the confinement of small and homogeneous nickel particles in the mesoporous channels of SBA-15, which, in strong interaction with the support, are resistant to sintering and coke deposition during the demanding reaction conditions of DRM.



1. INTRODUCTION

Heterogeneous supported nickel catalysts have received considerable attention in the last decades.^{1–4} Although well-known as the main catalytic system for the industrial steam reforming of hydrocarbons,^{5–7} they are also important in many other catalytic reactions, both in well-established industrial processes as well as others being currently developed. Among the latter, the dry reforming of methane (DRM) using CO₂ as reactive has been extensively studied in the last years, especially after the recent and fast development of new natural gas extraction methodologies, such as the fracking processes.^{8,9} As this greenhouse gas is often contained in natural gas fields, the DRM process consumes CO₂ while avoiding its emission to the atmosphere.^{10–12} It is well-known that this methane reaction proceeds on catalytic sites of the nickel metallic particles.¹³ However, there are many known factors affecting the catalytic performance, mainly particle size and interaction with the support surface.^{13–19} Also, deposition of carbon over the catalyst, one of the main causes of deactivation, extremely depends on the nickel particle properties and the interaction with the support.^{20–25}

In this sense, the use of mesoporous supports has been proposed as a good alternative for the improvement of catalytic performance.^{26,27} Typically presenting a very high surface area and a variable size of the porosity,²⁸ these kinds of materials could also play a role in controlling the size of the metallic particles. Its location on the external surface of these supports or in their internal mesoporosity affects the shape and size of the metal particles, thus modifying the catalytic performance.²⁹

The mesostructured silica SBA-15 has a high internal area, consisting of hexagonal pores with a mean diameter from 5 nm and framework walls of about 3–6 nm, presenting a remarkable hydrothermal and mechanical stability.²⁸ Considering the harsh reaction conditions needed for the DRM process, these characteristics make the SBA-15 suitable for the process, which at the same time can be used to obtain metallic particles within this size range, known appropriate to obtain high performance nickel catalysts.³⁰

In this contribution, we have studied four nickel catalysts supported on two different mesoporous solids: a high surface area SiO₂, presenting a high amount of open mesoporous surface, and a SBA-15 silica support with the mesoporous channels described below. In both cases, we have used two different preparation methodologies: an impregnation procedure (Ni/SiO₂-ImU and Ni/SBA-15-ImU samples) and a deposition–precipitation method (Ni/SiO₂-DP and Ni/SBA-15-DP samples). While the former is a well-known method used for decades, the deposition–precipitation one, although also currently well-known, is relatively new and has been extensively used for preparing catalysts for DRM reaction.^{31–33} In this way, we have succeeded to get systems with nickel particles located on the outer surface of the support nanoparticles but also dispersed within the mesoporous surface

Special Issue: Miquel B. Salmeron Festschrift

Received: April 24, 2017

Revised: July 5, 2017

Published: July 19, 2017

of both supports. By using simultaneously two *in situ* spectroscopy techniques, one of them bulk sensitive (XAS) and the other one surface sensitive (XPS), we have been able to discriminate nickel phases in different locations; a NiO phase supported in the external surface, easily reducible and with a low interaction with the supports, and a second oxidized nickel phase located in the internal mesoporous structure which always interacts more strongly with the support, as reflected in their higher reduction temperature. These features have allowed us to correlate each nickel phase with the different behaviors under reaction conditions. The best catalytic performance has been obtained when the nickel particles are located in the mesoporous channels of the SBA-15 support.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Catalyst Preparation. A high surface area SiO₂ powder (Sigma-Aldrich, CAS: 112926-00-8) and a synthesized SBA-15 were used as supports. The mesoporous silica SBA-15 was prepared according to a method previously described in the literature,^{34,35} using a molar relation of 1:0.02:9.91:320 TEOS:P123:HCl:H₂O (TEOS: Sigma-Aldrich, CAS: 78-10-4; HCl: Sigma-Aldrich, CAS: 7647-01-0; Pluronic P-123: Sigma-Aldrich, CAS: 9003-11-6). In a typical procedure, 18 g of P123 was dissolved in 270 mL of distilled water, and under stirring, 135 mL of HCl in 540 mL of water was added. This solution was transferred into six glass bottles and heated up to 50 °C. Under static conditions, 5.9 mL of TEOS was added in each bottle and kept at 50 °C for 18 h. After that, the white product obtained was filtered and washed with 6 L of boiling distilled water. The product was dried under a vacuum at 70 °C and calcined in static air for 3 h at 550 °C using a ramp of 1 °C/min.

Active metal phase was introduced on both supports by two different methods. One of them consists of a deposition–precipitation method (DP) using urea (Alfa Aesar, CAS: 57-13-6) as a precipitant agent following a modified Liu et al. protocol.³⁶ Briefly, 1 g of calcined SBA-15 or SiO₂ was dispersed in 150 mL of 0.01 M HNO₃ (Sigma-Aldrich, CAS: 7697-37-2) with the metal precursor Ni(NO₃)₂·6H₂O (Pan-reac, CAS: 13478-00-7). After 1 h of stirring, 11.37 g of urea was added to the solution and *T* increased up to 105 °C under refluxing conditions. The mix was kept on stirring for 2 h before cooling it down to room temperature (RT). The dispersed powder was filtered and washed with distilled water and dried at 110 °C for 24 h, and finally calcined in static air for 3 h at 550 °C (using a ramp of 1 °C/min). The resulting products were labeled as 10% Ni/SBA-15-DP and 10% Ni/SiO₂-DP, respectively. A similar treatment without nickel was used to obtain the SBA-15-DP and SiO₂-DP modified supports. The 10% Ni/SBA-15-ImU and 10% Ni/SiO₂-ImU catalysts were prepared by incipient wetness impregnation assisted with ultrasound. Typically, 1 g of support was added to 1.8 mL of solution and mixed under ultrasound for 5 min, heated at 40 °C overnight, and finally calcined in 50 mL/min of argon at 550 °C for 3 h using a heating ramp of 1 °C/min.

2.2. N₂ Physisorption. N₂ adsorption/desorption isotherms and BET surface areas were obtained at 77 K using a TRISTAR II (Micromeritics) instrument. Catalytic systems were pretreated under a vacuum at 150 °C prior to the adsorption/desorption experiment. Surface areas were calculated according to the BET method. Porosity was calculated by the BJH method.

2.3. X-ray Diffraction (XRD). Diffractograms for calcined and previously reduced samples were recorded in a PANalytical X-Pert PRO diffractometer with a Cu source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Cu $K\alpha$), working in a Bragg–Brentano configuration and equipped with an X'Celerator Detector, a real time multiple strip (RTMS) X-ray detector provided with an integrated array of parallel detectors allowing an up to 128-fold decrease in measurement time (active range of $2\theta = 2.18^\circ$). The data acquisition was carried out in a 2θ range of 10–80°, a step of 0.05°, and an acquisition time of 240 s, with a total acquisition time of 43 min.

2.4. Temperature-Programmed Reduction (TPR). The temperature-programmed reduction profiles were obtained using a thermal conductivity detector based on a Wheatstone bridge previously calibrated using commercial CuO. A 5% H₂/Ar calibrated mix was used as both carrier and reference gas (flow rate of 50 mL/min). An amount of sample that would consume approximately 100 μmol of H₂ was used for the experiment. Typically, the experiment was carried out from RT up to 900 °C using a heating ramp of 10 °C/min. All of the experimental conditions were chosen to ensure that no peak coalescence occurred.³⁷

2.5. Transmission Electronic Microscopy (TEM). TEM images were obtained in a Philips CM200 microscope operating at 200 kV. Samples were dispersed on ethanol and deposited onto a copper grid coated with a lacey carbon film. Histograms for particle size distribution were obtained by sampling 150 particles.

2.6. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). XAS (EXAFS and XANES regions) was recorded at the BL22 beamline (CLAESS) of ALBA synchrotron and the BM25A beamline (SPLINE) of ESRF synchrotron facilities. An optimum weight of sample to maximize the signal/noise ratio in the ionization chambers was pelletized through a hydraulic press of 13 mm at 3 tons and analyzed in transmission mode in a multipurpose “*in situ*” cell for gas–solid reactions. XAS spectra were collected at different temperatures during treatments of the samples in 5% H₂/Ar flow (50 mL/min). A standard Ni-foil was measured and used for energy calibration. XAS spectra of the Ni K-edge were recorded from 8200 to 9200 eV, with a step of 0.5 eV across the XANES region. Once extracted from the XAS spectra, the EXAFS oscillations were Fourier transformed (F.T.) in the range 2.4–11.0 \AA^{-1} . Spectra were analyzed using the software package IFEFFIT.^{38,39} The coordination number, interatomic distance, Debye–Waller factor, and inner potential correction were used as variable parameters for the fitting procedures.

2.7. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS experiments were carried out in VG-ESCALAB 210 equipment over pelletized samples. Samples were introduced in a prechamber at 10^{−7} Torr. Acquisition was performed in an appendant analysis chamber equipped with a SPECS Phoibos 100 hemispheric analyzer at 10^{−9} Torr using Mg $K\alpha$ radiation ($E = 1.5418 \text{ keV}$) with 20 mA of anode current and 12 kV of potential acceleration. Before acquisition, each sample was treated *in situ* at different *T* (350, 500, and 750 °C) in a flow of 5% H₂/Ar at atmospheric pressure using a cell chamber attached to the above-mentioned prechamber.

2.8. Catalytic Activity Tests. Dry reforming of methane (DRM) tests were performed using 20 mg of catalyst held in a tubular quartz reactor through wool quartz. The catalyst was mixed with 80 mg of SiC in order to avoid heat transport limitations. The catalytic systems were pretreated in 5% H₂/Ar

Table 1. Specific Surface Areas and Average Pore Size Obtained from N₂ Adsorption/Desorption Isotherms, Nickel Atomic Percentage Calculated from XPS Spectra, Average Crystallite Size by the Scherrer Equation, and Average Particle Size by TEM for the Different Supports and Ni-Based Systems

	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	average pore size ^a (nm)	Ni _{surf} by XPS (% _{at})	average NiO/Ni crystallite size (XRD ^b)	average Ni particle size (TEM ^c)
SBA-15	698	6.7			
Ni/SBA-15 ImU [calcined/H ₂ , 750 °C]	440/338	6.5/7.2	0.68/0.38	17.0/16.7	-/9.7
SBA-15 treated with urea	249	9.1			
Ni/SBA-15 DP [calcined/H ₂ , 750 °C]	301/265	8.8/10.7	11.27/1.81	5.7/3.7	-/4.4
commercial SiO ₂	534	4.3			
Ni/SiO ₂ ImU [calcined/H ₂ , 750 °C]	451/433	4.5/4.3	0.86/0.42	11.0/19.5	-/21.7
commercial SiO ₂ treated with urea	331	8.2			
Ni/SiO ₂ DP [calcined/H ₂ , 750 °C]	331/240	6.3/7.1	5.05/1.38	6.1/3.6	-/5.7

^aObtained by the BJH method. ^bCalculated from the Scherrer equation. ^cObtained by sampling 150 particles.

at 750 °C for 1 h with a heating ramp of 10 °C/min. Reaction was carried out with a nondiluted mix (1:1) of 40 mL/min of CH₄ and 40 mL/min of CO₂ at 750 °C for 40 h. Reaction products were analyzed by GC using an Agilent 490 microGC equipped with three microcolumns. Two were molecular sieves, one of them using argon as carrier gas to detect H₂ and the second to detect methane and carbon monoxide with helium as carrier gas. The third was a polar column to analyze carbon dioxide and water. Each column was equipped with a TCD detector. The conversion and selectivities were calculated using the following equations:

Methane conversion:

$$\text{CH}_4\text{-conv (\%)} = \frac{1 - \frac{[\text{CH}_4]_{\text{OUT}}}{[\text{CH}_4]_{\text{IN}}}}{1 + \frac{[\text{CH}_4]_{\text{OUT}}}{[\text{CH}_4]_{\text{IN}}}} \times 100 \quad (1)$$

Carbon dioxide conversion:

$$\text{CO}_2\text{-conv (\%)} = \frac{1 - \frac{[\text{CO}_2]_{\text{OUT}}}{[\text{CO}_2]_{\text{IN}}}}{1 + \frac{[\text{CO}_2]_{\text{OUT}}}{[\text{CO}_2]_{\text{IN}}}} \times 100 \quad (2)$$

Selectivity to hydrogen:

$$\text{H}_2\text{-selectivity (\%)} = \frac{[\text{H}_2]_{\text{OUT}} \left(1 + \frac{\text{CH}_4\text{-conv (\%)}}{100}\right)}{2 \left([\text{CH}_4]_{\text{IN}} - [\text{CH}_4]_{\text{OUT}} \left(1 + \frac{\text{CH}_4\text{-conv (\%)}}{100}\right)\right)} \times 100 \quad (3)$$

2.9. Thermogravimetric Analysis (TG). The thermal behavior of the used catalysts was characterized in a thermogravimetric analyzer (TA SDT Q600). Experiments were carried out within a *T* range of 25–900 °C in air under a dynamic atmosphere (flow rate of 100 mL/min) and a heating rate of 10 °C/min. The mass of catalyst was 5 mg. Results of the measurements were evaluated online using the SDT Q600 software.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Physical and Chemical Characterization of Calcined Systems. After the calcination treatment of the freshly prepared samples, they were submitted to a characterization study by N₂ adsorption analysis (BET, BJH), XRD,

TEM, XAS, and XPS. The adsorption isotherms obtained for all of the systems were type IV, typical for mesoporous materials. However, as reflected in Table 1, significant differences in BET surface area and mean porous size are observed. In the case of the SBA-15 support, the impregnated sample reduces the specific surface about 40% (from 698 to 440 m²/g), while the urea treatment accomplished during the DP process of nickel (also done without nickel as a blank) gives rise to an important surface decrease of around 60%, with the simultaneous collapse of the smaller porosity (mean size increasing from 6.7 to 9.0 nm). Values are lower for the SiO₂ support: a surface reduction of 15% after impregnation (from 534 to 451 m²/g) and of 40% after urea treatments (with or without nickel). Finally, the porosity partially collapses after the urea treatment (mean size increasing from 4.3 to 8.0 nm).

The images obtained by TEM, as those included in Figure 1, show important differences between the four calcined systems. Both DP samples (labels a and b) seem to present the characteristic “fibrous” microstructures of nickel phyllosilicate

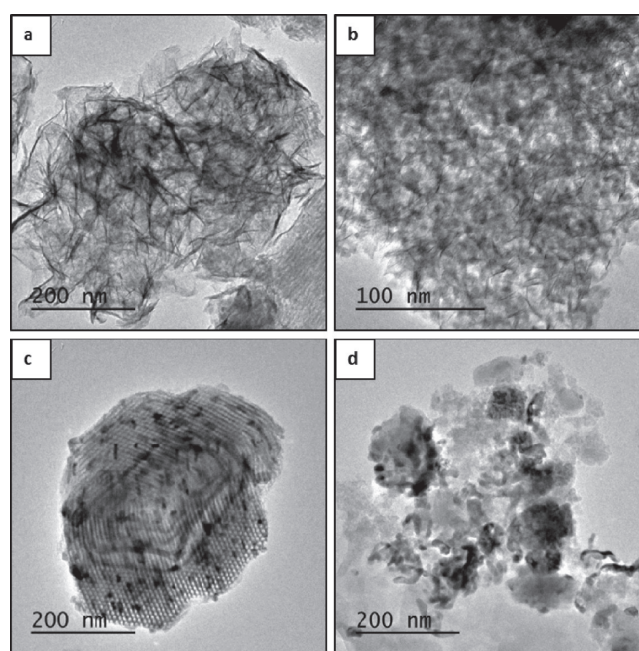


Figure 1. TEM images for calcined Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c), and Ni/SiO₂ ImU (d).

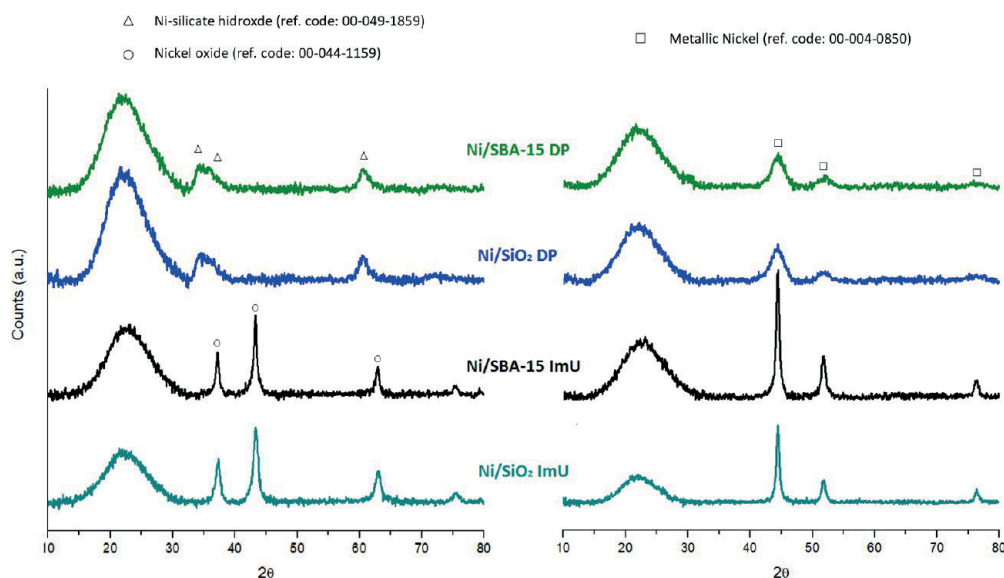


Figure 2. XRD patterns for (left) calcined and (right) treated in 5% H₂/Ar at 750 °C nickel-based systems.

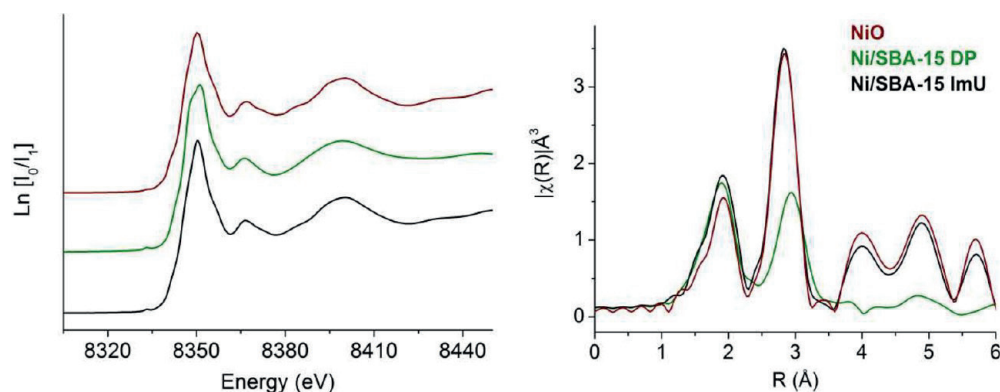


Figure 3. Ni–K edge XANES spectra (left) and Fourier transform functions of the EXAFS oscillations (right) for calcined nickel-based systems supported in SBA-15.

phase,^{40,41} overlapped with the porous structure of the SBA-15 and the SiO₂, respectively. The XRD diagrams in Figure 2 confirm the presence of a nickel phyllosilicate phase, identified by the peaks at 34, 37, and 61°. No peaks from a NiO phase could be detected. The TEM images of the two ImU catalysts (Figure 1, labels c and d) show black spots which are clearly identified as a NiO phase by XRD (Figure 2, peaks at 37, 43, and 63°). The assignment of these phases for both Ni/SBA-15 catalysts has been confirmed by XAS spectroscopy. As shown in Figure 3, the XANES spectrum of the ImU sample, and especially the white line, is characteristic of NiO⁴² and different from that of the Ni/SBA-15-DP sample, which correspond to the nickel silicate identified below. Also, the Fourier transforms (Figure 3, right) obtained from the EXAFS of the calcined Ni/SBA-15-ImU sample clearly correspond to NiO, with a very intense peak centered at 2.83 Å from the Ni–Ni second neighbor of the cubic phase.⁴² At 2.93 Å appears the equivalent Ni–Si contribution for the phyllosilicate in the Ni/SBA-15-DP catalyst.^{43,44}

Finally, the XPS data have shed additional light on the physical and chemical state of these calcined catalysts. As pointed out in Figure 4, XPS show different positions for the main peak of calcined DP and ImU samples, 856.6 and 855.1 eV, respectively, which can again be ascribed to the presence of,

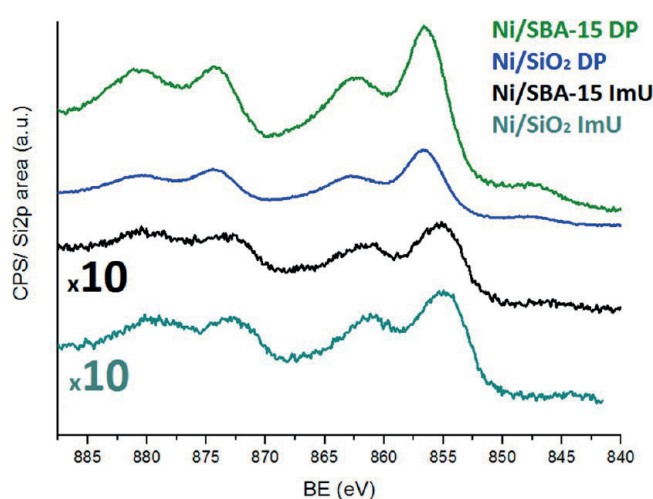


Figure 4. XPS spectra for calcined nickel-based systems.

respectively, nickel phyllosilicate and NiO phases.^{44,45} It is also interesting to remark on the intensity differences (Table 1) depending on the support (SiO₂ or SBA-15) and on the preparation method (ImU or DP). These intensities are about an order of magnitude higher for both Ni supported DP

D

systems, which must be related to a better dispersion of the nickel oxidized phase over the supports, as reflected in Table 1. It is also interesting to note that the Ni/SiO₂-ImU signal is more intense than the equivalent Ni/SBA-15-ImU catalyst, once again in agreement with the crystallite sizes of the nickel oxide particles in the calcined samples determined by XRD (Table 1).

3.2. Study of the Reduction Processes and the Reduced Catalytic Systems. The reduction of the oxidized nickel phases has been monitored by TPR. As shown in Figure 5, the profiles of ImU and DP catalysts present very different

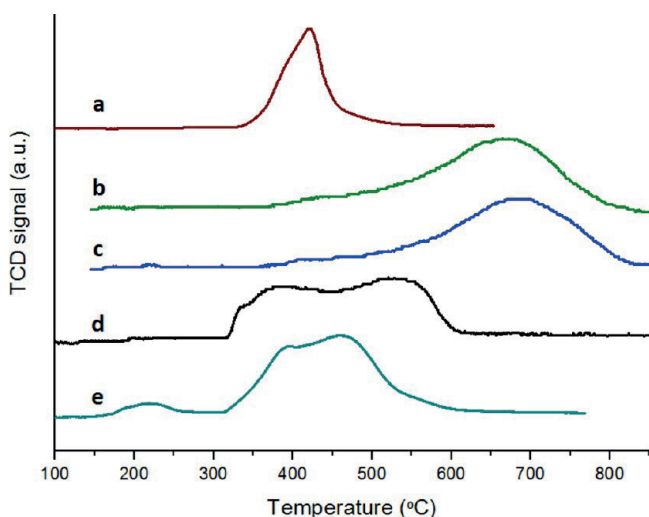


Figure 5. Temperature-programmed reduction profile for a NiO pattern (a), calcined Ni/SBA-15 DP (b), Ni/SiO₂ DP (c), Ni/SBA-15 ImU (d), and Ni/SiO₂ ImU (e).

features. Both DP samples have similar profiles, with a main peak at around 660 °C, previously assigned to a nickel phyllosilicate phase,⁴³ and an additional wide, small shoulder centered at about 400 °C, a temperature range characteristic of NiO reduction. Similarly, just as previously reported,²⁶ the ImU samples present also two peaks, in these cases at lower temperature and with similar intensities. In Ni/SBA-15-ImU, these peaks are centered at 375 and 525 °C, and in Ni/SiO₂-ImU, they are centered at 375 and 460 °C. As the XRD diagram of these samples (Figure 2) showed that only NiO is present in both ImU catalysts, these two peaks must correspond to two different NiO phases coexisting within the catalysts with different degrees of interaction with the supports. The first one, reducing at lower temperature, seems to be similar to massive NiO. The second one, with a higher reduction temperature, must correspond to a NiO phase interacting more strongly with the supports.⁴⁶ The observed differences in the TPR profiles of both ImU samples can be related to the slightly different particle size ranges (Table 1) but also considering that particles with similar size present a stronger interaction when located inside the mesoporous channel of the SBA-15 support. The results of these reduction processes are reflected both in the XRD diagrams of Figure 2 and the TEM images of Figure 6. Both DP samples generate small and homogeneous nickel particles of about 4–6 nm (Table 1, calculated from the Scherrer formula and Figure 7 evaluated from TEM images). It is worth noting that, in Ni/SBA-15-DP, many nickel particles seem to be aligned with the mesoporous channels of support but also encapsulated in a

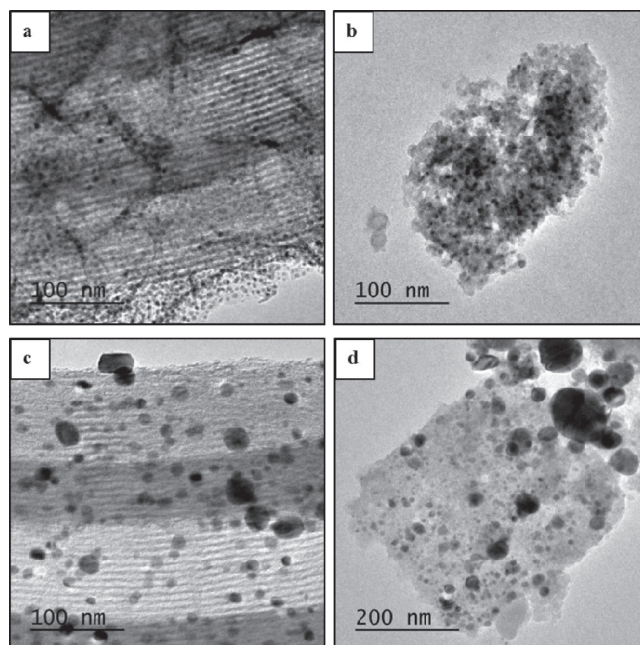


Figure 6. TEM images for reduced Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU(c), and Ni/SiO₂ ImU (d).

phase of amorphous appearance, which must come from the partial solution of SBA-15 during the deposition–precipitation process.^{45,47} The state of impregnated Ni/SBA-15-ImU and Ni/SiO₂-ImU samples is completely different, with a mean diameter particle around 15–20 nm (Table 1, Scherrer calculation) but heterogeneously distributed. The analysis of TEM images (Figure 7) shows a large number of particles with a diameter between 5 and 15 nm and a relatively small number of larger particles of 25–35 nm, and even larger than that for the silica supported system.

The reduction processes of both SBA-15 supported catalysts have also been analyzed by *in situ* XAS spectroscopy. Figure 8 shows the XANES and F.T. of the EXAFS spectra obtained for the Ni/SBA-15-ImU catalyst at RT (after calcination), during hydrogen reduction at 500 °C and at RT after the hydrogen reduction treatment at 750 °C. As indicated before, the XANES of the calcined sample, characteristic of a NiO phase, evolves after reduction at 500 °C to an almost completely reduced metallic nickel phase. Only the slightly more intense white line reveals the presence of a small proportion of remaining nickel oxide. The reduction treatment at 750 °C yields a completely reduced nickel phase.¹⁷ Using the XANES spectra of oxidized and metallic references, a linear combination procedure of the XANES spectra obtained after treatment with hydrogen at 500 °C has allowed us to estimate a reduction percentage of 90% for this ImU sample (Table 2). As shown in Figure 9, where these reduction temperatures are tagged in the TPR profiles, overall these results are as expected. The F.T. obtained from the EXAFS region (Figure 8, right) also show consistent results. The two main peaks at 1.8 and 2.83 Å obtained for the calcined Ni/SBA-15-ImU sample are characteristic of a NiO phase.² Also, the spectrum obtained at 500 °C, with a main peak at 2.50 Å, agrees with the TPR profile, indicating virtually total nickel reduction. In this sense, it is important to note that the differences in intensities observed for both reducing treatments come from the different temperatures of the spectra acquisition: 500 °C and room temperature, respectively, which change the

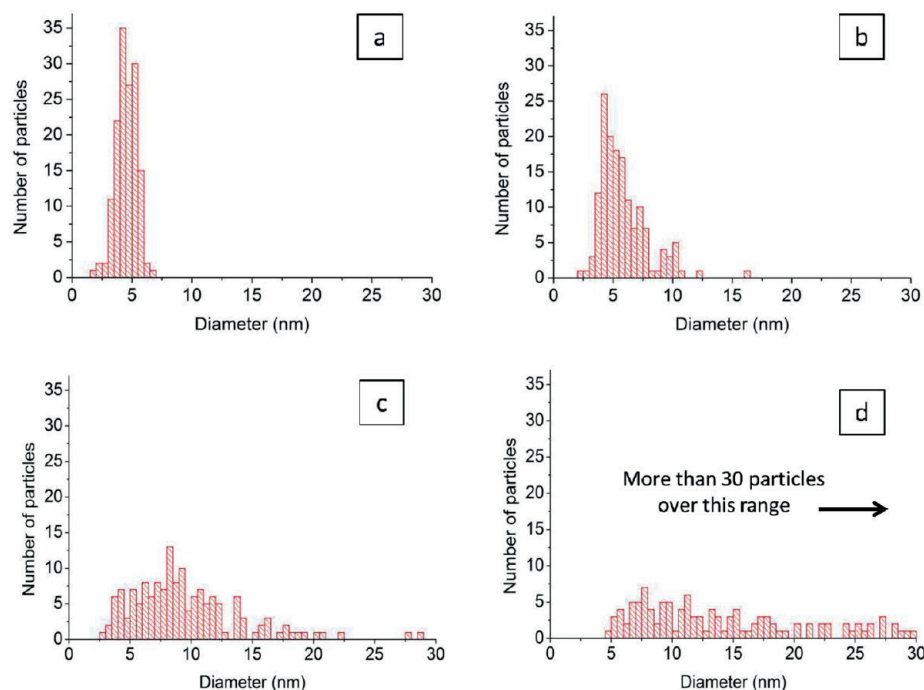


Figure 7. Particle size distribution for reduced Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU(c), and Ni/SiO₂ ImU (d).

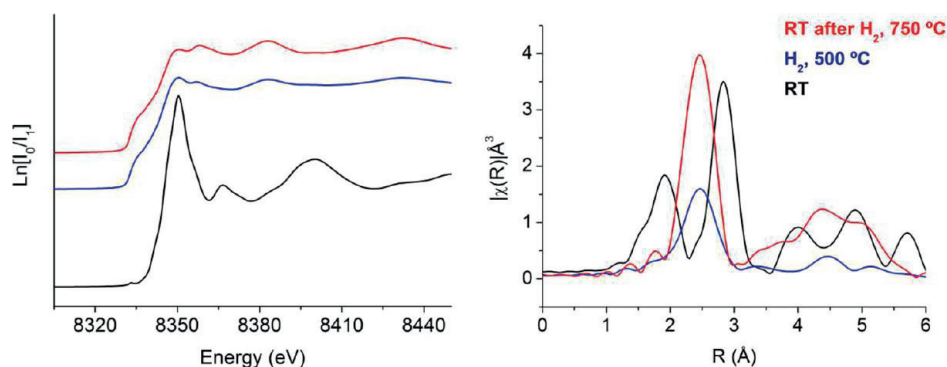


Figure 8. Ni–K edge XANES spectra (left) and Fourier transform functions of the EXAFS oscillations (right) obtained for Ni/SBA-15 ImU during the indicated treatments.

Table 2. Percentage of Ni⁰ Calculated by Linear Combination of XANES Spectra and Best Fitting Values Obtained from the EXAFS of Reduced Samples

	Ni ⁰ at 500 °C in H ₂ ^a (%)	Ni ⁰ at 750 °C in H ₂ ^a (%)	C.N. ^b	ΔE ⁰ (eV)	R ^b (Å)	D–W (Å ² × 10 ^{−3})
Ni/SBA-15 ImU	90	100	11.4	6.8	2.47	6
Ni/SBA-15 DP	25	100	10.2	6.7	2.47	6

^aCalculated by lineal combination of XANES spectra. ^bReferred to C.N. of 12 and R of 2.48 Å of a reference Ni-foil, after H₂ 750 °C.

amplitude of the EXAFS oscillation through the Debye–Waller factors. By EXAFS spectrum fitting analysis of the totally reduced Ni/SBA-15-ImU catalyst, a value of 11.4 has been obtained for the Ni–Ni coordination number (CN), close to the value 12 of bulk nickel, which is also compatible with particles larger than 10 nm in diameter, as previously obtained by Scherrer and TEM images (Table 1).

The behavior of the Ni/SBA-15-DP catalyst is drastically different. As shown in Figure 10, the original XANES of the DP sample characteristics of nickel silicate undergoes only small changes after reduction at 500 °C, with only a small fraction of reduced nickel (25%, obtained by linear combination, Table 2). Finally, in agreement with TPR (Figure 9) at 750 °C, nickel

appears completely reduced. The mean Ni–Ni coordination number of 10.2 obtained by fitting analysis of the EXAFS spectrum also agrees with TEM and XRD data (Table 1), indicating the presence of smaller nickel particles.

Although a similar XAS study over both Ni/SiO₂ samples has not been done because of beam time availability, considering the previous TPR and XRD results exhibited above, a similar behavior to the Ni/SBA-15 catalysts could be expected for these two catalysts.

As previously shown for DP samples,⁴⁸ the characterization of reduction processes by *in situ* XPS gives seemingly contradictory results. Figure 11 includes the XPS obtained for the different catalysts under the indicated *in situ* conditions:

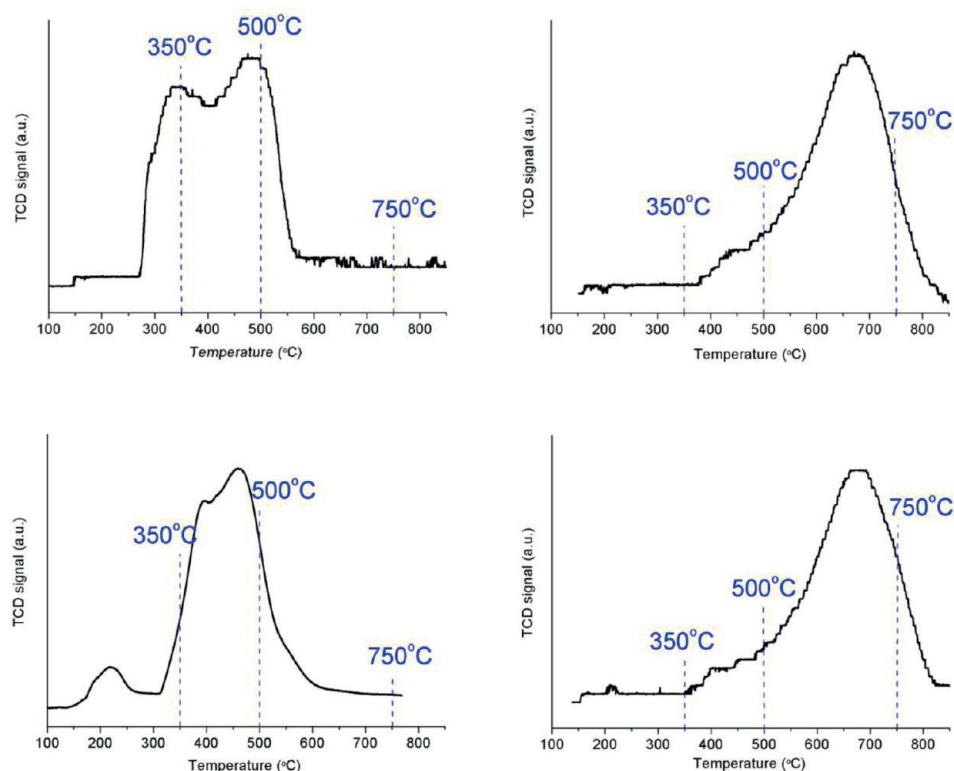


Figure 9. TPR profiles of the nickel supported systems.

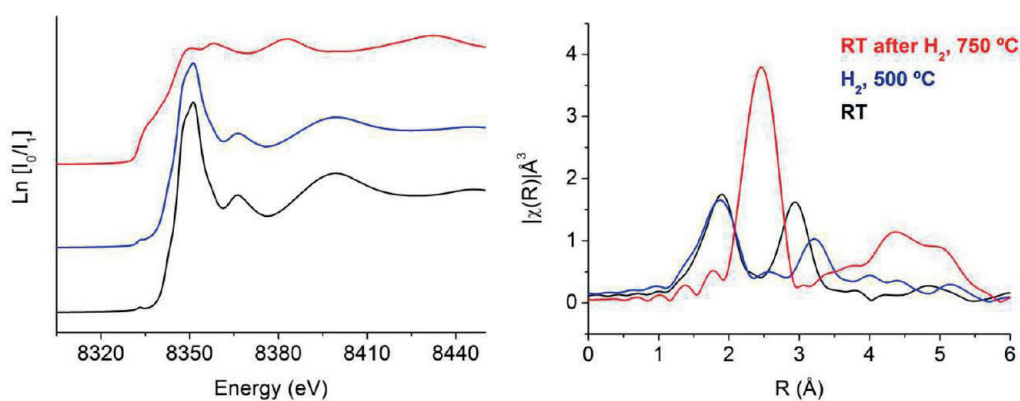


Figure 10. Ni–K edge XANES spectra (left) and Fourier transform functions of the EXAFS oscillations (right) obtained for Ni/SBA-15 DP during the indicated treatments.

samples calcined and after hydrogen reduction at 350, 500, and 750 °C, respectively. As discussed above (Figure 4), spectra of both calcined ImU samples are characteristic of NiO, while the corresponding two DP samples show spectra attributed to Ni²⁺ species of a phyllosilicate phase.^{44,45}

With respect to the two ImU samples, the different behavior of both catalysts after the hydrogen treatments is noteworthy. While the Ni/SBA-15-ImU sample appears completely reduced at 350 °C, without further major changes at temperatures up to 750 °C, the Ni/SiO₂-ImU catalyst is only partially reduced at the lowest temperature, being completely reduced at 500 °C. According to the TPR profiles in Figure 9, at this low temperature of 350 °C, most of the nickel should remain oxidized in both ImU catalysts, especially in the SBA-15 supported sample whose TPR profile extends at even higher temperature. However, considering the surface sensitivity of the XPS technique, this result indicates that the small fraction of

nickel reduced at 350 °C in the Ni/SBA-15-ImU sample must correspond to NiO on the surface support. Accordingly, the unreduced fraction, undetectable by XPS, must be located at the inner surface of the mesoporous channels. A similar interpretation can be done for the Ni/SiO₂-ImU samples, but in this case the NiO particles reducing above 350 °C must be located in the mesoporous of the SiO₂ support, which as external porosity are partially visible by XPS.

In the same way, the behavior of both DP samples after the hydrogen treatments does not seem to agree with the previous TPR and XAS results. At 350 °C, the reduction process has not begun (Figure 9), and according to the XPS spectra of Figure 11, the nickel remains completely oxidized in both catalysts. However, at 500 °C, virtually all of the nickel appears reduced to the metallic state in both DP catalysts, but according to the TPR profiles, only the small fraction of nickel reduced at the small shoulder centered at 350 °C should be affected by this

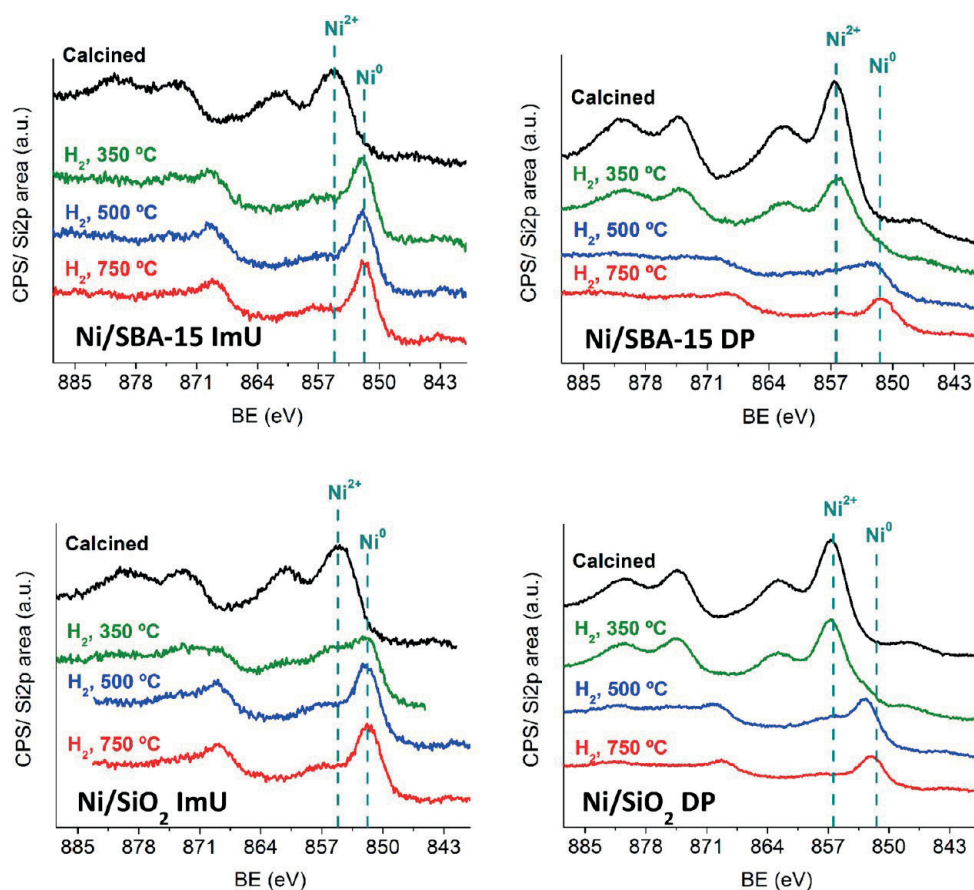


Figure 11. XPS spectra of nickel-based systems submitted to the indicated *in situ* treatments.

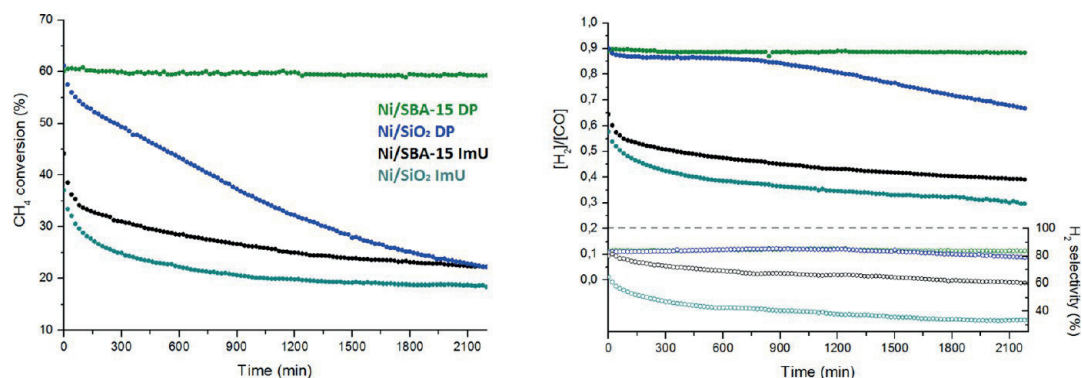


Figure 12. (left) CH_4 conversion in the reaction of DRM at 750°C using a mix of $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ [1:1] with $80\text{ mL}/\text{min}$ as a total flow. (right) $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ ratio and H_2 selectivity.

reduction treatment. Considering the surface sensitivity of XPS, these results are indicating that the nickel species reducing at the lowest temperature range must be located in the outer surface of the supports. Therefore, once again, the main peak centered at 660°C corresponds in these cases to the reduction of nickel species confined in the mesoporous surface, channels and open mesoporosity, respectively.

In summary, these results so far presented allowed us to assign each TPR contribution to different kinds of oxidized nickel phases located in different positions in the four catalysts prepared with the SBA-15 and SiO_2 mesoporous supports.

3.3. Catalytic Studies. The four catalytic systems were tested in the dry reforming reaction of methane (DRM). As shown in Figure 12, the catalytic performances differ drastically

depending on the support and the preparation method. It is worth pointing out the excellent performance, both in activity and stability, of Ni/SBA-15-DP after 40 h under these harsh reaction conditions (undiluted mixture of methane and CO_2). It can be observed that also the H_2/CO ratio around 0.9 is constant during the whole period. The two ImU samples supported on SBA-15 and SiO_2 showed a similar behavior, with a relatively high initial activity (35–45% methane conversion) and a high deactivation rate, reaching—after 40 h—methane conversion values of 20–25%. At the same time, the H_2/CO ratios are extremely low, especially in the Ni/ SiO_2 -ImU sample with a value of H_2/CO of 0.3 after 40 h of TOS. This indicates an important contribution of the reverse WGS ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), which increases the production of CO, decreasing

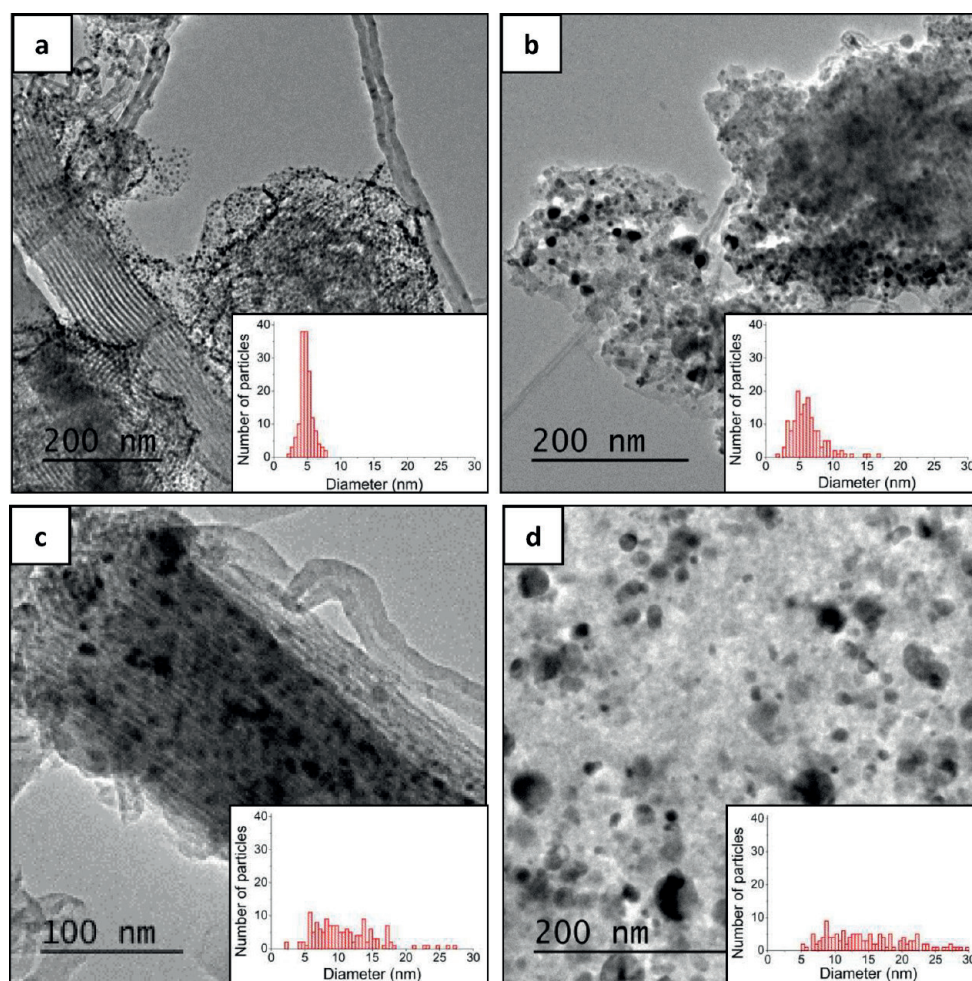


Figure 13. TEM images of Ni/SBA-15 DP (a), Ni/SiO₂ DP (b), Ni/SBA-15 ImU (c), and Ni/SiO₂ ImU (d) after DRM test.

the amount of hydrogen as product. Finally, the Ni/SiO₂-DP presented a mixed behavior, with initial values similar to Ni/SBA-15-DP but quickly declining to conversion values close to those of the ImU catalysts. Interestingly, also the H₂/CO ratio, related to the RWGS reaction, evolves during reaction in this catalyst. Considering that, as will be shown below, the nickel particle size of this catalyst increases during reaction, these findings seem to indicate that in our catalyst large particle sizes favor this RWGS reaction.

After 40 h under reaction conditions, the catalyst presented the appearance shown in the TEM images of Figure 13. Nickel particles have clearly increased their sizes in all catalysts with the exception of the Ni/SBA-15-DP catalyst. This size stability, which should be related to the nickel particles confinement in the mesoporous channels of the SBA-15 support, must account for the noticeable stability in the catalytic performance. It is also worth mentioning that the bimodal catalytic behavior of Ni/SiO₂-DP can be explained considering that this catalyst contains initially small nickel particles similar to those detected in the Ni/SBA-15-DP. During reaction, the size of these particles increases, now presenting a lower catalytic performance. It is also relevant to remark that no carbon deposits could be observed in the image of Ni/SiO₂-ImU, which will be confirmed by the TG/DSC included below.

Thus, Figure 14 includes the results from thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). As shown, the Ni/SBA-15-ImU catalyst contains a higher amount

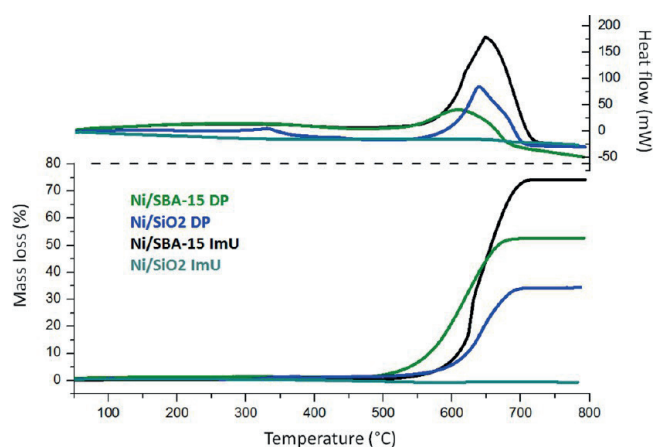


Figure 14. TG and DSC analysis performed in air flow for the catalytic systems after 40 h in DRM.

of carbon than the DP which according to the TG/DSC must correspond to a graphitic coke more difficult to oxidize.^{49–52} The Ni/SBA-15-DP presents a lesser amount of coke and a lower combustion temperature. On the other hand, the analogous Ni/SiO₂ samples present much less carbon, especially the impregnated one, which does not present carbon deposits at all. This surprising behavior could be explained considering two different facts. First of all, this sample has a low

methane conversion level, which implies that a lesser amount of methane has been transformed. The second factor could be the high activity of this sample in the RWGS reaction. As shown in Figure 12, the value of $H_2/CO = 0.3$ implies that an amount of water is also generated, which could contribute to the elimination of carbon through the steam reforming reaction of these carbon deposits. Also, the quantification of carbon deposits in relation with the total volume of methane converted during the 40 h period is especially relevant. This amount (Figure 14) is an order of magnitude smaller in both DP catalysts which, together with the less harmful nature of its coke in the SBA-15 supported one, can explain the extremely stable catalytic behavior of this catalyst, standing out from the other studied catalysts.

4. CONCLUSIONS

In this work, we have characterized a number of nickel catalysts using two different preparation methods and two different mesoporous supports, namely, a SBA-15 and a high surface mesoporous SiO_2 .

All results together, it has been concluded that the formation of a nickel silicate phase confined in the inner surface of a mesoporous SBA-15 support gives rise after reduction to well-dispersed metallic nickel particles in strong interaction with the support. This inner nickel phase has been unambiguously identified by the combination of a number of techniques, especially *in situ* XPS and XAS, able to detect, respectively, species exclusively located at the surface and at the bulk of the supports. The interaction generated in this Ni/SBA-15-DP system between the nickel particles and the mesoporous channels of the SBA-15 support ensures a stable catalytic performance under the harsh reaction conditions of DRM, with no evident signs of sintering and a lower amount of coke deposits than the analogous ImU catalyst. These conclusions are also reinforced considering the parallel evolution of catalytic performance and nickel particle size of the Ni/ SiO_2 -DP catalyst during reaction: these are similar to the analogous SBA-15 catalyst during the initial stage of reaction, reaching after 40 h under DRM reaction a size and catalytic behavior closer to that of both ImU catalysts.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: caballero@us.es.

ORCID

Alfonso Caballero: [0000-0003-1704-3261](https://orcid.org/0000-0003-1704-3261)

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the FEDER program and the “Ministerio de Economía y Competitividad” of Spain (Projects ENE2011-24412 and CTQ2014-60524-R) for funding this research. Also, we thank the ESRF facility and staff (BM25 SPLINE beamline) and ALBA facility and staff (BL22 CLAESS beamline) for their experimental support. A.R.-G. thanks also the Spanish Government for the Ph.D. fellowship (BES-2012-061744).

REFERENCES

(1) Ananikov, V. P. Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964–1971.

- (2) Gonzalez-Delacruz, V. M.; Pereñiguez, R.; Ternero, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A. Modifying the Size of Nickel Metallic Particles by H_2/CO Treatment in Ni/ZrO₂ Methane Dry Reforming Catalysts. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 82–88.
- (3) Pakhare, D.; Spivey, J. A Review of Dry (CO₂) Reforming of Methane over Noble Metal Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7813–7837.
- (4) Rostrup-Nielsen, J. R. Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2004**, *46*, 247–270.
- (5) Oyama, S. T.; Hacırlıoğlu, P.; Gu, Y. F.; Lee, D. Dry Reforming of Methane Has No Future for Hydrogen Production: Comparison with Steam Reforming at High Pressure in Standard and Membrane Reactors. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 10444–10450.
- (6) Bhavani, A. G.; Kim, W. Y.; Lee, J. S. Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO₂ Reforming of Methane. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1537–1544.
- (7) Nguyen, T. H.; Łamacz, A.; Krztoń, A.; Liszka, B.; Djéga-Mariadassou, G. Partial Oxidation of Methane over Ni⁰/La₂O₃ Bifunctional Catalyst III. Steady State Activity of Methane Total Oxidation, Dry Reforming, Steam Reforming and Partial Oxidation. Sequences of Elementary Steps. *Appl. Catal., B* **2016**, *182*, 385–391.
- (8) Albarazi, A.; Beaunier, P.; Da Costa, P. Hydrogen and Syngas Production by Methane Dry Reforming on SBA-15 Supported Nickel Catalysts: On the Effect of Promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Mixed Oxide. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 127–139.
- (9) Wang, Q.; Chen, X.; Jha, A. N.; Rogers, H. Natural Gas From Shale Formation – The Evolution, Evidences and Challenges of Shale Gas Revolution in United States. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 1–28.
- (10) Lin, H.; Van Wagner, E.; Raharjo, R.; Freeman, B. D.; Roman, I. High-Performance Polymer Membranes for Natural-Gas Sweetening. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 39–44.
- (11) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. CO₂ Reforming of Methane. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **1999**, *41*, 1–42.
- (12) Kumar, N.; Shojaee, M.; Spivey, J. J. Catalytic Bi-Reforming of Methane: from Greenhouse Gases to Syngas. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, *9*, 8–15.
- (13) Wei, J.; Iglesia, E. Isotopic and Kinetic Assessment of the Mechanism of Reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to Form Synthesis Gas and Carbon on Nickel Catalysts. *J. Catal.* **2004**, *224*, 370–383.
- (14) San Jose-Alonso, D.; Illan-Gomez, M. J.; Roman-Martinez, M. C. Low Metal Content Co and Ni Alumina Supported Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2230–2239.
- (15) Xu, B. Q.; Wei, J. M.; Wang, H. Y.; Sun, K. Q.; Zhu, Q. M. Nano-MgO: Novel Preparation and Application as Support of Ni Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. *Catal. Today* **2001**, *68*, 217–225.
- (16) Liu, D. P.; Quek, X. Y.; Cheo, W. N. E.; Lau, R.; Borgna, A.; Yang, Y. H. MCM-41 Supported Nickel-Based Bimetallic Catalysts with Superior Stability During Carbon Dioxide Reforming of Methane: Effect of Strong Metal–Support Interaction. *J. Catal.* **2009**, *266*, 380–390.
- (17) Gonzalez-Delacruz, V. M.; Holgado, J. P.; Pereñiguez, R.; Caballero, A. Morphology Changes Induced by Strong Metal–Support Interaction on a Ni–Ceria Catalytic System. *J. Catal.* **2008**, *257*, 307–314.
- (18) Pereñiguez, R.; Gonzalez-Delacruz, V. M.; Holgado, J. P.; Caballero, A. Synthesis and Characterization of a LaNiO₃ Perovskite as Precursor for Methane Reforming Reactions Catalysts. *Appl. Catal., B* **2010**, *93*, 346–353.
- (19) Zhu, J. Q.; Peng, X. X.; Yao, L.; Shen, J.; Tong, D. M.; Hu, C. W. The Promoting Effect of La, Mg, Co And Zn on the Activity and Stability of Ni/SiO₂ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7094–7104.
- (20) Chen, D.; Lodeng, R.; Anundskas, A.; Olsvik, O.; Holmen, A. Deactivation During Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni Catalyst: Microkinetic Analysis. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1371–1379.

- (21) Oemar, U.; Kathiraser, Y.; Mo, L.; Ho, X.; Kawi, S. CO₂ Reforming of Methane over Highly Active La-Promoted Ni Supported on SBA-15 Catalysts: Mechanism and Kinetic Modelling. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1173–1186.
- (22) Liu, J.; Peng, H.; Liu, W.; Xu, X.; Wang, X.; Li, C.; Zhou, W.; Yuan, P.; Chen, X.; Zhang, W. Tin Modification on Ni/Al₂O₃: Designing Potent Coke-Resistant Catalysts for the Dry Reforming of Methane. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2095–2104.
- (23) Smolakova, L.; Kout, M.; Capek, L.; Rodriguez-Gomez, A.; Gonzalez-Delacruz, V. M.; Hromadko, L.; Caballero, A. Nickel Catalyst with Outstanding Activity in the DRM Reaction Prepared by High Temperature Calcination Treatment. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 8459–8469.
- (24) Theofanidis, S. A.; Galvita, V. V.; Poelman, H.; Marin, G. B. Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3028–3039.
- (25) Elsayed, N. H.; Roberts, N. R.; Joseph, B.; Kuhn, J. N. Low Temperature Dry Reforming of Methane over Pt–Ni–Mg/Ceria–Zirconia Catalysts. *Appl. Catal., B* **2015**, *179*, 213–219.
- (26) Tao, M.; Xin, Z.; Meng, X.; Lv, Y.; Bian, Z. Impact of Double-Solvent Impregnation on the Ni Dispersion of Ni/SBA-15 Catalysts and Catalytic Performance for the Syngas Methanation Reaction. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 35875.
- (27) Gálvez, M. E.; Albarazi, A.; Da Costa, P. Enhanced Catalytic Stability Through Non-Conventional Synthesis of Ni/SBA-15 for Methane Dry Reforming at Low Temperatures. *Appl. Catal., A* **2015**, *504*, 143–150.
- (28) Thielemann, J. P.; Girgsdies, F.; Schlögl, R.; Hess, C. Pore Structure and Surface Area of Silica SBA-15: Influence of Washing and Scale-Up. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 110–118.
- (29) Trong On, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S. Perspectives in Catalytic Applications of Mesoporous Materials. *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 299–357.
- (30) Vizcaino, A. J.; Carrero, A.; Calles, J. A. Comparison of Ethanol Steam Reforming Using Co and Ni Catalysts Supported on SBA-15 Modified by Ca and Mg. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *146*, 99–109.
- (31) Burattin, P.; Che, M.; Louis, C. Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10482–10489.
- (32) Zhang, Q.; Wang, M.; Zhang, T.; Wang, Y.; Tang, X.; Ning, P. A Stable Ni/SBA-15 Catalyst Prepared by the Ammonia Evaporation Method for Dry Reforming of Methane. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 94016–94024.
- (33) Majewski, A. J.; Wood, J.; Bujalski, W. Nickel–Silica Core@shell Catalyst for Methane Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 14531–14541.
- (34) Acatrinei, A. I.; Hartl, M. A.; Eckert, J.; Falcao, E. H. L.; Chertkov, G.; Daemen, L. L. Hydrogen Adsorption in the Ti-Doped Mesoporous Silicate SBA-15. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15634–15638.
- (35) Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- (36) Liu, H. C.; Wang, H.; Shen, J. G.; Sun, Y.; Liu, Z. M. Preparation, Characterization and Activities of the Nano-Sized Ni/SBA-15 Catalyst for Producing CO_x-Free Hydrogen from Ammonia. *Appl. Catal., A* **2008**, *337*, 138–147.
- (37) Malet, P.; Caballero, A. The Selection of Experimental Conditions in Temperature Programmed Reduction Experiments. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 2369–2375.
- (38) Newville, M. IFEFFIT: Interactive XAFS Analysis and FEFF Fitting. *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 322–324.
- (39) Ankudinov, A. L.; Rehr, J. J. Relativistic Calculations of Spin-Dependent X-Ray-Absorption Spectra. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *56*, R1712–1715.
- (40) Zhang, C.; Yue, H.; Huang, Z.; Li, S.; Wu, G.; Ma, X.; Gong, J. Hydrogen Production via Steam Reforming of Ethanol on Phyllosilicate-Derived Ni/SiO₂: Enhanced Metal–Support Interaction and Catalytic Stability. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2012**, *1*, 161–173.
- (41) Kong, X.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, X.; Zhu, Y.; Li, Y. W. Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal–Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5914–5920.
- (42) Gonzalez-Delacruz, V. M.; Pereñiguez, R.; Ternero, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A. In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni–Co/ZrO₂ Methane Reforming Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2919–2926.
- (43) Burattin, P.; Che, M.; Louis, C. Characterization of the Ni(II) Phase Formed on Silica upon Deposition–Precipitation. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7060–7074.
- (44) Espinos, J. P.; Gonzalez-Elise, A. R.; Caballero, A.; Garcia, J.; Munuera, G. The State of Nickel in Ni/SiO₂ and Ni/TiO₂-Calcined Catalysts. *J. Catal.* **1992**, *136*, 415–422.
- (45) Lu, B.; Ju, Y.; Abe, T.; Kawamoto, K. Grafting Ni Particles onto SBA-15, and their Enhanced Performance for CO₂ Methanation. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56444–56454.
- (46) Huang, F.; Wang, R.; Yang, C.; Driss, H.; Chu, W.; Zhang, H. Catalytic Performances of Ni/Mesoporous SiO₂ Catalysts for Dry Reforming of Methane to Hydrogen. *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 709–719.
- (47) Burattin, P.; Che, M.; Louis, C. Molecular Approach to the Mechanism of Deposition–Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2722–2732.
- (48) Rodriguez-Gomez, A.; Caballero, A. Identification of Outer and Inner Nickel Particles in a Mesoporous Support: How the Channels Modify the Reducibility of Ni/SBA-15 Catalysts. *ChemNanoMat* **2017**, *3*, 94–97.
- (49) Wang, C. Z.; Sun, N. N.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. H.; Sun, C. G.; Liu, Y. H.; Snape, C. E. Coking and Deactivation of a Mesoporous Ni–CaO–ZrO₂ Catalyst in Dry Reforming of Methane: A Study under Different Feeding Compositions. *Fuel* **2015**, *143*, 527–535.
- (50) Bao, Z.; Lu, Y.; Han, J.; Li, Y.; Yu, F. Highly Active and Stable Ni-Based Bimodal Pore Catalyst for Dry Reforming of Methane. *Appl. Catal., A* **2015**, *491*, 116–126.
- (51) Carrero, A.; Calles, J. A.; Vizcaino, A. J. Effect of Mg and Ca Addition on Coke Deposition over Cu–Ni/SiO₂ Catalysts for Ethanol Steam Reforming. *Chem. Eng. J.* **2010**, *163*, 395–402.
- (52) Vicente, J.; Ereña, J.; Montero, C.; Azkoiti, M. J.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G. Reaction Pathway for Ethanol Steam Reforming on a Ni/SiO₂ Catalyst Including Coke Formation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18820–18834.



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Understanding the differences in catalytic performance for hydrogen production of Ni and Co supported on mesoporous SBA-15

Alberto Rodriguez-Gomez, Rosa Pereñiguez, Alfonso Caballero*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and Departamento de Química Inorgánica, University of Seville, Avda. Américo Vespucio, 49, 41092 Seville, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 November 2016
Received in revised form 13 February 2017
Accepted 16 February 2017
Available online xxx

Keywords:

Nickel cobalt catalysts
In situ XPS
Hydrogen production
DRM methane reforming

ABSTRACT

Three mono and bimetallic $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts ($x = 1, 0.5$ and 0) with a total metallic content of 10 wt% have been prepared by a deposition–precipitation (DP) method. The catalytic performances on the dry reforming of methane reaction (DRM) have been determined and correlated with their physical and chemical state before and after the catalytic reaction. So, while the nickel monometallic system presents a high activity and stability in the DRM reaction, the $\text{Co}/\text{SBA-15}$ catalytic system turns out completely inactive. For its part, the $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SBA-15}$ has initially a catalytic performance similar to the $\text{Ni}/\text{SBA-15}$ monometallic system, but rapidly evolving to an inactive system, therefore resembling the behavior of the cobalt-based catalyst. The characterization by TEM and *in situ* XPS techniques has allowed us to ascribe these differences to the initial state of metallic particles after reduction and their different evolution under reaction conditions. So, while after reduction both nickel containing $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts ($x = 1$ and 0.5) present a well dispersed metallic phase, the cobalt monometallic catalyst yields big metallic particles with a heterogeneous distribution of sizes. Additionally, unlike the $\text{Ni}/\text{SBA-15}$, the $\text{NiCo}/\text{SBA-15}$ system increases during reaction the metallic particle sizes.

Besides indicating that the particle size is a major reason determining the catalytic performances, these results suggest that in the Ni–Co system both metals form after reduction a bimetallic phase mainly located inside the mesoporous channels of SBA-15 support. Under DRM reaction conditions, the cobalt is segregated to the surface of the bimetallic particles, which seems to determine the interaction with the support surface SBA-15. This feature gives rise to a much less stable metallic phase which suffers an important sintering process under DRM catalytic conditions.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Supported nickel catalytic systems are currently one of the most important industrial heterogeneous catalysts because its remarkable performance in a number of economically strategic processes [1–5]. Among them, the steam reforming of methane (SRM, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$) can be outlined as the main industrial process for obtaining hydrogen and synthesis gas, used to synthesize various important chemicals and fuels [6–9]. Although it is not yet commercially exploited, the dry reforming of methane (DRM, $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) is an especially interesting reaction that transforms two of the most harmful greenhouse gases, methane and carbon dioxide, into a mixture of hydrogen and carbon monoxide [10–12]. Once again, Ni-based catalysts are the most

widely tested in the literature for this reforming reaction, even though noble metal based catalysts such as Pt, Ru and Rh are much more performance toward methane conversion. The principal issue comes from the fact that Ni typically undergoes severe deactivation processes, mainly due to coke formation, but also due to sintering of the metallic phase, generating big metallic particles which at the same time, favors the coke formation processes [13–17]. As an alternative to overcome these issues, a number of publications have shown as the use of bimetallic systems, as the combination of nickel and cobalt modified the catalytic performance in steam and dry reforming of methane [18–23]. But, depending on the support or the preparation methods both effects, improvements and worsening of the efficiency, have been reported. Main reasons explaining these contradictory findings are probably related with differences in the interaction of metals with support surface, which has been recognized as an essential factor affecting the stability of metal [24–26]. So, a strategy to avoid the growth of metallic particles is the use of special supports, and in particular mesoporous supports.

* Corresponding author.

E-mail address: caballero@us.es (A. Caballero).

These supports typically have high surface area and a tailored size of the porosity, which can be used to control the size of the metallic particles [27–29].

In this work we have prepared three catalysts containing nickel and/or cobalt supported on the mesoporous silica SBA-15. The catalytic systems, with a total metal loading of 10 wt%, has been prepared by means of a deposition–precipitation method ($\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts, $x=1, 0.5$ and 0). As the catalytic behavior of these systems are pretty different, we have characterized the catalytic systems after hydrogen reduction and after dry reforming reaction conditions using among others, *in situ* XPS and TEM. The obtained results have allowed us to correlate the catalytic performances with both, the initial state of metallic phases after reduction, and the final state of these metallic particles after DRM reaction. The interaction of the metallic phase with the SBA-15 inner surface appears as a major factor determining the catalytic stability of these $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts.

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

The mesoporous silica SBA-15 used as support was prepared according to a method previously described in the literature [30,31]. Summarizing, 18 g of P123 was dissolved in 270 mL of distilled water and afterwards a solution of 675 mL of HCl 2.5 M was added and heated up to 50 °C. Next, an amount of TEOS was added and kept at 50 °C for 18 h. The product obtained was filtered, washed with boiling distilled water, dried under vacuum at 70 °C and calcined on for 3 h at 550 °C.

The cobalt and nickel metal phases were supported on SBA-15 by a deposition–precipitation method (DP) using urea as a precipitant agent according to the method described by Liu et al. [32]. 1 g of calcined SBA-15 was dispersed in HNO_3 0.01 M with the required amount of metal precursors $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and/or $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On stirring, an amount of urea was added and the temperature increased up to 105 °C. After 2 h, the mix was cooled down to room temperature and the powder filtered and dried at 110 °C for 24 h. Finally, it was submitted to a calcination treatment on air at 550 °C. The resulting products were labeled as 10%Ni/SBA-15, 10%Co/SBA-15 and 5%Ni–5%Co/SBA-15. In order to clarify the effect of the preparation treatment, a similar procedure was accomplished without metals addition, and the sample was labeled as SBA-15-DP.

2.2. X-ray diffraction (XRD)

The XRD analysis of calcined and reduced samples were recorded in a PANalytical X-Pert PRO diffractometer with a Cu source ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Cu $K\alpha$), working in a Bragg-Brentano configuration and equipped with an X'Celerator Detector (active range of $2\theta=2.18^\circ$). The data acquisition was carry out in a 2θ range of 10–80°, a step of 0.05° and an acquisition time of 240 s.

2.3. Temperature programmed reduction (TPR)

The temperature-programmed reduction profiles were obtained using a thermal conductivity detector based in a Wheatstone bridge. The hydrogen consumption was previously calibrated using commercial CuO. A 5% H_2/Ar calibrated mix was used as both carrier and reference gas, with a typical flow rate of 50 mL min^{-1} . Following the recommendation to avoid peak coalescence [33], the experimental conditions were chosen to assure a total hydrogen consumption of approximately 100 μmol of H_2 .

Typically, the experiment was carried out from room temperature up to 1000 °C using a heating ramp of 10 °C min^{-1} .

2.4. Transmission electronic microscopy (TEM)

TEM images were obtained in a Philips CM200 microscope operating at 200 kV. Samples were dispersed on ethanol and deposited onto a copper grid coated with a lacey carbon film. Histograms for particle size distribution were obtained by sampling around 150 particles.

2.5. X-ray absorption spectroscopy (XAS)

XAS (EXAFS and XANES regions) were recorded at the BL22 beamline (CLAESS) of ALBA synchrotron and the BM25A beamline (SPLINE) of ESRF synchrotron facilities. The required amount of sample to maximize the signal/noise ratio was pelletized and XAS spectra collected at RT after calcination. Standards Ni and Co foils were measured and used for energy calibration. The XAS spectra of Ni K-edge and Co K-edge were recorded for a 1000 eV interval, with a step of 0.5 eV step across the XANES region. Once extracted from the XAS spectra, the EXAFS oscillations were Fourier transformed (F.T.) in the range 2.4–11.0 \AA^{-1} . Spectra were analyzed using the software package IFEFFIT [34].

2.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

XPS experiments were carried out in a VG-ESCALAB 210 equipment over pelletized samples. Samples were introduced in a pre-chamber at 10^{-7} Torr. Acquisition was performed in an appendant analysis chamber equipped with a SPECS Phoibos 100 hemispheric analyzer at 10^{-9} Torr using Mg $K\alpha$ radiation ($E=1.5418 \text{ keV}$) with 20 mA of anode current and 12 kV of potential acceleration. Before acquisition, each sample was treated *in situ* at different temperatures (RT, 350, 500 and 750 °C) in a flow of 5% H_2/Ar at atmospheric pressure using a cell chamber attached to the abovementioned pre-chamber.

2.7. Catalytic activity tests

Dry reforming of methane (DRM) tests were performed using 20 mg of catalyst held in a tubular quartz reactor through wool quartz. The catalytic systems were pre-treated in 5% H_2/Ar at 750 °C for 1 h with a heating ramp of 10 °C min^{-1} . Reaction was carried out with a not diluted mix (1:1) of 40 mL min^{-1} of CH_4 and 40 mL min^{-1} of CO_2 at 750 °C during 42 h. Reaction products were analyzed by GC using an Agilent's 490 microGC equipped with three micro-columns and TCD detectors.

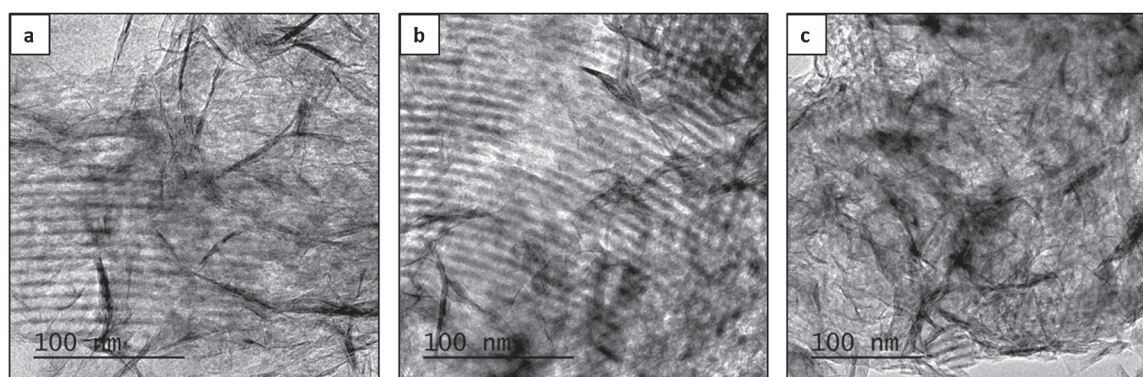
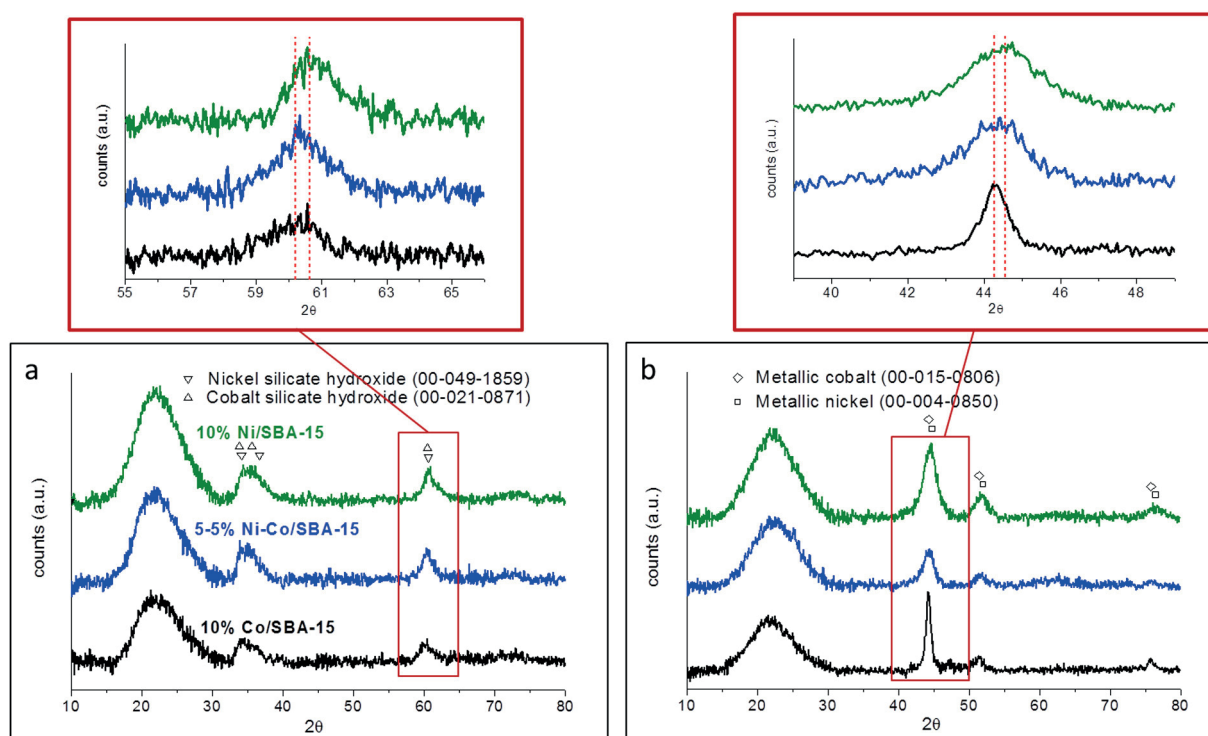
3. Results and discussion

3.1. Characterization of fresh calcined systems

The three catalytic systems were characterized by N_2 adsorption analysis (BET, BJH), XRD, TEM, TPR, XAS and XPS. As expected for mesoporous materials, all samples exhibited type-IV adsorption isotherms. However, as reflected in Table 1, they undergo a significant change in BET surface area and mean porous size as a consequence of the alkaline treatment during the DP preparation methodology. Every sample, including a blank SBA-15 support submitted to the DP treatment without metal salts in solution (SBA-15-DP), suffers a decrease in surface area of around 65%, from 738 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ of the pristine SBA-15 to 250–280 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. Simultaneously, the smaller porosity collapses (mean size increasing from 6.7 to 10–12 nm). Despite this loss of surface area, the analysis by TEM (Fig. 1) shows that the channeled structure of the SBA-15 support

Table 1
Specific surface areas and average pore size and average crystallite size of Ni/Co after calcination, reduction and DRM treatment.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [Calc/red]	Average pore size (nm) ^a [Calc/red]	Average crystallite size (XRD ^b) [Calc/Red]	Average particle size (TEM ^c) [Red/DRM]
SBA-15	738	6.7	–	–
SBA-15-DP	249	9.1	–	–
10% Ni/SBA-15	283/242	10.3/10.1	5.7/ 4.1	4.3 /4.8
5–5% Ni–Co/SBA-15	261/232	12.0/11.1	7.0/ 4.5	5.9 /7.7
10% Co/SBA-15	280/220	11.9/11.0	5.1/ 13.2	14.4 /13.9

^a Obtained by the BJH method.^b Calculated from the Scherrer equation for reduced samples.^c Obtained by sampling 150 particles.**Fig. 1.** TEM images for calcined 10% Ni/SBA-15 (a), 5–5% Ni–5% Co/SBA-15 (b) and 10% Co/SBA-15 (c).**Fig. 2.** XRD patterns of catalytic systems calcined (a) and treated in 5% H₂/Ar at 750 °C (b).

is preserved [35]. The calcined Ni_xCo_{1-x}/SBA-15 catalysts present the characteristic “fibrous” structures of phyllosilicate phases, previously found in similar systems [36–40]. The ascription of these fibrous shapes to phyllosilicate is confirmed by the XRD diagrams included in Fig. 2a. According to the database and previous works [38], the wide peaks appearing around 35° and 61° correspond to nickel and/or cobalt silicate hydroxide. In no case, peaks from

Ni or Co oxides phases could be detected. It is worthy to note the intermediate position at about 60.5° observed for the bimetallic Ni_{0.5}Co_{0.5}/SBA-15 catalysts, which can be an indication of the formation of a bimetallic nickel cobalt phyllosilicate phase. The formation of these silicates in the calcined samples is also confirmed by XAS spectroscopy. The XANES spectrum and Fourier Transforms of EXAFS regions included in Fig. 3 clearly differ from those of

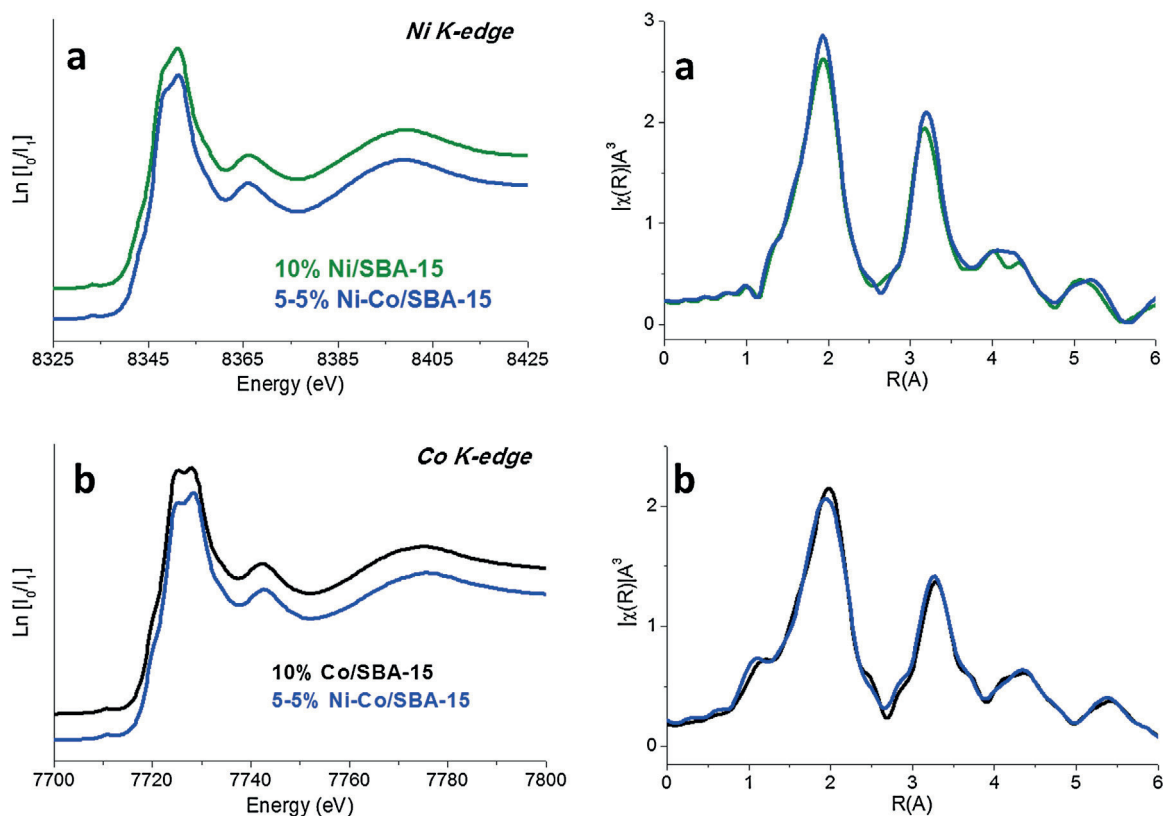


Fig. 3. XANES spectra (left) and Fourier Transform functions of the EXAFS oscillations (right) of Ni K-edge (a) and Co K-edge (b) of calcined systems.

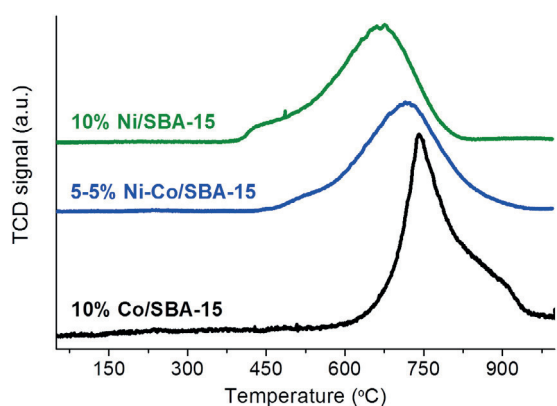


Fig. 4. TPR profiles of the nickel and cobalt catalytic systems.

typical nickel and cobalt oxides, and resemble those previously identified as silicates [3,41,42].

3.2. Characterization of reduced catalytic systems

Fig. 2 also includes the diffraction patterns of the three $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts after a reduction treatment in hydrogen at 750 °C. In all cases, the diagrams show new diffraction peaks around 44.5° and 52° that can be ascribed to reduced nickel and/or cobalt phases. As detailed in Fig. 2b, the position and intensity of peak around 44–45° corresponding to (111) reflection of the cubic Ni and/or Co phases, slightly differs between samples: 44.3° for reduced Co/SBA-15, 44.6° for Ni/SBA-15, and an intermediate value for the NiCo/SBA-15 catalyst, which once again suggests the formation of a Ni–Co bimetallic phase. The TPR profiles included in Fig. 4 show also interesting differences between the reduction

processes of the three catalytic systems. The Ni/SBA-15 sample presents a main peak centered at 660 °C, previously assigned to a nickel phyllosilicate phase [40,41], with a small shoulder at lower temperature, around 400 °C. According to previous results obtained by our group, these two reduction features can be respectively ascribed to the reduction of oxidized nickel located inside and outside the mesoporous channels of SBA-15 support [40]. For its part, the bimetallic NiCo/SBA-15 catalyst presents a similar profile, but shifted to higher temperature (peaks maximum at 700 and 500 °C, respectively). These similarities suggest that also in this system the metals could be located both in the inner and outer surface of support. The formation of a bimetallic silicate with a stronger interaction with the support can explain the higher reduction temperature observed by TPR. Finally, as expected [43], the Co/SBA-15 catalyst reduces at higher temperature, presenting at least two peaks centered at 750 and 850 °C.

The metallic particles obtained after the reduction treatment can be visualized in Fig. 5. Both nickel containing samples, Ni/SBA-15 (Fig. 5a) and NiCo/SBA-15 (Fig. 5b) generate small and homogeneous nickel particles of about 4–6 nm (Table 1), slightly bigger for the bimetallic catalyst. From the visual inspection of these two TEM images, it is evident that many metal particles appear aligned with the mesoporous channels of support, once again suggesting that they could be located inside the mesoporous [40]. On the contrary, the TEM image of Co/SBA-15 (Fig. 5c) shows bigger heterogeneous particles with a mean diameter around 13–15 nm (Table 1), necessarily located outside the mesopores of support. Additionally, the image shows the presence of much smaller particles.

The reduction processes of these three SBA-15 supported catalysts have been studied by means of *in situ* XPS spectroscopy under a hydrogen atmosphere at 350, 500 and 750 °C. Fig. 6 includes the XPS obtained for the monometallic Ni/SBA-15 (Ni 2p region) and

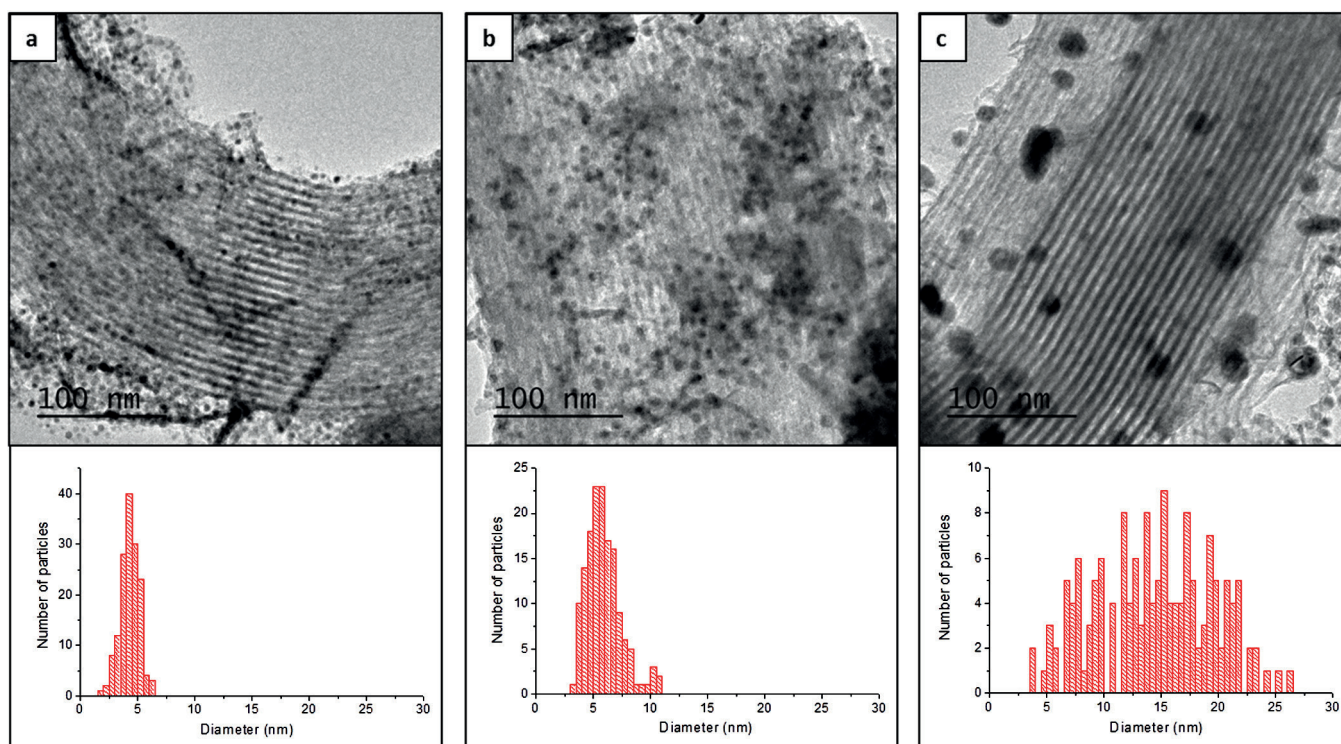


Fig. 5. TEM images and particle size histograms of 10% Ni/SBA-15 (a), 5%-5% Ni-5% Co/SBA-15 (b) and 10% Co/SBA-15 (c), reduced in H₂ at 750 °C.

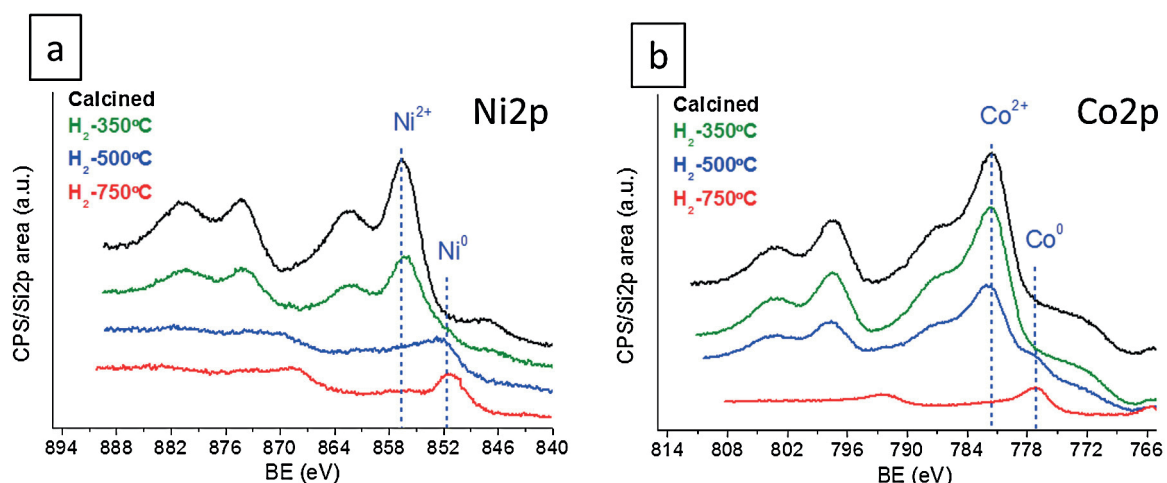


Fig. 6. XPS spectra for calcined and *in situ* reduced 10% Co/SBA-15 (a) and 10% Ni/SBA-15 (b).

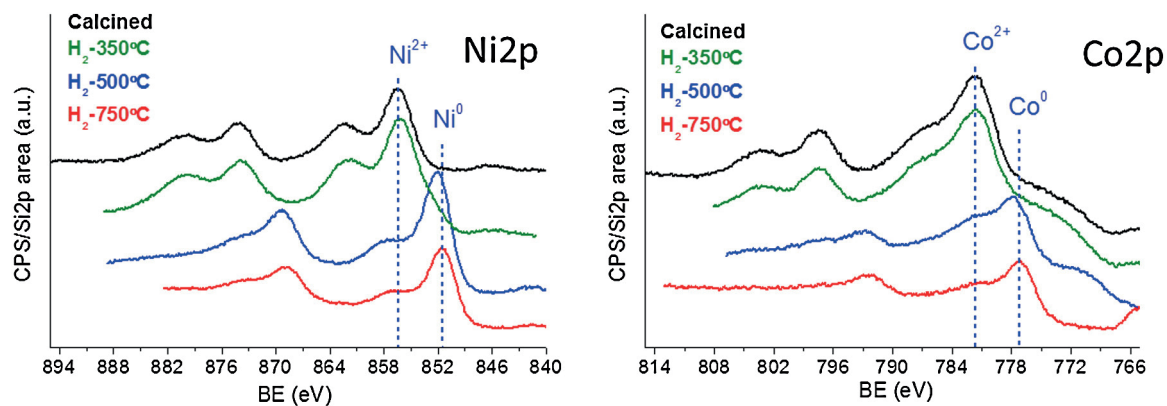


Fig. 7. XPS spectra for calcined and *in situ* reduced 5%-5% Ni-5% Co/SBA-15.

Please cite this article in press as: A. Rodriguez-Gomez, et al., Understanding the differences in catalytic performance for hydrogen production of Ni and Co supported on mesoporous SBA-15, Catal. Today (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.020>

Co/SBA-15 (Co 2p region), while the Fig. 7 gathers the respective regions of the bimetallic NiCo/SBA-15 catalysts (Ni 2p and Co 2p regions). In all cases, the reduction treatment at 350 °C does not provoke noticeable changes while the use of the higher reduction temperature (750 °C) gives rise in all catalysts to well reduced metallic nickel and cobalt phases. However, interesting differences of behavior can be observed after reduction in hydrogen at 500 °C. At this temperature nickel appears completely reduced in Ni/SBA-15 and NiCo/SBA-15 catalysts. As the TPR profiles in Fig. 4 indicated that after this treatment most of metal should remain oxidized, the undetected oxidized nickel must be located inside the mesoporous channels in both catalysts, which are invisible for XPS, a surface sensitive technique. So, as found previously for different preparation methods [40], the deposition–precipitation methodology seems to favor the confinement of nickel inside the porous of SBA-15. Regarding the state of cobalt, in the monometallic Co/SBA-15 catalysts it remains basically unreduced after hydrogen treatment at 500 °C, as can be expected from the TPR of Fig. 4. However, from the Co 2p XPS signal, it can be estimated that a small fraction of about 10% is reduced to the metallic state. Taking into account that XPS only detects the metal located in the external surface of SBA-15, the reduced fraction at 500 °C must be located in the outer surface of SBA-15. More interesting is the fact that cobalt is much more reducible in the bimetallic NiCo/SBA-15 catalyst. A similar estimation of Co 2p XPS signal of Fig. 7, allows estimating that around 65% of cobalt is reduced to the metallic state at 500 °C. According to TPR in Fig. 4, only the shoulder at low temperature is affected by this treatment at 500 °C, which represents less than 5% of total cobalt content. Once again, considering the surface sensitivity of XPS, it can be concluded that in the bimetallic NiCo/SBA-15 catalyst most of the cobalt particles must be located into the channels of the SBA-15 support, which remain oxidized but are invisible for XPS.

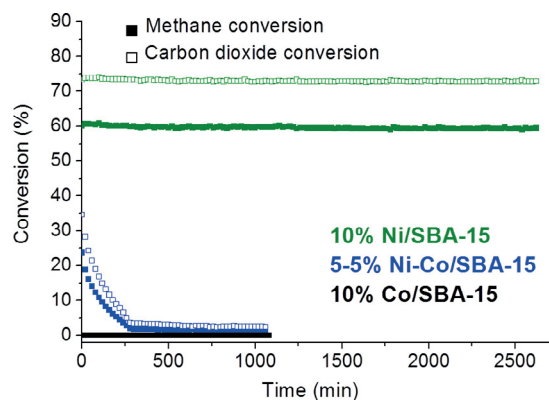


Fig. 8. CH₄ and CO₂ conversions in the reaction of DRM at 750 °C of the nickel and cobalt catalytic systems.

3.3. Catalytic studies

The catalytic activity of the three catalytic systems was studied under dry reforming reaction of methane (DRM) conditions. As depicted in Fig. 8, the catalytic performances are completely different depending on the metals presented in the catalysts. Face to the outstanding activity and stability of Ni/SBA-15, which maintains its catalytic properties during the 48 h period of DRM reaction, Co/SBA-15 is completely inactive with absolutely no conversion of methane from the very beginning of reaction.

In a certain way, the bimetallic NiCo/SBA-15 presents a dual catalytic behavior. The initial activity is not much less than half of the initial Ni/SBA-15 activity (30% vs. 73% conversion of methane), as could be expected considering the relative nickel content of these two catalysts (10% and 5%, respectively) and the slightly higher particle size in the bimetallic NiCo/SBA-15 catalyst after reduction (Fig. 5). But the bimetallic system loses completely the activity after

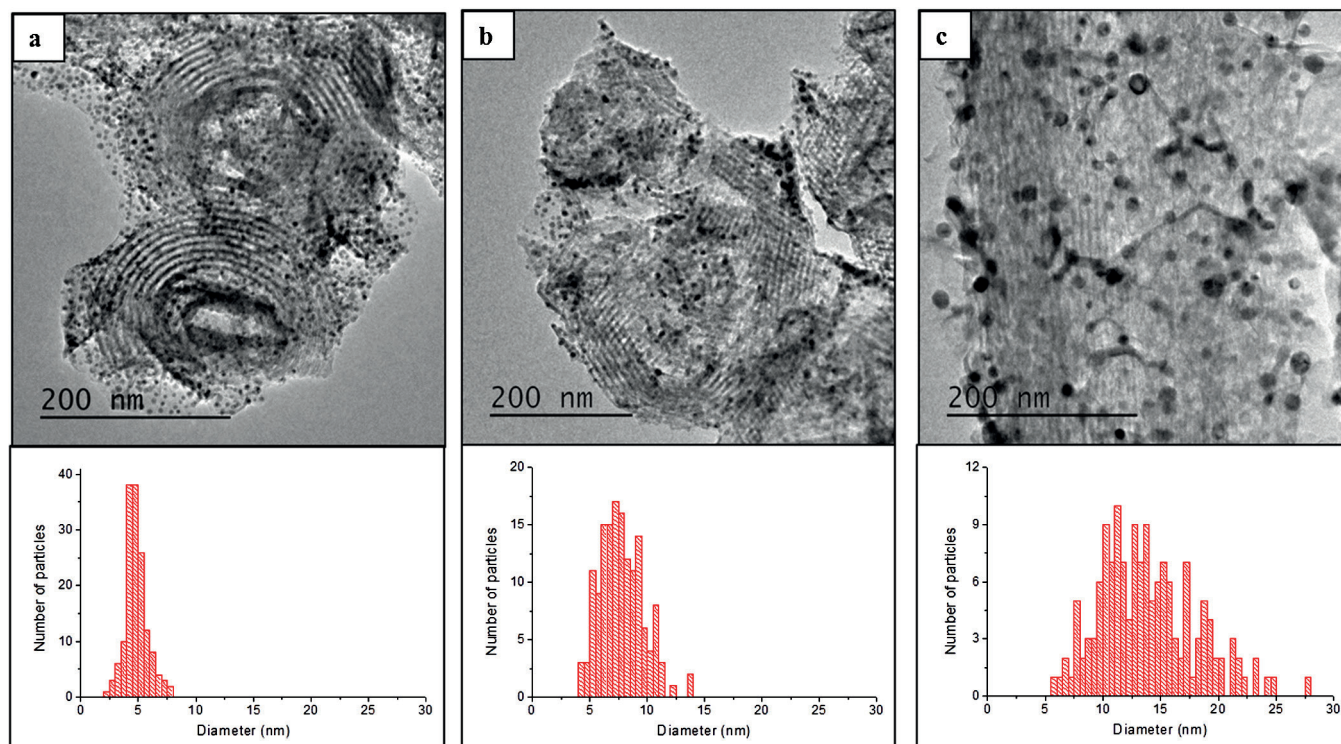


Fig. 9. TEM images and particle size histograms of 10% Ni/SBA-15 (a), 5%–5% Ni–5% Co/SBA-15 (b) and 10% Co/SBA-15 (c), after DRM reaction at 750 °C.

5 h on stream, resembling now the catalytic behavior of Co/SBA-15 monometallic catalyst.

After the DRM reaction, the catalysts present the appearance showed in the TEM images of Fig. 9. The metallic particles essentially maintain their size and distribution of the freshly reduced Ni/SBA-15 (4–6 nm) and Co/SBA-15 (13–15 nm) catalysts (see Table 1, Figs. 5a, 5c and 9a, 9c, respectively), which can be related with the stable catalytic performance of both catalysts over time (Fig. 8). In particular, the high stability of nickel agrees with that previously observed by other authors in similar systems [37]. On the contrary the image in Fig. 9b clearly shows that metallic particles of bimetallic NiCo/SBA-15 have increased their mean size, from 6 nm of the freshly reduced catalyst to about 8 nm after DRM reaction. Once again this behavior seems to be correlated with the observed evolution in the catalytic performance, initially similar to that of monometallic nickel one, and finally reaching that of the cobalt monometallic system. This increase in size indicates that the interaction with support of bimetallic NiCo/SBA-15 and monometallic Ni/SBA-15 differs, strong in the monometallic, which maintains the nickel particle size, and much less intense in the bimetallic system. This different behavior suggests that after reduction of the bimetallic catalyst the nickel is responsible for the interaction with support (which assures tiny metallic particles in both catalyst), but under reaction conditions cobalt is preferentially segregated to the surface of bimetallic particles, which weakens the interaction with support, favoring the sintering processes.

4. Conclusions

In this work we have studied the state and catalytic performance of three $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{SBA-15}$ catalysts prepared by a deposition–precipitation method. Combining the physical and chemical state of these systems with the catalytic behavior, it has been established a clear correlation between the outstanding catalytic performance of nickel with the strong interaction of 5 nm metallic particles mainly located into the mesoporous channels of SBA-15, which remain unchanged during the 48 h period under DRM reaction conditions. On the contrary, upon hydrogen reduction the monometallic cobalt catalyst generates bigger metallic particles, mainly located on the outer surface of the SBA-15 support and inactive for DRM reaction.

Interestingly, the bimetallic NiCo/SBA-15 catalyst does not present an intermediate catalytic performance but a dual behavior. Presenting an initial catalytic activity similar to that of monometallic nickel system, it quickly evolves to an inactive system, as is the case for the monometallic Co/SBA-15. This can be explained accepting that the bimetallic cobalt nickel silicate formed after calcination mostly behaves as the monometallic nickel silicate, in the sense that it is mainly placed in the inner porous surface of the SBA-15 support, which yields after reduction small bimetallic particles into the mesoporous channels. However, it sinters during reaction showing that, unlike the nickel monometallic system, these bimetallic particles present a weak interaction with the SBA-15 support, and consequently, this interaction is mainly determined by cobalt. As a general conclusion, these findings suggest that cobalt should be segregated to the surface of these bimetallic entities, which interact weakly with the support, increasing their particle size under the harsh conditions of DRM reaction.

Acknowledgments

We thank the FEDER program and the “Ministerio de Economía y

Competitividad” of Spain (Projects ENE2011-24412 and CTQ2014-60524-R) for funding this research. Also, we thank the ESRF facility and staff (BM25 SPLINE beamline) and ALBA facility and staff (BL22 CLAES beamline) for their experimental support. A.R.G thanks also the Spanish Government for the PhD fellowship (BES-2012-061744).

References

- [1] D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813–7837.
- [2] V.M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, J.P. Holgado, A. Caballero, *ACS Catal.* 1 (2011) 82–88.
- [3] J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, A. Caballero, J. Garcia, G. Munuera, *J. Catal.* 136 (1992) 415–422.
- [4] C. Batiot-Dupeyrat, G. Sierra Gallego, F. Mondragon, J. Barrault, J.M. Tatibouet, *Catal. Today* 107–108 (2005) 474–480.
- [5] J.R. Rostrup-Nielsen, R. Nielsen, *Catal. Rev.* 46 (2004) 247–270.
- [6] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65–139.
- [7] Y. Matsumura, T. Nakamori, *Appl. Catal. A: Gen.* 258 (2004) 107–114.
- [8] W. Dong, H. Roh, K. Jun, S. Park, Y. Oh, *Appl. Catal. A: Gen.* 226 (2002) 63–72.
- [9] J.N. Armor, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 159–176.
- [10] C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault, J.M. Tatibouet, *Appl. Catal. A: Gen.* 248 (2003) 143–151.
- [11] Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Adv. Catal.* 48 (2004) 297–345.
- [12] M.O. Moutar, V.M. Gonzalez-Delacruz, G. Colón, S. Sebtí, A. Caballero, *Appl. Catal. B: Environ.* 150 (2014) 459–465.
- [13] X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, *Nanoscale* 5 (2013) 2659–2663.
- [14] L. Smolakova, M. Kout, L. Capek, A. Rodriguez-Gomez, V.M. Gonzalez-Delacruz, L. Hromadko, A. Caballero, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 8459–8469.
- [15] D. Chen, K.O. Christensen, E. Ochoa-Fernandez, Z.X. Yu, B. Totdal, N. Latorre, A. Monzon, A. Holmen, *J. Catal.* 229 (2005) 82–96.
- [16] S. Tang, L. Ji, J. Lin, H.C. Zeng, K.L. Tan, K. Li, *J. Catal.* 194 (2000) 424–430.
- [17] D.P. Liu, X.-Y. Quek, H.H.A. Wah, G.M. Zeng, Y.D. Li, Y.H. Yang, *Catal. Today* 148 (2009) 243–250.
- [18] V.M. Gonzalez-Delacruz, R. Pereñiguez, F. Ternero, J.P. Holgado, A. Caballero, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2919–2926.
- [19] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *J. Catal.* 249 (2007) 300–310.
- [20] K. Takanabe, K. Nagaoka, K. Nariyai, K.I. Aika, *J. Catal.* 232 (2005) 268–276.
- [21] L. Wang, D. Li, M. Koike, H. Watanabe, Y. Xu, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Fuel* 112 (2013) 654–661.
- [22] C. Yu, W. Weng, Q. Shu, X. Meng, B. Zhang, X. Chen, X. Zhou, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 135–139.
- [23] C.R.B. Silva, L. Conceicao, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, *Catal. Commun.* 12 (2011) 665–668.
- [24] V.M. Gonzalez-Delacruz, J.P. Holgado, R. Pereñiguez, A. Caballero, *J. Catal.* 257 (2008) 307–314.
- [25] J.A.C. Dias, J.M. Assaf, *Catal. Today* 85 (2003) 59–68.
- [26] N. Wang, Z.X. Xu, J. Deng, K. Shen, X.P. Yu, W.Z. Qian, W. Chu, F. Wei, *ChemCatChem* 6 (2014) 1470–1480.
- [27] A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles, *Fuel Process. Technol.* 146 (2016) 99–109.
- [28] U. Oemar, Y. Kathiraser, L. Mo, X.K. Hoa, S. Kawi, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1173–1186.
- [29] J.P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, Beilstein, *J. Nanotechnol.* 2 (2011) 110–118.
- [30] A.I. Acatrinei, M.A. Hartl, J. Eckert, E.H.L. Falcao, G. Chertkov, L.L. Daemen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15634–15638.
- [31] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [32] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun, Z. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* 337 (2008) 138–147.
- [33] P. Malet, A. Caballero, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988) 2369–2375.
- [34] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 8 (2001) 322.
- [35] J.F. Li, C. Xia, C.T. Au, B.S. Liu, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 10927–10940.
- [36] X. Kong, Y. Zhu, H. Zheng, X. Li, Y. Zhu, Y.-W. Li, *ACS Catal.* 5 (2015) 5914–5920.
- [37] A. Albarazi, M.E. Gálvez, P. Da Costa, *Catal. Commun.* 59 (2015) 108–112.
- [38] M.E. Gálvez, A. Albarazi, P. Da Costa, *Appl. Catal. A: Gen.* 504 (2015) 143–150.
- [39] C. Zhang, H. Yue, Z. Huang, S. Li, G. Wu, X. Ma, J. Gong, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2012) 161–173.
- [40] A. Rodriguez-Gomez, A. Caballero, *ChemNanoMat* 3 (2017) 94–97.
- [41] P. Burattin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060–7074.
- [42] I. Arcon, N. Novak Tusar, A. Ristic, A. Kodre, A. Kaucic, *Phys. Scr.* T115 (2005) 810–812.
- [43] J. Grams, A. Ura, W. Kwapinski, *Fuel* 122 (2014) 301–309.

Cobalt Carbide Identified as Catalytic Site for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde

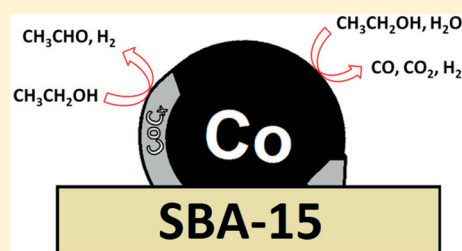
Alberto Rodriguez-Gomez, Juan Pedro Holgado, and Alfonso Caballero*[✉]

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and Departamento de Quimica Inorganica, University of Seville. Avda. Americo Vespucio, 49, 41092 Seville, Spain

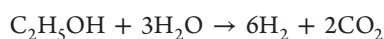
Supporting Information

ABSTRACT: Two cobalt catalysts, Co/SBA-15 and Co/SiO₂, have been studied in steam reforming of ethanol (SRE). Besides the steam reforming products, ethoxide dehydrogenation to acetaldehyde is observed as one of the main reactions. Although by hydrogen treatment cobalt is reduced to the metallic state, under SRE conditions, a phase appears that has been identified as cobalt carbide and correlates with acetaldehyde production. These findings provide insights about the catalytic sites, for SRE, in cobalt catalysts. Comparison with previous results shows that these conclusions are not translatable to other cobalt catalysts, stressing the importance of the support on the catalytic behavior of cobalt.

KEYWORDS: cobalt catalysts, cobalt carbide, in situ XPS, ethanol steam reforming, acetaldehyde production



The growing interest in reducing the impact of fossil fuels in the environment has promoted the use of hydrogen as an energy carrier, even though the current technology for hydrogen production is not economically competitive.^{1,2} Currently, most hydrogen is obtained from steam reforming of methane, although its production from renewable sources, mainly bioethanol, has been proposed as a promising route.^{3,4} In this way, hydrogen can be obtained by the steam reforming reaction of ethanol through the catalyzed reaction



Although this is the main desired reaction, depending on the catalyst and reaction conditions, many other side reactions can occur, yielding different undesirable chemicals, such as CO, methane, or acetaldehyde.⁵ As in other related reforming reactions of hydrocarbons, noble metals have been proved to be high-performance catalysts.^{6,7} Alternatively, transition metals as nickel and cobalt deposited on different supports arise as good and less-expensive catalysts for this process.⁸ In particular, cobalt has appeared as a high-performance catalytic system, although, according to the previous literature, activity and selectivity to desirable and undesirable products are strongly dependent on factors such as the support or the dispersion state of the metal.^{9,10} There is a general agreement about the initial formation of an adsorbed ethoxide group over the cobalt particles in steam reforming of ethanol (SRE) reaction,^{11,12} although it is important to take into account that the chemical state of cobalt under SRE conditions is still controversial. Thus, while some authors have identified oxidized Co²⁺ as the active catalytic site in SRE, other references claimed that the active sites are located on metallic cobalt particles.^{13,14} The catalytic site for acetaldehyde production is another point of controversy, as oxidized or reduced cobalt has been proposed as catalytic sites.^{14,15} Whatever it is, the Co²⁺/Co⁰ ratio is heavily dependent on the support and

the SRE reaction conditions, which adds an additional hindrance for elucidating the role of the coexisting catalytic sites.^{5,13}

To shed light on this interesting matter, we have prepared two cobalt catalysts supported on SBA-15 and a high surface SiO₂, which have been characterized under reduction and SRE conditions. The use of several techniques, especially in situ XPS under SRE conditions, has allowed us to follow the evolution of well-reduced cobalt particles to a new cobalt carbide phase during the treatment with a mixture of ethanol/water at 500 °C. As the amount of carbide phase over these two catalytic systems correlates with the selectivity to acetaldehyde, it has been identified as the catalytic site responsible for the dehydrogenation reaction of the previously adsorbed ethoxide group.

The catalysts were prepared using a high-surface-area SiO₂ powder (from Sigma–Aldrich) and a SBA-15 previously synthesized following the methodology described elsewhere for a similar nickel-supported system.¹⁶ The cobalt was added by deposition–precipitation (DP) of a cobalt precursor over both supports. Details about the preparation methods, experimental techniques, and catalytic reaction used in this contribution are included in the [Supporting Information \(SI\)](#).

As detailed, the catalytic performances in the SRE reaction were measured isothermally at 500 °C using an H₂O:EtOH ratio of 3.7. [Table 1](#) shows the results of the SRE catalytic test of both Co systems. After more than 12 h on stream, the Co/SBA-15 catalyst shows an ethanol conversion of 88.6%, compared to the Co/SiO₂ with only 57.6%. More interesting is the distribution of products obtained under these reaction conditions. Besides H₂, CO, and CO₂ coming from the steam reforming of ethanol, Co/SiO₂ selectivity to acetaldehyde reaches a value of 28.8%, rising to

Received: April 26, 2017

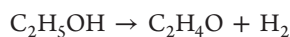
Revised: July 4, 2017

Published: July 7, 2017

Table 1. Catalytic Performances in Steam Reforming of Ethanol after 12 h of TOS

	conversion (%)	H ₂	Selectivity (%)			
			CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ CHO
Co/SBA-15	88.6	55.1	14.1	38.9	3.7	43.5
Co/SiO ₂	57.6	52.9	18.7	47.6	4.9	28.8

43.5% in Co/SBA-15, which, according to the reaction quoted below, reveals a high dehydrogenation activity of both supported catalysts:



Although this catalytic behavior contrasts with that shown on nickel-supported systems, where, typically, no acetaldehyde is produced, it has been previously reported that other cobalt-supported systems present values for acetaldehyde production from 0 to 50%.^{15,17} As remarked above, the catalytic properties of cobalt in the SRE reaction are heavily dependent on multiple factors, with the support being one of the more important, affecting variables such as the oxidation state of the metal under reaction conditions. In addition, it has been previously shown¹² that both reaction paths (reforming and dehydrogenation to acetaldehyde) are antagonistic, with a reverse correlation between the yields of acetaldehyde and CO₂. This behavior seems to indicate that the catalytic sites of cobalt responsible for both reactions have different natures, with one of them always increasing at the expense of the other.

In order to elucidate the chemical and physical nature of these two cobalt catalytic sites responsible for this behavior, we have accomplished a complete characterization work of these two cobalt-supported catalytic systems after calcination and hydrogen reduction, and under SRE reaction conditions.

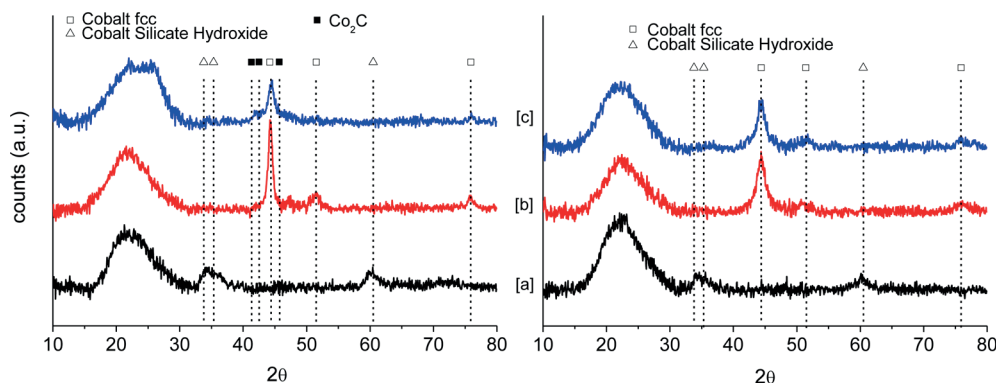
After calcination at 550 °C, the XRD diagrams included in Figure 1 show the formation of a Co₃Si₂O₅(OH)₄ and/or Co₃Si₄O₁₀(OH)₂ phyllosilicate phase¹⁸ characterized by wide peaks centered at ~35° and 61°. No peaks from other cobalt-oxidized phases were detected in the diagrams. The formation of the silicate is confirmed by X-ray absorption spectroscopy (XAS) as the Fourier transform (FT) and X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectrum of the calcined Co/SBA-15, included in Figure 2, clearly differ from those of typical cobalt oxides, resembling those previously identified as silicates.^{19,20} Finally, the TEM images in Figures 3a and 3b also show the formation of the characteristic fibrous structure of the phyllosilicate phase.¹⁶ According to the XRD diagrams of Figure 1, the characteristic peaks at 44.3° and 52° show that cobalt is

reduced by hydrogen treatment at 750 °C. The XANES and FT obtained for Co/SBA-15 after reduction at 750 °C (Figure 2) also indicate the presence of a completely reduced cobalt phase. A fitting procedure of this FT yields a mean coordination number for metallic cobalt of 11.0, which is in agreement with the particles visible in the TEM image in Figure 3c. In that regard, note that, after hydrogen reduction, the particle sizes are larger in the SBA-15-supported catalysts (Figures 3c and 3d), which imply a lower exposed surface area for cobalt. Figure S1 in the SI includes images and histograms that show these differences. Thus, this is a clear indication that, although there are less surface cobalt sites in Co/SBA-15, they are much more reactive than cobalt in the SiO₂-supported catalyst.

However, the more interesting results have been obtained after subjecting the cobalt catalysts to SRE reaction conditions at 500 °C. As shown in Figure 1, the XRD diagrams are modified, appearing a wide peak at 25° coming from the deposition of graphite-like deposits on the surface, and a new small one at ~42°, much more evident in the SBA-15-supported sample, that can be ascribed to the formation of a cobalt carbide phase.^{21,22} A similar cobalt carbide phase has been previously detected by other authors in a Co/TiO₂ system,¹⁰ which is a catalyst that also presents an important activity in acetaldehyde production. Anyhow, these changes seem to indicate that part of the cobalt is modified under SRE reaction conditions. However, as shown in Figure 2, no noticeable changes can be detected by XAS spectroscopy, where both XANES and FT functions were similar after hydrogen reduction at 750 °C and after SRE reaction at 500 °C. Interestingly, after reactions in both catalysts, the particle sizes are decreased (Figures 3e and 3f), especially in the Co/SBA-15. This is clearly shown in Figure S2 in the SI, where both samples now present similar histograms. Thus, the TEM images also suggest that cobalt particles are strongly modified during SRE reaction, especially in the Co/SBA-15 catalyst.

In order to clarify this point, an additional study was carried out by means of in situ XPS under hydrogen reducing and SRE catalytic conditions.

Figure 4 shows the Co 2p region of XPS obtained in situ for both catalytic systems reduced at 750 °C and after SRE reaction at 500 °C. By reduction treatment, both systems present a metallic Co⁰ phase (binding energy (BE) of 778.0 eV). Surprisingly, after being under SRE reaction conditions, the main Co 2p peak is widened and shifted to lower BE, meaning that cobalt is transformed in a new, more-reduced state. At this point, particular attention was paid to the possible charging effects appearing in insulator materials such as silica, which can mistakenly modify the energy position of XPS peaks. For this, we

**Figure 1.** XRD diagrams of Co/SBA-15 (left) and Co/SiO₂ (right) after calcination (a), reduction (b) and SRE reaction (c).

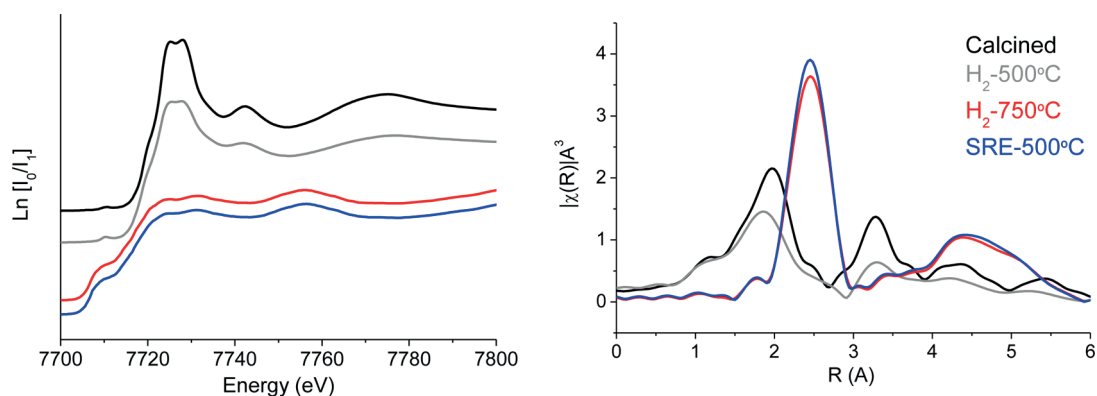


Figure 2. Co K-edge XANES spectra and FT of Co/SBA-15 after different treatments.

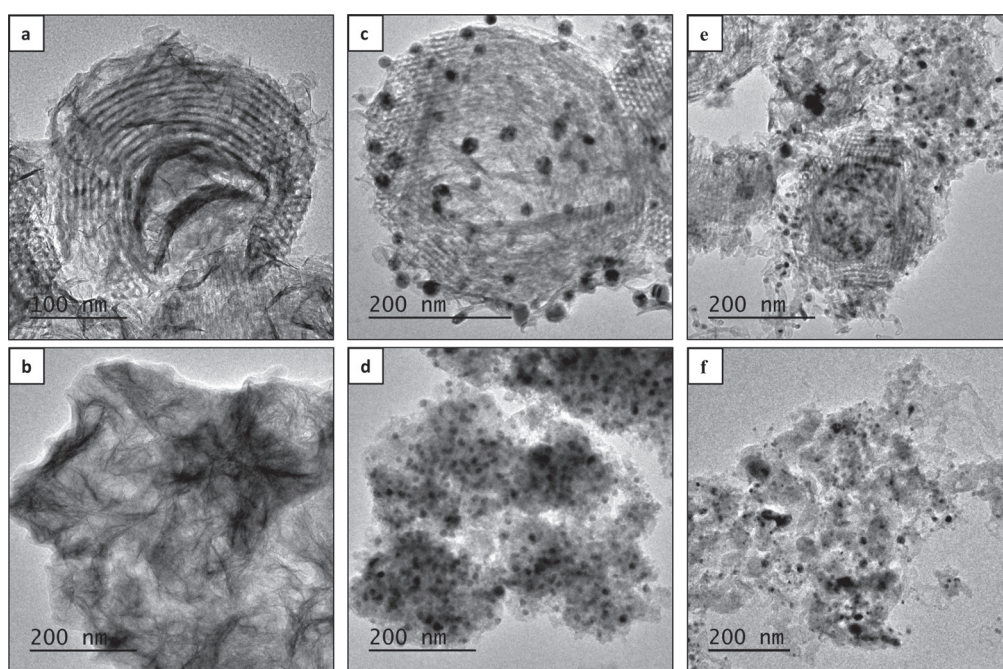


Figure 3. TEM images of Co/SBA-15 (top) and Co/SiO₂ (down) after calcination (a–b), reduction (c–d) and SRE reaction (e–f).

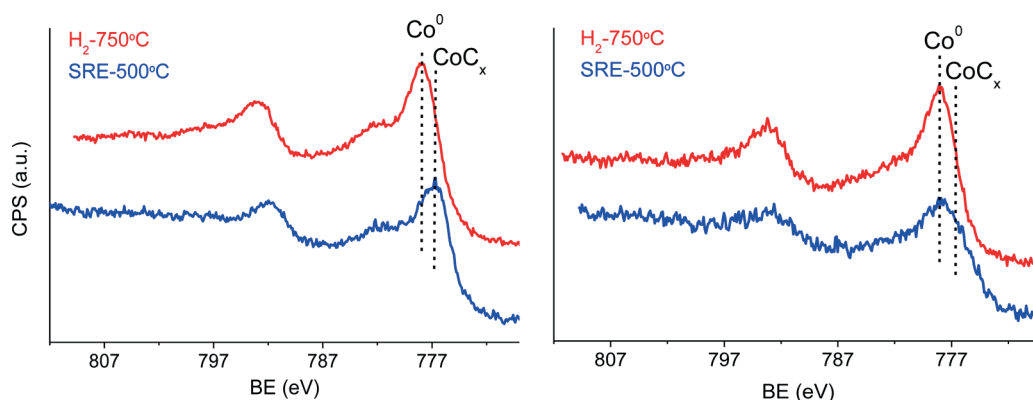


Figure 4. Co 2p region XPS spectra of Co/SBA-15 (left) and Co/SiO₂ (right) after the indicated in situ experiments.

have carefully verified the calibration step (Si 2p and O 1s did not shift). In addition, an analogous experiment with a similar Ni/SBA-15 system showed no shifts.

As shown in Figure 4, although observed in both catalysts, this shift seems to be more significant in the SBA-15-supported catalyst. Actually, as demonstrated by a deconvolution

procedure, the new peak appearing after SRE treatment is an envelope of two components, although contributing differently in each of the two catalysts. Thus, while in the Co/SBA-15 catalyst, the envelope can be adjusted with a contribution of 70% metallic cobalt (centered at 778.0 eV) and 30% the new cobalt phase (centered at 776.6 eV), in the Co/SiO₂ system, the

measured peak is adjusted with 82% and 18%, respectively. A peak in such a low energy position has been previously observed in a cobalt system,²³ and ascribed to a cobalt carbide phase, which agrees with our previous assignment made from the XRD results of Figure 1. Other authors also detected, upon the carbide phase formation, the appearance of a new C 1s peak at lower BE than the typical graphite peak^{23,24} and assigned to the carbon species of this new carbide phase. This is also the case in our catalysts, where a new peak at 282.8 eV is present in the C 1s region (not shown). The fact that this phase has been clearly detected by XPS upon SRE treatment but is undetectable by XAS (Figure 2) may be an indication that this carbide phase must be located just on the surface of the metallic cobalt particles. This apparent contradiction can be understood considering that, as shown by TEM images after reduction (Figures 3c and 3d) and after SRE reaction (Figures 3e and 3f), the particles of the Co/SBA-15 system have an average size of ~ 15 nm, which, according to previous work,²⁵ must contain $\sim 10^5$ atoms, but only 10% of them are located on the surface. Furthermore, considering that only 30% of the cobalt surface atoms are transformed to carbide, this phase could be undetectable by XAS.

At this point, an important issue is to consider the thermodynamic feasibility of the cobalt carbide formation under SRE conditions. According to previous DFT calculations,²⁶ the formation of cobalt carbide is exothermic, with respect to Co, under the presence of a CO and H₂ mixture. However, this carbide phase is only metastable and its decomposition to metal Co and graphite carbon is also thermodynamically promoted. Considering that, under SRE conditions, a mixture of CO and H₂ is produced, these facts support our experimental findings that a carbide phase is formed under SRE conditions, but only on the surface of the metallic particles. Another critical point is the measured BE for this cobalt carbide phase, lower than the typical value for metallic cobalt. Once again, previous DFT studies²⁶ demonstrated the strong metallic-like character of the cobalt carbide, but a variety of low-index planes can be exposed, which modifies the metallic character of the Co–C bond. This fact could be of high importance in our surface carbide phase, and additionally could explain why some other authors found that metallic and carbide cobalt appear at the same BE position in the Co 2p region.^{24,27}

In order to further clarify these points, we have performed two additional in situ XPS experiments. First of all, and following previously described methodology,²² cobalt carbide can be prepared by treating metallic cobalt with CO at temperature of 220 °C or higher. According to this, we have accomplished a new in situ XPS experiment, treating the Co/SBA-15 catalyst with pure CO at 300 °C. As shown in Figure 5, these results confirm the red shift for the Co 2p binding energy when a cobalt carbide phase appears, giving rise, in this case, to a shift of 0.6 eV in the peak maximum. This is also confirmed, and in agreement with previous works,^{23,24} by the shift of the C 1s peak to lower energy after this treatment, as also observed in our Co/SBA-15 catalytic system (not shown). Second, and hypothesizing that, in our Co/SBA-15 system, the carbide phase is generated by the CO and H₂ mixture appearing as SRE reaction products, an additional XPS experiment was designed that emulates these conditions; that is, a low CO concentration level in the presence of hydrogen. As also shown in Figure 5, we have verified that the same behavior is observed treating the catalyst with a mixture 5% CO–5% H₂ in helium at 500 °C, finally probing that the formation of the cobalt carbide phase is favored under SRE reaction conditions, in contact with the products of SRE reaction. Once again, the same

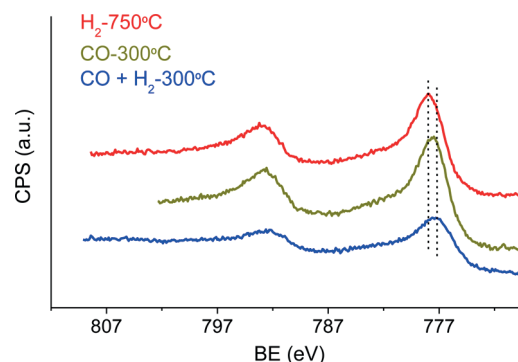


Figure 5. Co 2p region XPS spectra of Co/SBA-15 after in situ carburization experiments.

experiments performed with a similar Ni/SBA-15 (not shown) did not shift the peaks, ruling out possible charging effects.

In conclusion, we have demonstrated that, under SRE reaction conditions, an initially well-reduced Co phase is partially transformed in a surface cobalt carbide phase, coexisting Co⁰ and Co carbide in different proportion (70:30 for Co/SBA-15 and 82:18 for Co/SiO₂), as determined by XPS. Considering the different catalytic selectivity of these two catalysts (Table 1), the production of CO and CO₂ come from the steam reforming of ethanol reaction, which occurs over catalytic sites of metallic cobalt, proportionately more abundant in the Co/SiO₂ catalyst. In the same way, the higher productivity of acetaldehyde with the Co/SBA-15 catalyst correlates with the higher amount of carbide phase detected in this system, which is achieved by dehydrogenation of the ethoxide groups adsorbed on cobalt carbide sites. At the same time, the subsequent breakage of the C–C bond to generate the reforming products is not catalyzed on the cobalt carbide sites.²⁸ This interpretation is also supported by the well-known activity in hydrogenation–dehydrogenation reactions of transition-metal carbides,²⁹ but also in homogeneous reactions with different types of organometallic compounds.³⁰

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acscatal.7b01348.

Experimental details about the used materials, sample preparation and experiments; TEM images of catalysts after reduction and after reaction, including histograms of particle sizes (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: caballero@us.es.

ORCID

Alfonso Caballero: 0000-0003-1704-3261

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the “Ministerio de Economía and Competitividad” of Spain (Project Nos. ENE2011-24412 and CTQ2014-60524-R) and the ALBA facility and staff (BL22 CLAESS beamline) for their experimental support. A.R.G thanks also the Spanish Government for the PhD fellowship (No. BES-2012-061744).

■ REFERENCES

- (1) International Energy Agency. *World Energy Outlook 2008*; IEA Publications: Paris, 2008.
- (2) Momirlan, M.; Veziroglu, T. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **1999**, *3*, 219–231.
- (3) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- (4) Tanksale, A.; Beltramini, J. N.; Lu, G. Q. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 166–182.
- (5) Sohn, H.; Ozkan, U. S. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 5309–5322.
- (6) Yamazaki, T.; Kikuchi, N.; Katoh, M.; Hirose, T.; Saito, H.; Yoshikawa, T.; Wada, M. *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 81–88.
- (7) Bilal, M.; Jackson, S. D. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 754–766.
- (8) Zhao, X.; Lu, G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3349–3362.
- (9) Ferencz, Z.; Erdoheily, A.; Baan, K.; Oszko, A.; Ovari, L.; Konya, Z.; Papp, C.; Steinrück, H. P.; Kiss, J. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1205–1218.
- (10) Llorca, J.; Homs, N.; Sales, J.; Ramirez de la Piscina, P. *J. Catal.* **2002**, *209*, 306–317.
- (11) Mavrikakis, M.; Barteau, M. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *131*, 135–147.
- (12) Turczyniak, S.; Teschner, D.; Machocki, A.; Zafeiratos, S. *J. Catal.* **2016**, *340*, 321–330.
- (13) Bayram, B.; Soykal, I.; von Deak, D.; Miller, J. T.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2011**, *284*, 77–89.
- (14) Martono, E.; Vohs, J. M. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1414–1420.
- (15) Llorca, J.; Ramirez de la Piscina, P.; Dalmon, J.-A.; Homs, N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3573–3578.
- (16) Rodriguez-Gomez, A.; Caballero, A. *ChemNanoMat* **2017**, *3*, 94–97.
- (17) Vizcaíno, A. J.; Carrero, A.; Calles, J. A. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *146*, 99–109.
- (18) Kim, J. S.; Park, I.; Jeong, E.; Jin, K.; Seong, W. M.; Yoon, G.; Kim, H.; Kim, B.; Nam, K. T.; Kang, K. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606893.
- (19) Arcon, I.; Novak Tusar, N.; Ristic, A.; Kodre, A.; Kaucic, V. *Phys. Scr.* **2005**, *115*, 810–812.
- (20) Gonzalez-Delacruz, V. M.; Pereñiguez, R.; Ternero, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A. J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2919–2926.
- (21) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1692–1744.
- (22) Pei, Y.; Ding, Y.; Zang, J.; Song, X.; Dong, W.; Zhu, H.; Wang, T.; Chen, W. *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1570–1575.
- (23) Ye, D. X.; Pimanpang, S.; Jezewski, C.; Tang, F.; Senkevich, J. J.; Wang, G. C.; Lu, T. M. *Thin Solid Films* **2005**, *485*, 95–100.
- (24) Muller, U.; Falub, C. V.; Thorwarth, G.; Voisard, C.; Hauert, R. *Acta Mater.* **2011**, *59*, 1150–1161.
- (25) de Graaf, J.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P.; Koningsberger, D. C. *J. Catal.* **2001**, *203*, 307–321.
- (26) Zhao, Y. H.; Su, H. Y.; Sun, K.; Liu, J.; Li, W. X. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 598–604.
- (27) Varga, E.; Ferencz, Z.; Oszko, A.; Erdoheily, A.; Kiss, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *397*, 127–133.
- (28) Hou, T.; Zhang, S.; Chen, Y.; Wang, D.; Cai, W. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *44*, 132–148.
- (29) Oyama, S. T. *Catal. Today* **1992**, *15*, 179–200.
- (30) Moselage, M.; Li, J.; Ackermann, L. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 498–525.

Bimetallic Ni-Co/SBA-15 Catalysts for Reforming of Ethanol: How Cobalt Modifies the Nickel Metal Phase and Product Distribution

Alberto Rodriguez-Gomez and Alfonso Caballero*

*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Seville) and
Departamento de Quimica Inorganica, University of Seville. Av. Americo Vesputio, 49.
41092. Seville, Spain.
caballero@us.es*

Abstract

In this study, five mono and bimetallic xNi-(10-x)Co/SBA-15 catalysts (x=10, 8, 5, 2 and 0, with a total metallic content of 10 wt%) have been synthesized using a deposition-precipitation (DP) methodology. Catalytic performances on the steam reforming of ethanol reaction (SRE) have been determined and correlated with their physical and chemical state. A nickel content of 5% or higher yields catalytic systems with good activity, high selectivity to hydrogen and a low production of acetaldehyde (less than 5%). However, in the systems where the cobalt is the main component of the metallic phase (8-10 %), the selectivity changes, mainly due to the production of an excess of acetaldehyde, which is also reflected in the larger H₂/CO₂ ratio. In agreement with previous findings, this important modification in the selectivity comes from the formation of a cobalt carbide phase, where only takes place in the cobalt enriched systems, and is inhibited with nickel content larger than 5%. The formation of this carbide phase seems to be responsible for the decrease of cobalt particle size during the SRE reaction. Even though this cobalt carbide phase is thermodynamically metastable against decomposition to metallic cobalt and graphite carbon, our results have shown that it only reacts and decomposes after a hydrogen treatment at 600 °C.

Keywords: nickel cobalt catalysts, *in situ* XPS, hydrogen production, cobalt carbide, ethanol steam reforming, acetaldehyde.

1. Introduction

Although methane steam reforming is currently the most industrial competitive process for obtaining hydrogen [1-3], the impact on climate of using fossil fuels, and the limited availability of methane due to the remote locations of some of the major

natural gas fields makes the use of renewable chemicals as bioethanol a very interesting alternative to reduce the environmental impact [4,5]. This product of the biomass processing is easily available, with low toxicity and also very important, the existing infrastructure for storage and transportation is spread worldwide [6-8]. Ethanol steam reforming has been extensively studied in the last decades. As in other reactions such as the methane reforming, the use of noble metals yields good catalytic performance with high selectivity to hydrogen and a limited amount of carbon deposits poisoning the catalyst [9-14]. Once again, the high price and poor availability of metals as Ru, Pt, Rh or Pd, advises the use of cheaper alternatives, especially Ni, but also Co and/or Cu [15-19], even though these metals favor the deposition of carbonaceous deposits. The carbon deposition processes can be mitigated in several ways, as changing the ethanol/water ratio, introducing oxygen in the feed mixture or using different kind of supports [20,21]. An alternative strategy to overcome this issue involves the use of bimetallic systems, where the synergistic effects of the two metals can improve their catalytic performances. In this sense Ni-Co is one of the most popular couple being used for this SRE reaction but also for reforming of methane [19,22-26]. It has been previously reported that the combining effect of this two metals is able to produce less amount but also less harmful carbon deposits [6].

In this work we have synthesized five catalysts containing nickel and/or cobalt supported on the mesoporous silica SBA-15. The catalytic systems, with a total metal loading of 10 wt%, has been prepared by means of a deposition-precipitation method ($x\text{Ni}-(10-x)\text{Co}/\text{SBA-15}$ catalysts, $x=10, 8, 5, 2$ and 0). We have measured the catalytic performances of these systems, and characterized their states after calcination, hydrogen reduction and steam reforming of ethanol reaction conditions using among others, XPS, XAS and TEM. The results have allowed correlating the catalytic performances with the initial state of metallic phases and its evolution under catalytic conditions. The formation of a Ni-Co bimetallic phase and the stabilization of a cobalt carbide phase in the Co-enriched systems are the major factors determining the catalytic performances of these Ni-Co/SBA-15 catalysts.

2. Experimental

2.1. Preparation of the catalysts

Ni-Co catalytic systems were synthesized by a deposition-precipitation method over a mesoporous support of SBA-15 which was prepared by the Zhao et al. protocol [27] using a TEOS/P123/HCl/H₂O (TEOS: Sigma-Aldrich, CAS: 78-10-4; HCl: Sigma-Aldrich, CAS: 7647-01-0; Pluronic® P-123: Sigma-Aldrich, CAS: 9003-11-6) molar relation of 1/0.02/9.91/320. Typically, 3 g of PEG-PPG-PEG (P123) were dissolved in 140 mL of HCl 1.8 M. After total solution, the mix was heated up to 50 °C and 5.9 mL of TEOS were added with stirring. The solution was kept on static at 50 °C for 18 hours, and the gel obtained was filtered and washed several times with distilled water. The product was dried and calcined on static air for 3 hours at 550 °C. The metallic phase was loaded by heating up to 105 °C during 2 hours a solution containing 1 g of as-prepared SBA-15, 150 mL of HNO₃ 0.01 M (Sigma-Aldrich, CAS: 7697-37-2), the metal precursors [Ni(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, CAS: 13478-00-7) or/and Co(NO₃)₂·6H₂O (Panreac, CAS: 10026-22-9)] and 11.37 g of urea (Alfa Aesar, CAS: 57-13-6), for a total metallic charge of 10% and different xNi/(10-x)Co ratio (x=0, 2, 5, 8, 10). After this time, the resulting solution was filtered and washed with distilled water, dried at 110 °C and calcined on static air for 3 hours at 550 °C.

2.2. Catalytic test

SRE catalytic tests were performed over 100 mg of catalyst held in a tubular quartz reactor. Samples were pre-reduced in hydrogen at 750 °C for 1 hour using a heating ramp of 10 °C·min⁻¹ and reaction was carried out at 500 °C by injecting 0.02 mL·min⁻¹ of a H₂O/EtOH solution (3.7 molar ratio) and 100 mL·min⁻¹ of helium as carrier gas. Products were analyzed by gas chromatography using an Agilent's 490 microGC equipment, connected on-line with the reactor, provided with three columns and TCD detectors: two molecular sieves for the analysis of lighter molecules as H₂, CO, CH₄ and CO, and a capillary column (PoraPLOT-U) for the analysis of CO₂, H₂O, ethanol and acetaldehyde. Quantitative calculations were as follows:

Ethanol conversion (%):

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{F_{\text{EtOH in}} - F_{\text{EtOH out}}}{F_{\text{EtOH in}}} \cdot 100,$$

being $F_{\text{EtOH in}}$ and $F_{\text{EtOH out}}$ the ethanol molar flow in the inlet and outlet gas, respectively.

Selectivity to different products (%):

$$S_i = \frac{F_{i \text{ out}}}{c_i (F_{\text{EtOH in}} - F_{\text{EtOH out}})} \cdot 100,$$

being F_i the component i molar flow. C_i is a stoichiometric value obtained by the equation:

$$C_i = \frac{\text{carbon atoms in EtOH}}{\text{carbon atoms in } i}$$

In the case of H_2 selectivity we estimated the value given by the EtOH/H_2 stoichiometric relation in SRE, being $c_i=6$.

2.3. N_2 -physisorption

N_2 adsorption/desorption isotherms were obtained at -196°C in a TRISTAR II (Micromeritics) equipment. With a minimum amount of 50 mg, each sample was pre-treated under vacuum at 150°C prior to the adsorption/desorption experiment. Surface areas and porosity were calculated according to the BET and BJH method, respectively.

2.4. TEM

Transmission electron microscopy was carried out in a Philips CM200 microscope operating at 200 kV using a copper grid coated with lacey carbon as sample support. Analysis of particle size was performed by sampling 150 particles.

2.5. XRD

Diffraction patterns of calcined and reduced samples were obtained in a PANalytical X-Pert PRO diffractometer with a Cu anode ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Cu $K\alpha$), using a Bragg-Brentano configuration in the 2θ range of $10-80^\circ$, with a step of 0.05° and an effective acquisition time of 240 s.

2.6. TPR

Temperature-programmed reduction experiments were done using a thermal conductivity detector calibrated with a commercial NiO. An estimated amount of calcined sample for consuming 100 μmol of H_2 was used in each case. Conventional experiments were carried out from room temperature up to 1000 $^\circ\text{C}$ with a heating ramp of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Experimental conditions were chosen to avoid peak coalescence [28]. A mass spectrometer was used to determine the evolution of gases during the reduction treatments of oxidized and post-reaction samples: CH_4 ($m/e^- = 15$), H_2 ($m/e^- = 2$) and H_2O ($m/e^- = 18$).

2.7. XPS

X-ray photoelectron spectroscopy was performed in a VG-ESCALAB 210 equipment. Acquisition was performed in a chamber equipped with a SPECS Phoibos 100 hemispheric analyzer at 10^{-9} Torr using an anticathode of $\text{MgK}\alpha$ ($E = 1.5418$ eV) with 12 kV of potential acceleration and 20 mA of current. Catalytic systems were analyzed as-prepared and after different, consecutive in situ treatments:

1. 5% H_2 /Ar at 750 $^\circ\text{C}$ during 1 hour with a heating ramp of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
2. SRE conditions at 500 $^\circ\text{C}$ during 1 hour by bubbling an ethanol/water solution with 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of argon for obtaining a similar flow gas composition as the catalytic test.
3. Hydrogen treatment with 5% H_2 /Ar at 400 $^\circ\text{C}$, during 1 hour.
4. Hydrogen treatment with 5% H_2 /Ar at 550 $^\circ\text{C}$, during 1 hour.
5. Hydrogen treatment with 5% H_2 /Ar at 600 $^\circ\text{C}$, during 1 hour.

2.8. XAS

X-ray absorption spectra were carried out at the BL22 CLAES beamline at the ALBA synchrotron facility (Spain). Pelletized samples were analyzed in transmission mode in an in situ cell for gas-solid reactions with an amount of sample estimated to maximize the signal/noise ratio. Due to beamtime limitations, only monometallic samples were studied. These catalytic systems were analyzed as-prepared and after different in situ treatments:

1. 5% H_2 /Ar at 750 $^\circ\text{C}$ during 1 hour with a heating ramp of 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2. SRE conditions at 500 °C during 1 hour by bubbling an ethanol/water solution with 100 mL·min⁻¹ of argon for obtaining a similar flow gas composition as the catalytic test.

Standard nickel and cobalt foils were measured and used for energy calibration. XAS spectra were recorded from 7600 to 9200 eV (including both Ni and Co K-edge energies).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of calcined and reduced catalysts

The five catalytic systems were characterized by N₂ adsorption analysis (BET, BJH), XRD, TEM, TPR and XPS. XAS spectra were just collected for the two monometallic systems. As reflected in Table 1, during the alkaline treatment with urea, all samples undergo important changes of BET surface area and mean porous size. From the original value of 738 m²·g⁻¹ of the pristine SBA-15, the BET of the treated solids decrease to 250-280 m²·g⁻¹. Simultaneously, the average pore size increases from 6.7 to 9-12 nm. Despite this loss of surface area and porosity, the images of the calcined catalysts obtained by TEM (Figure 1) shows that the channeled structure of the SBA-15 support is preserved, with the “fibrous” structures of phyllosilicate phases generated during this treatment being visible [29-31]. The formation of (NiCo)₃Si₂O₅(OH)₄ and/or (NiCo)₃Si₄O₁₀(OH)₂ phyllosilicate phases [32] can be confirmed in the XRD diagrams of Figure 2 (left) by the wide peaks appearing around 35 and 61° [33], the only phases detected in the calcined samples. As it can be observed in the inset, the bimetallic samples, and in particular the 5Ni-5Co/SBA-15, only show one peak near 61°, indicating the formation of a bimetallic nickel cobalt phyllosilicate phase.

According to the TPR profiles included in Figure 3, the 10Ni/SBA-15 catalyst presents two different reduction processes, characterized by a small shoulder at 475 °C and a main peak centered at 675 °C, previously assigned to the reduction of a small amount of nickel oxide and a nickel phyllosilicate phase, respectively [29,34]. Likewise, the 10Co/SBA-15 system has the main peak at higher temperature (750 °C) with a shoulder centered at 850 °C [26]. All the bimetallic catalysts present intermediate profiles, with the main peak centered at higher temperatures as the cobalt content

increases. Thus, these profiles once again suggest the formation of bimetallic phases in the calcined catalysts. The diffraction diagrams of these systems reduced in hydrogen at 750 °C, included in Figure 2 (right) show diffraction peaks around 44.5 and 52°, the result of well reduced nickel and/or cobalt phases. As detailed in the figure, the shift of these peaks with the Ni/Co content also suggests the formation of a Ni-Co bimetallic phase.

The TEM images of the catalytic systems obtained after hydrogen reduction are depicted in Figure 4. It can be observed how the sizes of the metallic particles are dependent on the Ni/Co ratio. Thus, the smaller particles (4-6 nm, black bars in Figure 5) are obtained for the 10Ni/SBA-15 catalyst, and the size progressively increases with the Co content, reaching an average value of 14.4 nm for the 10Co/SBA-15 (Table 1). These results clearly show a stronger interaction of nickel with the SBA-15 support, allowing a larger dispersion of the metallic phase. Additionally, both Figure 4 and 5 show that the increasing amount of cobalt gives rise to higher size heterogeneity, reaching a range around 3-25 nm in the monometallic 10Co/SBA-15 system.

XPS spectroscopy of these five catalysts has shed light on the origin of the observed differences in particle sizes. Figure 6a depicts the contiguous Ni 2p and Co 2p XPS regions of calcined samples, showing the presence of Ni²⁺ and Co²⁺ species of metal phyllosilicates, respectively [35-39]. As the nickel and cobalt contents are different in each system, the spectra are better understood when normalized to the respective Ni and Co contents (Figure 6b). Quantification of peaks intensities are presented in Table 2, where nominal and normalized to the metal content values is included for each catalytic system. Thus, while for calcined samples the normalized intensity of nickel remains virtually unchanged (0.9±0.1), cobalt is strongly affected by the presence of nickel so that it increases the dispersion over the SBA-15 support when the amount of nickel increases. Especially striking is the high intensity of the Co 2p signal obtained for 8Ni-2Co/SBA-15, more than two times the normalized value of the cobalt monometallic system (0.48 and 1.09, respectively). Anyhow, these results indicate that the smaller particle sizes obtained for the reduced nickel containing catalysts are related with the initial better dispersion of the phyllosilicate phases generated by calcination. It can be also seen in Table 2 how after reduction the intensity of Ni 2p peaks included in Figure 7 slightly decreases by the presence of

cobalt (0.25 to 0.17), while the Co 2p region signals increases 3.5 times its normalized intensity when nickel is present, from 0.09 in the Co/SBA-15 to 0.31 in 8Ni-2Co/SBA-15. These results are in agreement with the previous characterization data indicating an important increase in the cobalt dispersion when in the bimetallic systems.

3.2. Steam reforming of ethanol

The catalytic performances of the five Ni-Co/SBA-15 systems were studied in the steam reforming of ethanol reaction (SRE) at 500 °C using an H₂O:EtOH ratio of 3.7. Table 3 includes conversion and selectivity values after 12 h on stream. After an initial deactivating interval of 1-2 hours, all the catalytic systems were stable without noticeable deactivation during the whole studied period under ethanol reforming conditions. As shown, ethanol conversion values range from 60 to 90%, but other important differences can be noted among the five catalytic systems. Both 10Ni/SBA-15 and 5Ni-5Co/SBA-15 have exactly the same behaviour in conversion and selectivity towards all products, including a H₂/CO₂ ratio near 1. However, the 8Ni-2Co/SBA-15, with an intermediate metallic composition presents a higher conversion up to 85.6%, in part due to the higher production on methane (21% versus 14%). This change is accompanied by the almost total disappearance of the product acetaldehyde, which had reached values close to 4% in the first two described catalysts. As this catalyst presents the higher cobalt dispersion as determined by XPS (Table 2) and a Ni/Co ratio of 4, this singular behaviour could be related with the formation of a homogeneous well dispersed Ni₄Co₁ bimetallic phase. Finally, the 2Ni-8Co/SBA-15 and 10Co/SBA-15 are characterized by the successive increase in the selectivity to acetaldehyde (8.5 and 43.5%, respectively), together with a parallel increase in the H₂/CO₂ ratio (1.12 and 1.42), revealing the gradual high dehydrogenation activity of these two catalytic systems (C₂H₅OH → C₂H₄O + H₂). It is worth to mention that the high performance of the 10Co/SBA-15 catalyst for acetaldehyde production had been previously reported by our group as a result of the formation of a cobalt carbide phase under SRE reaction conditions [3]. Other authors also reported cobalt containing catalytic systems presenting values for acetaldehyde production with selectivity values up to 50% [40,41].

3.3. Characterization studies after steam reforming of ethanol

In order to clarify the origin of the different catalytic performances in the catalytic systems studied in this work, we have performed additional characterization studies after submitting the catalysts to SRE reaction conditions. Thus, after the SRE reaction the catalysts present the appearance showed in the TEM images of Figure 8. According to the analysis of particles sizes in the five systems (see histograms included in Figure 5), two different behaviors can be observed. The two systems with the higher Ni content essentially maintain their size and distribution of the freshly reduced 10Ni and 8Ni-2Co/SBA-15 catalysts. Surprisingly, the analysis of the TEM images of both catalysts with the higher cobalt content (2Ni-8Co and 10Co/SBA-15) makes it clear that the particle size decreases, which is more evident in the 10Co/SBA-15 catalyst, where no nickel is present. According to our previous findings [3], this unexpected redispersion of metallic particles could be related to the formation of a cobalt carbide phase, which apparently breaks the cobalt metallic particles, significantly reducing the particle size. In turn, this phenomenon seems to correlate with the higher acetaldehyde production observed in these two systems (Table 3). In order to deepen the origin of this phenomenon, we have carried out an *in situ* XPS study of the catalysts after the SRE reaction, which results are depicted in Figure 9. The comparison between the spectra before and after SRE reaction shows essentially that there are no significant changes in the Ni 2p region of the four Ni-containing catalysts, except for a slight increase in the intensity for the 2Ni-8Co/SBA-15, which agrees with higher dispersion after reaction observed previously by TEM (Figure 5). In a first inspection, a similar behavior is observed in the Co 2p region of the two more Ni-enriched systems (8Ni-2Co and 5Ni-5Co/SBA-15), while the Co 2p regions of 2Ni-8Co and especially, 10Co/SBA-15 catalysts are clearly modified, shifting the main peak from 778.0 eV to lower binding energy values. This red shift of cobalt to an apparently more reduced state has been previously observed by us in the monometallic catalytic system and ascribed to the formation of a new cobalt carbide phase under SRE reaction conditions. In fact, the observed peak is an envelope of two different ones coming from a mixture of cobalt carbide (centered at 776.6 eV) and metallic phases (centered at 778.0 eV) [3]. Deconvolution of this peak reveals the presence of 70 % metallic cobalt, 30 % cobalt carbide in the 10Co/SBA-15 catalyst, and 79 % metallic cobalt, 21 %

of cobalt carbide in the 2Ni-8Co/SBA-15 catalyst. The different amounts of carbide phase detected in these catalysts could account for the different acetaldehyde production observed in these two catalytic systems (Table 3). In this sense, it is worth to mention that, although less obvious, even the Co 2p region of 5Ni-5Co/SBA-15 presents a small red shift which can be convoluted with a 10 % contribution of a cobalt carbide phase at 776.6 eV. The fact that this catalyst has the same acetaldehyde production as the 10Ni/SBA-15 indicates that there is a minimum amount of carbide needed to increase the acetaldehyde production. This could be due to the fact that the adsorption of ethanol on the cobalt surface, the first step in both reforming and dehydrogenation of ethanol, is a structure sensitive reaction [20] and therefore needing the formation of a specific ensemble of active atoms to constitute the cobalt carbide active site.

3.4. Further characterization of carbide phase

In order to understand the state of this carbide phase, a new set of TPR experiments have been performed. In this case, a first TPR has been recorded just up to 750 °C, maintaining isothermally the same reducing conditions during 1h. Afterwards, the systems were submitted to SRE reaction conditions at 500 °C during 1 h and a second TPR recorded. The two TPR profiles are depicted in Figure 10. As expected, the profiles corresponding to the first TPR up to 750 °C (thin line) are similar to those of Figure 3. Likewise, all the profiles of the second TPRs (thick line) have two distinct parts. A first positive peak at low temperature (around 520 °C), indicating depletion of hydrogen, which in the 10Co and 2Ni-8Co/SBA-15 catalysts is accompanied with a shoulder or small peak at 620 °C. Along with this, a negative peak appears at higher temperature, centred at 750 °C, which must correspond to desorption of previously adsorbed hydrogen on the metallic particles. It is important to note that other processes or the formation of other products (i.e. methane) could affect the signal from the TCD detector during TPR, which will be discussed below. Thus, the hydrogen consumption process observed at low temperature (525 °C) could be due to the reduction of metal particles previously oxidized during the SRE reaction. This possibility has been discarded in view of the results obtained by XAS spectroscopy under similar SRE reaction conditions (Figure 11). As shown in XANES and Fourier

Transform curves, after reaction, both nickel and cobalt remain completely reduced. Thus, the depletion of hydrogen only can be due to reduction of carbon deposited during the SRE reaction, which can be confirmed in Figure 12, where are depicted the TCD and mass spectrometer profiles obtained during the second TPR. Methane ($m/e^- = 15$) is formed coinciding with the depletion of hydrogen ($m/e^- = 2$), confirming that carbon is eliminated in this low temperature process.

However, a deeper comparison of the profiles of the five catalysts shows once again two different patterns. On the one hand, in the three catalysts with the high amount of nickel (10Ni, 8Ni-2Co and 5Ni-5Co/SBA-15) the peak maxima for H_2 and CH_4 approximately appear at the same temperature (521, 527 and 529 ± 3 °C, respectively), and consist in asymmetric peaks with a soft tail a high temperature. But the profiles for the two Co-enriched catalysts follow a different pattern. In both cases (10Co and 2Ni-8Co/SBA-15) the $m/e^- = 2$ peak coming from H_2 species is complex, with at least two maxima at different temperatures (528 and 625 °C for 10Co/SBA-15; 528 and 610 °C for 2Ni-8Co/SBA-15). Moreover, maxima for H_2 and CH_4 do not match, with the maxima for methane appearing at a temperature 35 °C higher. The fact that in these two systems the higher methane production does not match the higher hydrogen consumption must indicate that the methane formed during the TPR comes from a different carbon phase, more hydrogenated and therefore consuming less hydrogen. As this effect, much more intense in the cobalt monometallic system, correlates with the amount of cobalt carbide phase in these two systems, it could be due to the hydrogenation of this carbide phase, which is thermodynamically unstable [42], and could adsorb a certain amount of hydrogen before decompose ($CoC_x + H_2 \rightarrow Co^0 + CH_4$).

If this were the case, a hydrogen treatment of the catalysts presenting the cobalt carbide phase should reverse the red shift of the Co 2p peak observed by XPS. As shown in Figure 13, this is really what happens when the 10Co/SBA-15 catalyst is treated under SRE conditions and later in hydrogen at increasing temperatures up to 600 °C, the higher reachable in our XPS equipment. The SRE treatment causes the red shift of the Co 2p peak, which does not move significantly when treated in hydrogen till 550 °C. At higher temperature, a blue shift is observed, indicating that the carbide phase is decomposing and the metallic cobalt restored.

4. Conclusions

We have characterized five Ni-Co/SBA-15 bimetallic systems active in the steam reforming of ethanol reaction at 500 °C. The presence of nickel favors the dispersion of metallic phases after reduction, while the cobalt tends to generate larger metallic particles. However, these Co-enriched particles significantly reduce their size after SRE reaction, and in parallel, the higher cobalt content increases the acetaldehyde production. Both effects, high acetaldehyde production and breakage of metallic particles can be explained accepting the formation of a cobalt carbide phase, which although thermodynamically metastable, has proved to remain stable under hydrogen at 550 °C.

Acknowledgments

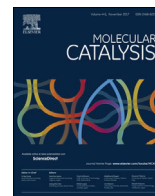
We thank the “Ministerio de Economía and Competitividad” of Spain (Projects CTQ2014-60524-R and ENE2017-88818-C2-1-R) and the ESRF facility and staff (BM25 SPLINE beamline), and the ALBA facility and staff (BL22 CLAES beamline) for their experimental support. A.R.G thanks also the Spanish Government for the PhD fellowship (BES-2012-061744).

References

1. Oyama, S. T.; Hacırlıoğlu, P.; Gu, Y. F.; Lee, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 10444-10450.
2. Bhavani, A. G.; Kim, W. Y.; Lee, J. S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1537-1544.
3. Rodríguez-Gómez, A.; Holgado, J. P.; Caballero, A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5243-5247.
4. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
5. Tanksale, A.; Beltramini, J. N.; Lu, G.Q. M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 166-182.
6. Sharma, Y. C.; Kumar, A.; Prasad, R.; Upadhyay, S. N. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *74*, 89-103.

7. Wu, C.; Dupont, V.; Nahil, M. A. ; Dou, B. ; Chen, H.; Williams, P. T. *Journal of the Energy Institute* **2017**, 90, 276-284.
8. Chen, J.; Sun, J.; Wang, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 4627–4637.
9. Palma, V.; Castaldo, F.; Ciambelli, P.; Iaquaniello, G. *Appl Catal B: Environmental* **2014**, 145, 73–84.
10. Ito, S-i.; Tomishige, K. *Catal Commun.* **2010**, 12, 157–160.
11. Divins, N. J.; Casanovas, A.; Xu, W.; Senanayake, S. D. ; Wiater, D. ; Trovarelli, A. ; Llorca, J. *Catal Today* **2015**, 253, 99–105.
12. Su, S. ; Li, W. ; Bai, Z. ; Xiang, H. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 6947–6952.
13. Goula, M. A. ; Kontou, S. K. ; Tsiakaras, P. E. *Appl. Catal B: Environmental* **2004**, 49, 135–144.
14. Hou, T. F.; Yu, B.; Zhang, S. Y.; Xu, T. K.; Wang, D. Z.; Cai, W. J. *Catal. Commun.* **2015**, 58, 137–140.
15. Song, H.; Ozkan, U. S. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 3796–3801.
16. El Doukkali, M.; Iriondo, A.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Gandarias, I.; Barrio, V. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 8298–8309.
17. Barroso, M. N.; Galetti, A. E.; Abello, M. C. *Appl. Catal. A: General* **2011**, 394, 124–131.
18. Profeti, L. P. R.; Ticianelli, E. A.; Assaf, E. M. *J. Power Sources* **2008**, 175, 482–489.
19. Duan, S.; Senkan, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 6381–6386.
20. Parlett, C. M. A.; Aydin, A.; Durndell, L. J.; Frattini, L.; Isaacs, M. A.; Lee, A. F. ; Liu, X.; Olivi, L.; Trofimovaite, R.; Wilson, K.; Wu, C. *Catal. Commun.* **2017**, 91, 76-79.
21. Mattos, L. V.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Noronha, F. B. *Chem. Rev.* 2012, 112, 4094–4123.
22. Gonzalez-Delacruz, V. M.; Pereñiguez, R.; Ternero, F.; Holgado, J. P.; Caballero, A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 2919–2926.
23. Zhang, J.; Wang, H.; Dalai, A. K. *J. Catal.* **2007**, 249, 300–310.
24. Wang, L.; Li, D.; Koike, M.; Watanabe, H.; Xu, Y.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *Fuel* **2013**, 112, 654–661.
25. Silva, C. R. B.; Conceicao, L.; Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M. *Catal. Commun.* **2011**, 12, 665–668.

26. Rodriguez-Gomez, A.; Pereñiguez, R.; Caballero, A. *Catal. Today* **2017**, DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.020.
27. Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, 279, 548-552.
28. Malet, P.; Caballero, A. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, 84, 2369-2375.
29. Rodriguez-Gomez, A.; Caballero, A. *ChemNanoMat* **2017**, 3, 94-97.
30. Kong, X. ; Zhu, Y. ; Zheng, H. ; Li, X. ; Zhu, Y. ; Li, Y. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5914-5920.
31. Zhang, C. ; Yue, H. ; Huang, Z. ; Li, S. ; Wu, G. ; Ma, X. ; Gong, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2012**, 1, 161–173.
32. Kim, J. S.; Park, I.; Jeong, E.; Jin, K.; Seong, W. M.; Yoon, G.; Kim, H.; Kim, B.; Nam, K. T.; Kang, K. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606893.
33. Galvez, M. E.; Albarazi, A.; Da Costa, P. *Appl. Catal. A: General* **2015**, 504, 143–150.
34. Rodriguez-Gomez, A.; Pereñiguez, R.; Caballero, A. *J. Phys.Chem B* **2017**, DOI: 10.1021/acs.jpccb.7b03835.
35. Espinos, J. P.; Gonzalez-Elipe, A. R.; Caballero, A.; Garcia, J.; Munuera, G. *J. Catal.* **1992**, 136, 415–422.
36. Lu, B.; Ju, Y.; Abe, T.; Kawamoto, K. *RSC Adv.* **2015**, 5, 56444–56454.
37. Todorova, S.; Kadinov, G.; Tenchev, K.; Kalvachev, Y.; Kostov-Kytin, V. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 3315-3320.
38. Kengne, B. F.; Alayat, A. M.; Luo, G.; McDonald, A. G.; Brown, J.; Smotherman, H.; McIlroy, D. N. *Appl. Surf Sci.* **2015**, 359, 508-514.
39. Todorova, S.; Naydenov, A.; Kolev, H.; Holgado, J. P.; Ivanov, G.; Kadinov, G.; Caballero, A. *Appl. Catal. A: General* **2012**, 413, 43–51.
40. Llorca, J.; Ramirez de la Piscina, P.; Dalmon, J.-A.; Homs, N. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3573–3578.
41. Vizcaíno, A. J.; Carrero, A.; Calles, J. A. *Fuel Process. Technol.* **2016**, 146, 99–109.
42. Zhao, Y. H.; Su, H. Y.; Sun, K.; Liu, J.; Li, W. X. *Surf. Sci.* **2012**, 606, 598–604.



Research Paper

Improving the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over Au-Pd/SBA-15 catalysts by selective functionalization



A. Rodríguez-Gómez, F. Platero, A. Caballero*, G. Colón*

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-University of Sevilla) and Departamento de Química Inorgánica, University of Sevilla, Avda, Américo Vespucio, 49, 41092, Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2017

Received in revised form 4 October 2017

Accepted 30 October 2017

Keywords:

Au-Pd

SBA-15

Functionalization

H₂O₂ synthesis

ABSTRACT

A series of gold-palladium catalysts supported in a mesoporous surface functionalized silica SBA-15 was studied for H₂O₂ direct synthesis. Support functionalization was performed using different organic groups (namely –SO₃H, –NH₂ and –SH) while metal was then supported by an ion exchanged method. Different Au-Pd/SBA-15 catalysts were tested in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide (DSHP). Organic functional groups (–SH, –SO₃H and –NH₂) with acid-base properties acted as anchoring sites controlling both the dispersion of the metallic active phase and the chemical state of gold and palladium species as Au⁺ and Pd²⁺, respectively. Compared to a Au-Pd/SBA-15 system prepared by incipient wetness impregnation over non-functionalized SBA-15, catalytic performance is improved upon functionalization, increasing hydrogen peroxide rate in sulfonic-SBA-15 systems and reducing the hydrogenation/decomposition activity by adding amine groups. The occurrence of amine groups clearly suppresses the support microporosity and probably condition the metal cluster size. The analysis of particle size by TEM showed that sulfonated samples lead to a Pd size compromise which improves the H₂O₂ production hindering the competitive side reactions, particularly suppressed by the presence of amine groups.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Hydrogen peroxide is an atom efficient reactive in chemical synthesis. From the environmental point of view it is considered as a “green” oxidant since oxygen and water are the only by-products [1]. The estimated annual demand of hydrogen peroxide in 2015 was greater than 4.3 million tons [2]. Actually, this extraordinary demand is met by an indirect process, which produces H₂O₂ through the sequential hydrogenation and oxidation of a substituted anthraquinone (*Anthraquinone Oxidation* process, AO). However, this process uses toxic solvents and requires many energy intensive steps for purification of hydrogen [3]. Therefore, direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen has attracted much attention as an economical and environmentally benign process. In this sense, catalytic *Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide* (DSHP) could reduce significantly the cost of a small-scale hydrogen peroxide production this being useful for its use

in inorganic synthesis, household, electronic industry and others applications requiring limited amounts of hydrogen peroxide.

One of major problem is that catalysts used for the production of hydrogen peroxide are also active for the combustion of hydrogen to water and the hydrogenation-decomposition of hydrogen peroxide side reactions which reduce the selectivity to hydrogen peroxide (Scheme 1).

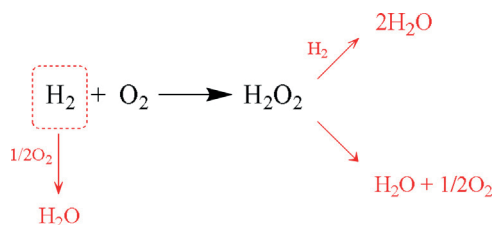
So far, most of reported works are focused on understanding the factors which control both side reactions. In order to achieve high selectivity toward H₂O₂, one clear constraint for catalyst design is that the H–H bonds in H₂ should be dissociated while the O–O bonds in O₂ should be preserved in the course of catalytic reactions. The uncoupling of these competitive reactions from hydrogen peroxide synthesis has been approached through the use of acid and halide promoters [4–7], the modification of support properties [8,9] or by using different metallic catalysts.

Among the studied metallic systems, palladium has been traditionally used as active catalyst for DSHP reaction however its catalytic performance was normally hindered by side hydrogenation/decomposition processes [10,11].

Another important and widely studied strategy for enhancing H₂O₂ selectivity is to alloy active Pd with Au [12,13]. Density

* Corresponding authors.

E-mail addresses: caballero@us.es (A. Caballero), gcolon@icmse.csic.es (G. Colón).



Scheme 1. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide (black) and involved side reactions (red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

functional theory (DFT) proposed that alloying with Au can suppress O–O bond dissociation and enhance selectivity toward H_2O_2 formation. Within this regard, a limiting factor in achieving high selectivity toward H_2O_2 with Au–Pd based catalysts prepared by the wet impregnation method is that the catalyst nanoparticles exhibit a variation in composition with particle size, with the smallest particles being Pd-rich [14]. Thus, the nature of the catalyst surface, in particular the oxidation state of the active metal, is crucial to obtaining high selectivity.

Some studies based in monometallic catalyst of palladium suggest that unsaturated surface atoms of palladium are especially energetic sites for H_2 and O_2 activation and then for hydrogen peroxide synthesis but also for its successive hydrogenation/decomposition due to the oxygen–oxygen bond cleavage. Acid and/or halide promoters could act as a ligand of these energetic sites inhibiting their activity and reducing the hydrogenation/decomposition rate [15]. Also, gold–palladium alloys had shown an important decrease of hydrogenation/decomposition activity [14,16–18]. Gold could act weakening the interaction of the hydrogen peroxide with the metal surface. Thereby, hydrogen peroxide release rate increases by decreasing the hydrogenation/decomposition activity, which determines the reaction selectivity [19]. Some problems had been observed in the use of inorganic acid and halide promoters such as corrosion of the reactor, metal leaching or the need of purification steps for commercial use which could be eliminated by using acidic or halogenated supports [5,7,20].

In this work, we analysed the physicochemical state of a series of gold–palladium catalytic systems supported in mesoporous silica SBA-15 and its effect in the catalytic performance in the DSHP reaction. The support of SBA-15 was modified on surface by grafting different organic functional groups. These functional groups act as anchor points for the metallic precursors by means of ion exchange thus obtaining a highly dispersed gold–palladium phase. We will try to correlate the interaction between the metallic phase and the support surface, metal dispersion and other important surface features with the catalytic behaviour of the studied systems.

Experimental

Catalysts preparation

Synthesis of the mesoporous support of silica

SBA-15 was synthesized according to Zhao et al. [21] using a TEOS:P123:HCl:H₂O molar relation of 1:0.02:9.91:320. An acid solution of HCl 2 M was added to another one containing P123 dissolved in distilled water. This mixture was stirred at 50 °C and then the corresponding amount of TEOS was added. The mixture was kept at such temperature for 18 h. The obtained white product was filtered and washed with boiling distilled water, dried under vacuum at 70 °C and finally calcined on static air for 3 h at 550 °C.

Functionalization of SBA-15

For SBA-15 functionalization we have considered that bare support would have 1.2 -OH nm^{-2} [22]. Surface functionalization was achieved by (3-mercaptopropyl)triethoxysilane (MPTES) and (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) which introduced mercapto- and amino- functional groups at the surface of SBA-15. On the basis that the organic molecule will graft to the surface through 3 hydroxyl groups, we used an excess of three times the stoichiometric amount of the functionalizing molecule.

In a typical procedure, 0.26 mL of MPTES, corresponding to $1.39 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{SBA-15}}$, was added drop by drop to a toluene solution containing 1 g of SBA-15 previously dried at 200 °C for 24 h. During MPTES addition, the suspension was kept at 70 °C with N_2 bubbling to assure an anhydrous atmosphere. Then, the mixture was heated at 110 °C in a reflux system for 24 h. The product was then centrifuged and washed several times with toluene and dichloromethane and finally dried under vacuum at 90 °C for 5 h. Sample thus obtained was named as SBA-15-SH.

For bi-functionalized samples equimolar amount of APTES and MPTES ligands were used. So, following the same procedure, 0.17 mL of APTES ($0.695 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{SBA-15}}$) along with 0.13 mL of MPTES ($0.695 \text{ mmol g}^{-1}_{\text{SBA-15}}$) was added to SBA-15 toluene suspension. Thus obtained samples were labelled in this case SBA-15-NH₂-SH.

Both supports, mono- and bi-functionalized (–SH and –NH₂–SH) were used for preparing sulfonated series. Sulfonation was achieved by treating the powders with 30 mL of hydrogen peroxide (30% w/v) on stirring for 1 h. Then, the solid was filtered and finally treated with H_2SO_4 2 M for 1 h. Sulfonated systems were obtained upon filtration and washing with distilled water several times. These supports were labelled SBA-15-SO₃H and SBA-15-NH₂-SO₃H.

Gold–palladium loading on different supports

In all cases, 250 mg of the functionalized support were added to 20 mL of a water solution containing the corresponding gold and palladium precursors (HAuCl_4 and PdCl_2 , respectively) for a total metal loading of 5 wt% (2.25 at%, being the Pd/Au at ratio 1.85). The mixture was stirred during 1 h. After that, the coloured powder was recovered by filtration, washing with distilled water and drying under vacuum at 70 °C. The catalysts were labelled “Au/Pd/” followed by the name of the support.

As a reference, non-functionalized support of SBA-15 was impregnated to incipient wetness with the same palladium and gold precursors and same metal loading. The catalyst was dried under vacuum at 70 °C and labelled Au-Pd/SBA-15.

Catalysts characterization

XRD patterns were recorded in a PANalytical X-Pert PRO diffractometer with a Cu source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Cu K α), working in a Bragg-Brentano configuration and equipped with an X'Celerator Detector (active range of $2\theta = 2.18^\circ$). The data acquisition was carried out in a 2θ range of 10–80°, a step of 0.05° and acquisition time of 240 s. Transmission electron microscopy was carried out in a Philips CM200 microscope operating at 200 kV. Catalysts were dispersed on ethanol and deposited onto a copper grid coated with a lacey carbon film. Histograms for particle size distribution were obtained by counting at least 150 particles. Spectra of x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were obtained in a VG-ESCALAB 210 equipment over pelletized samples. Samples were introduced in a pre-chamber at 10^{-7} Torr. Acquisition was performed in an appendant analysis chamber equipped with a SPECS Phoibos 100 hemispheric analyzer at 10^{-9} Torr using Mg K α radiation ($E = 1253.6 \text{ eV}$) with 20 mA of anode current and 12 kV of potential acceleration. Measures of

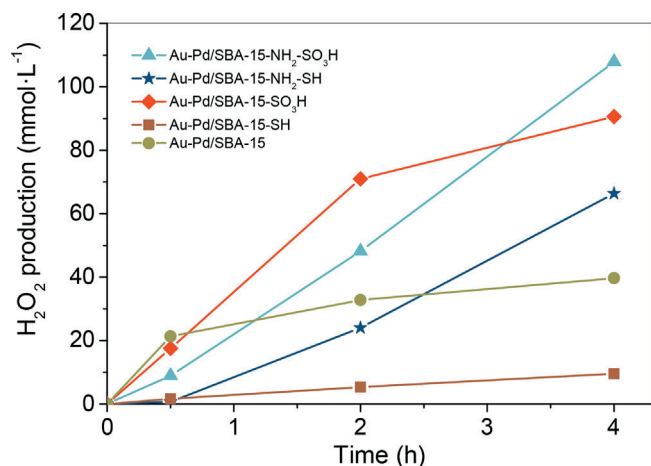


Fig. 1. Hydrogen peroxide production. Reaction conditions: 10 mg of catalyst dispersed in 10 mL of a methanol/water equimolar solution at 2 °C and 40 bar ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 35.5$ bar, $P_{O_2} = 3.0$ bar) of total pressure.

reduced catalyst were carried out by *in situ* pre-treatment of samples with H₂ at 400 °C for 1 h in a cell attached to the pre-chamber.

Catalytic test

DSHP tests were performed in a Teflon batch reactor using 10 mg of catalyst dispersed in 10 mL of a methanol/water equimolar solution in the absence of acid additive. The mixture was cooled at 2 °C and purged with CO₂. Then, a sequential introduction of H₂, CO₂ and O₂ was carried out for a total pressure of 40 bar ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 35.5$ bar, $P_{O_2} = 3.0$ bar). The use of CO₂ as carrier has been widely reported for this reaction. This is due to two important effects: i) CO₂ can expand different solvents during the reaction and increase at the same time the H₂ solubility, which is particularly significant in the case of mesoporous materials [23] and ii) CO₂ in water would form carbonic acid and act as “green” acidic promoter, acidifying the solution and stabilizing the H₂O₂ formed [24].

The final solution was analysed after 0.5, 2 and 4 h by a potentiometric method using potassium permanganate as titration agent (Ti-Touch, Metrohm). Hydrogenation/decomposition of H₂O₂ test was carried out using similar conditions as DSHP tests but in the absence of oxygen ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 38.5$ bar) and using a H₂O₂ starting concentration of 55 mmol L⁻¹. After each catalytic reaction, we have also tested the possible metal leaching that could affect to the catalyst performance. For this purpose, we have added certain amount of sodium borohydride to the reaction solution without catalyst. No change in colour was observed so it can be assumed that no metal species are present in the liquid media after the reaction.

Results and discussion

Direct synthesis and hydrogenation/decomposition of H₂O₂

Fig. 1 shows the results of hydrogen peroxide production for the different fresh catalytic systems at different reaction times (0.5, 2 and 4 h). In terms of total production and after 4 h of reaction, sulfonic acid functionalized catalysts (containing –SO₃H groups) appear as the most active systems (Fig. 1). However, different H₂O₂ production profiles can be noted and will be discussed. Non-functionalized catalyst (Au-Pd/SBA-15) shows the highest H₂O₂ production at very short times (30 min), however a tiny increase with reaction time is then observed. Sulfonated system (–SO₃H) shows a very high production rate but after initial marked increase in the production of H₂O₂, a certain decay in the rate is observed

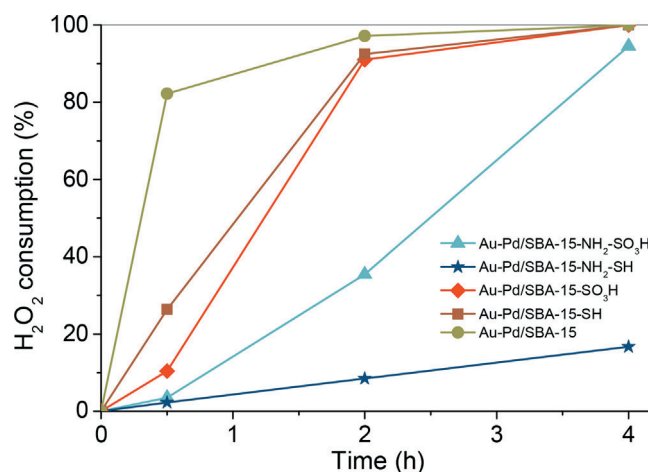


Fig. 2. Hydrogenation/decomposition activity of fresh catalysts. Reaction conditions: $[H_2O_2]_{initial} = 55$ mmol L⁻¹, 10 mg of catalyst dispersed in 10 mL of a methanol/water equimolar solution at 2 °C and 40 bar ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 38.5$ bar) of total pressure.

at long reaction times. Improved activity of sulfonic functionalized SBA-15 has been previously reported and was explained by considering that –SO₃H would serve as an efficient acidic support for direct synthesis of hydrogen peroxide [25].

It is worthy to note that for –SH catalyst notably a low H₂O₂ production is observed, denoting that in this case functionalization drastically hinder the former catalytic performance of un-functionalized SBA-15.

Regarding to bi-functionalized systems, it can be assessed that they clearly show a constant production rates leading to progressive higher H₂O₂ amounts with reaction times. It is surprising the dramatic effect of bi-functionalization in the –NH₂–SH sample with respect to –SH sample, which showed the worst H₂O₂ production. Therefore, it seems that in this case, the occurrence of –NH₂ leads to a better catalytic performance. This improving effect is also observed for sulfonated samples, for which the difference is less important. As a summary, higher H₂O₂ production has been attained for –NH₂–SO₃H bi-functionalized catalyst showing a production of 110 mM after 4 h.

In order to understand these results it is necessary to consider the activity in the principal competitive side reactions: hydrogenation and decomposition of hydrogen peroxide (Scheme 1). As a result of these side reactions, formed H₂O₂ would be consumed producing H₂O.

From these experiments (Fig. 2), the lower consumption of hydrogen peroxide is observed for –NH₂ bi-functionalized systems, being especially low for Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH. Such behaviour could explain the linear trend of hydrogen peroxide production observed for this catalyst. On the other side, non-functionalized sample shows the highest activity in the hydrogenation/decomposition reaction and this would explain the slight increase of the produced H₂O₂. The high extent of H₂O₂ decomposition would hinder the hydrogenation reaction that seems to reach an almost equilibrium with H₂O₂ formation with reaction time. Mono-functionalized systems also showed important activity for H₂O₂ decomposition. It can be argued that the observed differences in the H₂O₂ production evolution with time could be related to the extent of the equilibrium reached for both processes, formation and decomposition. Thus, it is clear that for –SH catalyst the H₂O₂ decomposition reaction would be the predominant one, while for –SO₃H, H₂O₂ consumption would be important at higher H₂O₂ concentrations. Thus, although the initial formation rate was outstanding, at long reaction times the amount of H₂O₂ it seems to decay.

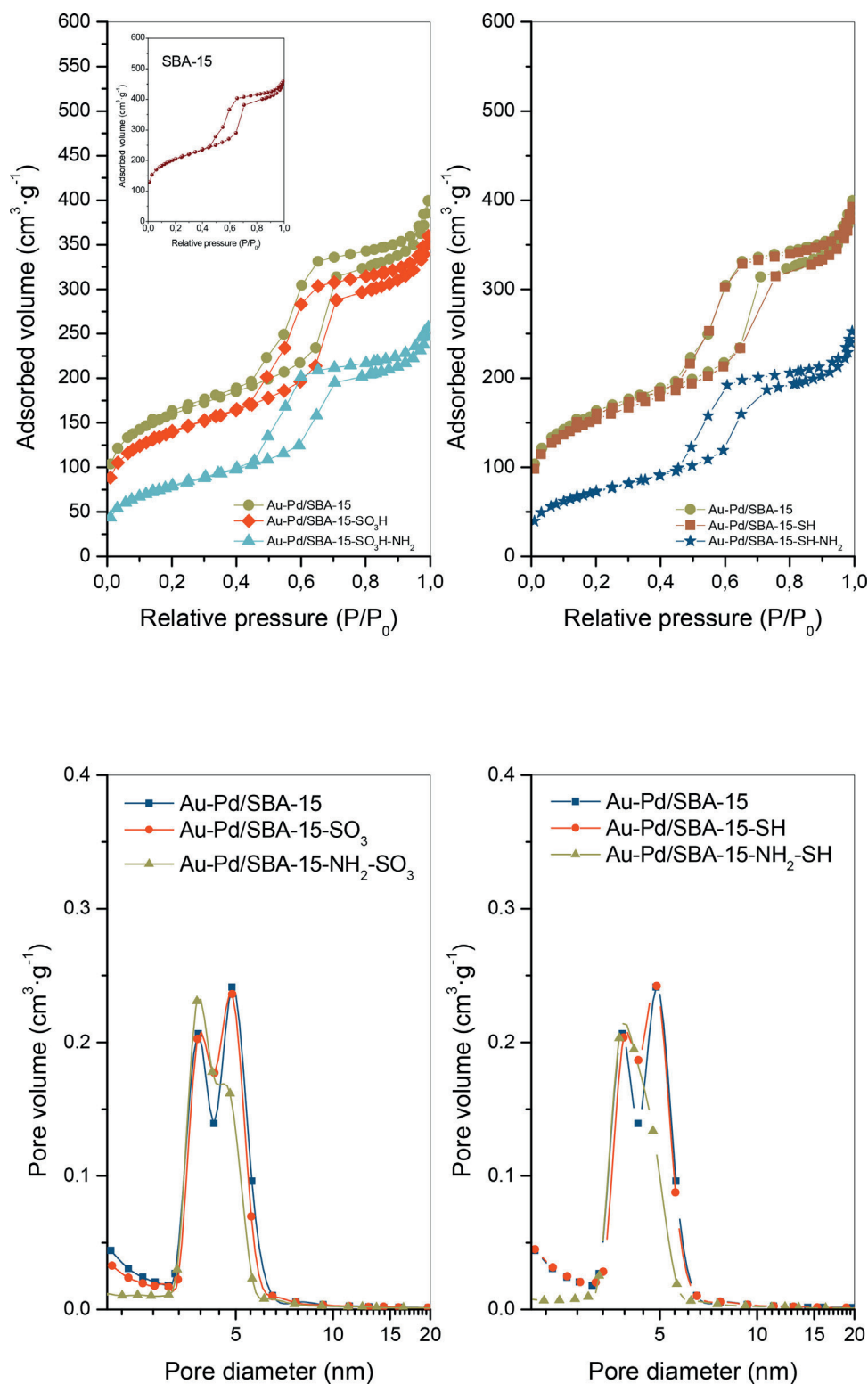


Fig. 3. A) N₂ Adsorption-desorption isotherms for –SO₃H and –SH series (inset plot include bare SBA-15 support). B) Mesopore size distribution for Au-Pd/SBA-15 catalysts from desorption branch by BJH method.

From these considerations, it can be stated that, in terms of total production of hydrogen peroxide, best catalysts are those with sulfonic acid groups in the surface (Fig. 1). However, the stability of the formation process with time seems to be achieved by including amine groups which would inhibit the hydrogenation/decomposition activity.

Physicochemical properties of the gold-palladium supported catalysts

With the aim of correlating the observed differences in the catalytic performance with catalyst properties, each Au-Pd supported system has been widely characterized. Table 1 contains a summary

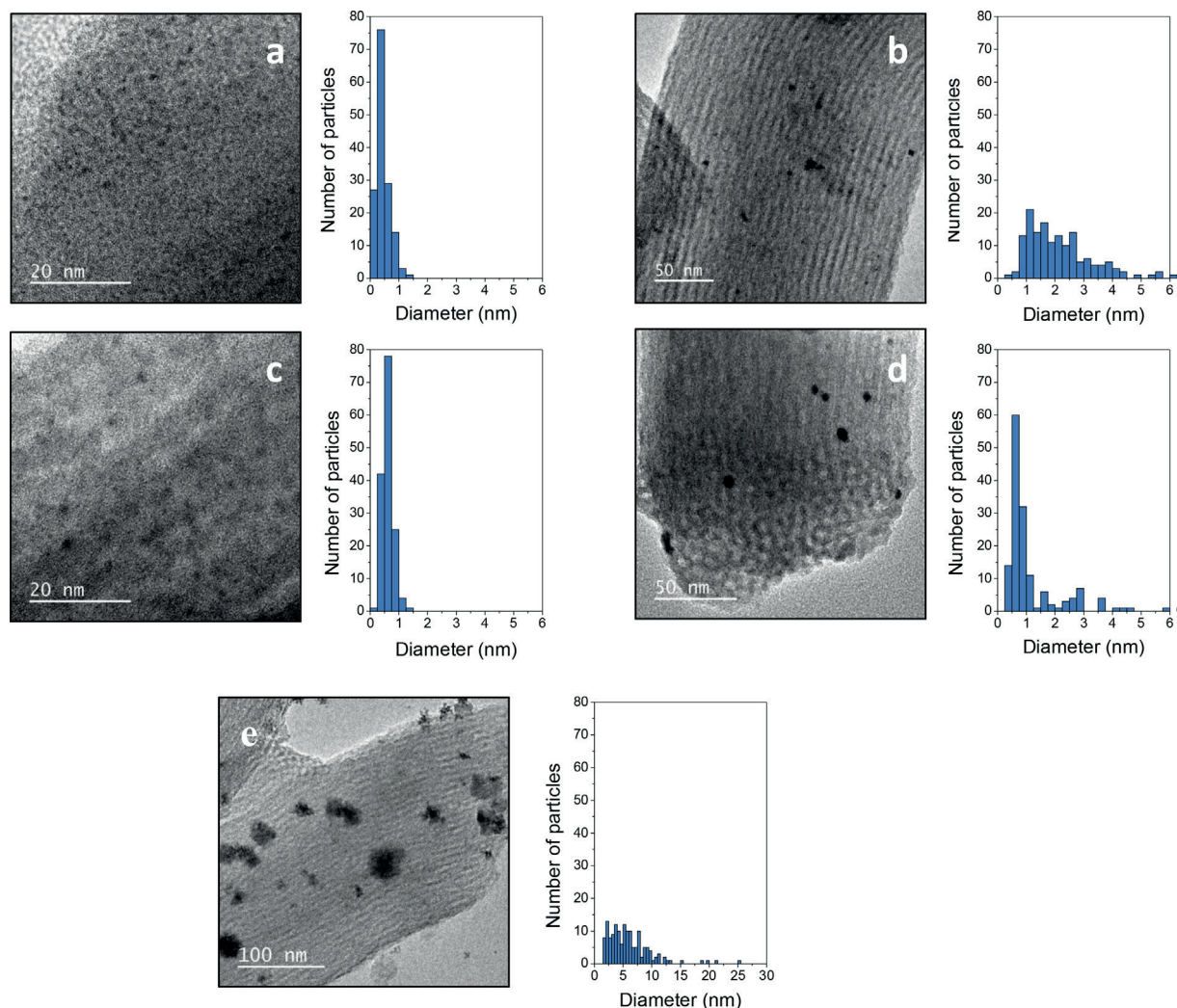


Fig. 4. TEM images and size distribution histograms for fresh Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) and Au-Pd/SBA-15 (e).

Table 1
Surface and textural features of fresh catalytic systems.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{meso} (m ² g ⁻¹)	$S_{\text{micro}}^{\text{a}}$ (m ² g ⁻¹)	$S_{\text{meso}}/S_{\text{micro}}$	Pore volume ^b (cm ³ g ⁻¹)	Zeta potential (mV)
SBA-15	717	472	245	1.92	0.67	–
Au-Pd/SBA-15	560	374	187	2.00	0.56	–15.1
Au-Pd/SBA-15-SH	500	346	155	2.23	0.51	22.3
Au-Pd/SBA-15-SO ₃ H	492	343	149	2.30	0.51	–48.1
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SH	261	230	31	7.41	0.34	50.5
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SO ₃ H	270	245	37	6.62	0.36	–8.3

^a S_{micro} was calculated using t-plot method.

^b Cumulative pore volume from BJH desorption.

of the surface and textural features of the studied catalysts. SBA-15 displays type IV adsorption-desorption isotherms, which is typical for mesoporous materials, with H1 hysteresis loop characteristics of highly ordered mesoporous (Fig. 3A), denoting uniform cylindrical pores closely uniform in size [26]. In addition, from the extent of the adsorbed volume at low P/P_0 important microporosity is anticipated. It has been reported that such microporosity is derived from the creation of micropores at the silica walls and depends on the synthesis solution pH and on the acid type used in the synthesis [27,28]. In our parent SBA-15 the ratio between mesopores and micropores is ca. 2, denoting an important contribution of micropores to the total surface area (Table 1).

It can be pointed out that as a general trend the former specific surface area for bare SBA-15 significantly decreases upon functionalization and further metal loading (Fig. 3A). Thus, it can be inferred that grafting process of metal particles would block in certain extent the SBA-15 channels diminishing the accessible surface of the structure. This fact would point out that metal grafting would take place inside the SBA-15 channels. Even more, SBA-15 functionalization would affect to the porous structure in different ways, being more noticeable for bi-functionalized samples than for mono-functionalized one. In fact, although capillary condensation step remains similar for mono-functionalized samples with respect non-functionalized one, the initial adsorption corresponding to the presence of microporosity appears notably reduced. Thus, the loss

of the microporous channels in bi-functionalized samples seems to be associated to the APTES grafting [29,30]. The obtained BET surface area values for bi-functionalized samples appear notably lower than mono-functionalized systems, showing almost half values in this case. As previously anticipated, by observing the S_{meso}/S_{micro} ratio is clearly affected particularly by doubly functionalization (Table 1). Thus, for mono-functionalized systems, the loss in surface area affects in the same way meso- and micro-pores. Though S_{meso} and S_{micro} absolute values appear lower than former SBA-15, the S_{meso}/S_{micro} remains practically unaffected. The variation in the porous structure is more pronounced for bi-functionalized systems for which remaining micropores results about 15% of the initial value, leading to a S_{meso}/S_{micro} ratio notably higher with respect to initial SBA-15. Consequently, amino functionalization would take place selectively at silica walls micropores, leading to either micropore filling or capping by deposited metal nanoparticles.

By considering the cumulative pore volume obtained by BHJ method a diminution close to 50% in bi-functionalized catalysts is observed. If we pay attention to the N and S content calculated by XPS (Table 2), it can be observed that in spite of that the amount of ligand grafted to the surface should be equal along the whole series (mono- and bi-functionalized), for bi-functionalized samples the S-N content is almost double than for mono-functionalized one. Therefore, the observed decrease in the specific surface area would be induced by a more effective grafting of ligands in these bi-functionalized systems which would indicate the occupation at larger extent of the microporous channels of the SBA-15. By observing the pore size distribution (Fig. 3B), our SBA-15 support exhibits a tight size distribution centered at 3–8 nm, pointing out two pore families within the mesoporous range. As previously stated, it is clear that functionalization affects to the pore volumes in all cases. Thus, while mono-functionalization practically does not alter the pore size distribution (and therefore the pore volume) with respect to former SBA-15, doubly functionalization slightly diminishes the pore volume specially those at 5 nm size. Therefore though the main diminution is observed in the microporosity, and a certain obstruction of mesopores by metal loading is also expected.

Fig. 4 shows the TEM images and histogram of particle size distribution of Au-Pd nanoparticles in fresh catalysts. In all functionalized systems, metal particle size range is narrow with an average value below 4 nm. Contrary, for non-functionalized sample a remarkably wider distribution is observed. Moreover, for this later sample, higher metal particles with sizes beyond 20 nm seem to be formed by smaller metal clusters that suffer aggregation. Thus, surface functionalization clearly leads to i) a more homogenous distribution of metal particles and ii) higher metal dispersion on the surface.

It is worthy to mention that the observed metal particle range is particularly narrow (0.5–1.5 nm) in both mercapto-functionalized catalysts (Au-Pd/SBA-15-SH and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH), increasing up to 5 nm in the sulfonic-functionalized systems (Au-Pd/SBA-15-SO₃H and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H). From this result, it can be argued that further oxidation to achieve sulfonated systems would induce a wider particle size distribution after metal deposition step. The presence of amine group seems to shift also the average particle size to higher values. This tiny effect could be related to the blockage of micropores observed from N₂ adsorption-desorption analysis.

Moreover, from XRD patterns (Fig. 5) it can be detected small peaks associated with a metallic gold phase on both sulfonic group functionalized systems while no palladium phase has been identified in any sample. This clearly points out that the size of such gold particles is large enough to present diffraction peak. From Scherrer equation the calculated mean cluster size for Au-Pd/SBA-15 is ca. 18 nm while for sulfonic acid functionalized samples (Au-Pd/SBA-15-SO₃H and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H) Au cluster size is around

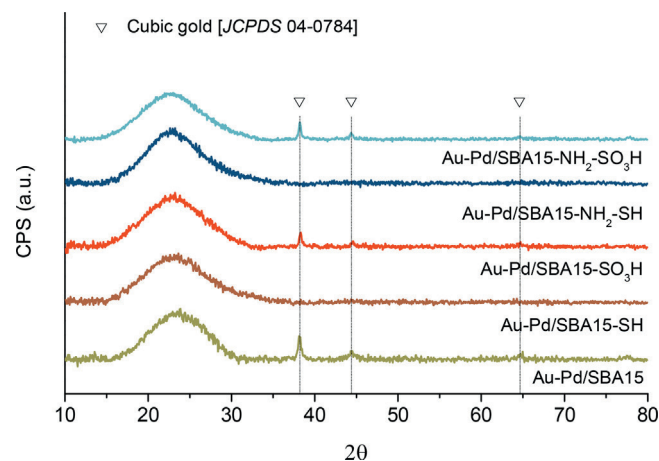


Fig. 5. XRD patterns of fresh catalytic systems.

30 nm. These values are consistent with the above observed values from TEM images. On the contrary, since the crystallite size of palladium is very small, they cannot be detected by XRD, reflecting its high dispersion. The presence of gold diffraction peaks in both -SO₃H functionalized catalysts agrees with the occurrence of some larger particle in these samples already claimed from TEM.

Such Au particle aggregation could be explained by considering the negatively charged surface that results upon -SH oxidation. As expected a negative zeta potential is observed for these sulfonic-functionalized systems (Table 1). This negative surface of support would prompt a repulsion of negative gold precursor (AuCl₄⁻) during deposition that would provoke agglomeration of particles and a higher particle size. Indeed, since -NH₂-SO₃H system showed lower negative surface (-8.3 mV) character with respect to -SO₃H (-48.1 mV), the metal size distribution in that system appeared narrower with average size close to 1–2 nm (Fig. 5).

In addition, from XPS quantification an unexpected high Pd/Au ratio with respect to the nominal value has been observed (Table 2). This unexpected Pd/Au ratio (5.1 and 4.4 for Au-Pd/SBA-15-SO₃H and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H respectively) would be explained by considering large particle sizes and the subsequent reduction of the metallic phase dispersion. It is worthy to note that -NH₂-SH sample also exhibits an outstanding Pd/Au ratio of 4.6 that would be explained by considering a particularly high Pd dispersion in this sample.

In a first summary of these results, the presence of sulfonic groups in the catalyst would increase the particle size with the formation of larger Au-rich particles. These systems have demonstrated to be the most active catalyst in the hydrogen peroxide production (Fig. 1). However, its effect over the hydrogenation/decomposition side reaction is uncertain (Fig. 2). Therefore, we should consider both the effect of acid groups but also the changes on metallic dispersion and composition. Moreover, the smallest gold-palladium particles, showed by Au-Pd/SBA-15-SH system, present the lowest hydrogen peroxide production, probably due to the higher extent of hydrogenation/decomposition rate. However, the non-functionalized catalyst is initially the most active in hydrogen peroxide production as well as in hydrogenation/decomposition reaction, and that is surprising if we consider the average particle size which is much bigger in this catalyst. This inverse correlation between productivity and low metal size was widely reported in the literature [31,32]. These authors clearly stated that the production rate decreased along with the decrease of Pd particle size. However, the situation of metal species at the surface is also a crucial parameter that strongly affect to this reaction [33]. So, a deeper inspection of the surface properties and chemi-

Table 2
Surface analysis from XPS for fresh catalytic systems.

	Fresh samples					Reduced samples		
	S (at%)	N (at%)	Pd ^a (at%)	Au ^a (at%)	Pd/Au ^b (at ratio)	Pd ^a (at%)	Au ^a (at%)	Pd/Au ^b (at ratio)
SBA-15	–	–	–	–	–	–	–	–
Au-Pd/SBA-15	–	–	1.09	0.77	1.42	1.18	0.88	1.34
Au-Pd/SBA-15-SH	0.81	–	0.70	0.25	2.80	0.60	0.23	2.61
Au-Pd/SBA-15-SO ₃ H	0.82	–	0.41	0.08	5.13	0.33	0.08	4.13
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SH	0.70	1.05	0.83	0.18	4.61	0.62	0.18	3.44
Au-Pd/SBA-15-NH ₂ -SO ₃ H	0.71	0.94	0.35	0.08	4.38	0.30	0.09	3.33

^a Nominal metal contents: Pd 1.46 at% and Au 0.79 at%.

^b Nominal Pd/Au ratio: 1.85.

cal state of surface species arises necessary in order to clarify the different catalytic behaviours.

Surface study of the gold-palladium catalytic systems by XPS

The state of functional groups in the support surface was analysed by XPS. Fig. 6 plots the recorded signals of *S*2s and *N*1s regions corresponding to surface thio- and amino- functional groups. It is reported that the binding energy of *S*2s level associated to mercapto –SH group is located at around 226 eV [34], while sulfonated groups gives a *S*2s binding energy of ca 233 eV [35]. By observing the *S* 2s peak for sulfonate functionalized samples, two clear contributions can be observed at 232 and 226 eV which denotes the simultaneous presence of –SH and –SO₃H groups at the surface. Therefore, the complete oxidation of starting mercapto groups is not achieved. By deconvoluting the *S*2s peak, the oxidation extent is around 44% and 75% on Au-Pd/SBA-15-SO₃H and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H, respectively. Thus, it can be noted that the occurrence of –NH₂ would favour the oxidation of –SH towards –SO₃H. Regarding the *N* 1s XP spectra, two components can be observed: a low binding energy contribution at 400 eV due to –NH₂ groups, and a high binding energy component at 402 eV attributed to –NO or –NH₃⁺ [36]. The simultaneous surface functionalization with APTES and MPTES would induce a slight protonation of amine functional groups. This fact is in agreement to the highly positive surface zeta potential observed for –NH₂–SH sample, which is notably more positive than –SH one (Table 1). Additionally, upon further oxidation to achieve –SO₃H, this surface amine groups also suffer a certain oxidation toward –NO. As stated, this partial oxidation also affects to the surface potential turning in this case slightly negative by the presence of –SO₃H. It can be assumed that formed –NO groups are not available for Au metal linkage, so lower metal dispersion would be anticipated. In fact, in spite of the less negative surface charge character similar Pd/Au value was attained pointing out Au aggregation.

Au 4f and Pd 3d signals were also analysed in the fresh samples (Fig. 7A). For non-functionalized catalyst, prepared by incipient wetness impregnation, it has been detected the presence of two peaks in the Pd 3d signal, one centered at 335.1 eV, near to the assigned value of Pd⁰ in reduced systems (Fig. 7B) and a second centered at ~336.8 eV, assigned to Pd²⁺, with an estimated Pd⁰/Pd²⁺ atomic ratio around 0.6. Functionalized samples show a single Pd 3d_{5/2} peak centered at ~337.5 eV, which can be attribute to Pd²⁺. No contribution at lower binding energy is detected, denoting that for these samples Pd appears only in the oxidized state. This means that the ion exchange method provides a unique Pd²⁺ phase in contrast to impregnation method which leads to both Pd²⁺ and Pd⁰ phases. Moreover, functionalized series exhibits a slight shift of ca 1 eV in the Pd 3d_{5/2} binding energies with respect to that observed in the non-functionalized sample (Fig. 7A). Even more, –SO₃H functionalized samples also denotes a small shift toward higher energy values.

It has been widely reported that Pd binding energy is very sensitive to the metal particle size [37,38]. In this sense, Yuranov et al. distinguished three chemical states of palladium from Pd 3d_{5/2} signal at binding energies of 336.5 and 337.7 eV, attributed to bulk and highly dispersed PdO, respectively. An additional higher binding energy at 338.5 eV was assigned to PdO₂ or extremely small PdO particles, stabilized by silica support lattice [39]. Therefore we may infer that Pd particles in the non-functionalized sample appears forming large clusters. Therefore, surface functionalization of support not only stabilizes the oxidized state but also induces the dispersion of metal particles. This high dispersion would be even more marked for –SO₃H systems. In this sense, Hutchings et al. already reported that a higher surface concentration of Pd²⁺ on a Pd–Au/TiO₂ catalyst could enhance activity [40]. Similarly, Ouyang et al. also related the activity to the occurrence of PdO domains [41].

On the other side, regarding to Au 4f_{7/2} signal, non-functionalized system shows a binding energy value associated to Au⁰. Contrarily, binding energies for functionalized samples appear 1 eV over that for Au⁰, which can be attributed to Au⁺/Auδ⁺ species. Moreover, sulfonated systems clearly show a scarce Au 4f signal. In fact the Pd/Au ratio calculated by XPS for these samples was notably low (Table 1). As above discussed, this would indicate an extraordinary aggregation of Au clusters. Indeed, those samples also depicted noticeable XRD peaks corresponding to Au phase.

Therefore, from XPS results it can be proposed that –SO₃H systems provide a situation in which Pd and Au would show drastically different sizes, highly disperse for Pd and aggregated for Au.

The presence of this metallic phase on non-functionalized system could be correlated to the particular catalytic behaviour of Au-Pd/SBA-15 sample. As stated, that sample showed scarce H₂O₂ production with time that was associated to the high activity for H₂O₂ decomposition. In principle, the activity toward hydrogenation/decomposition reactions would be associated to the occurrence of metallic phase. So, in order to understanding the influence of the chemical state in the catalytic performance we have studied the catalytic behaviour of systems after reduction treatment (Fig. 8). After reduction with H₂, all catalytic systems contain only Pd⁰ and Au⁰ species (Fig. 7B). In this case, the slight decrease in the Pd/Au was due to the diminution in the Pd at content. Thus, reduction process would affect in a greater extent to Pd particles which would grow and suffer agglomeration. Indeed, if we notice the Pd 3d spectra, an evident shift to lower binding energy is observed for the non-functionalized catalyst. As previously stated, it can be established a clear dependence between particle size and binding energy in palladium catalysts, that could be applicable in this case and agrees with the slightly lower Pd/Au with respect to fresh series.

Hydrogen peroxide production rate decreases dramatically after the reduction treatment (Fig. 8). By observing hydrogenation/decomposition reactions activity, the lower catalytic performance for H₂O₂ production was due to a very important increase in the activity, with more than a 50% of hydrogen per-

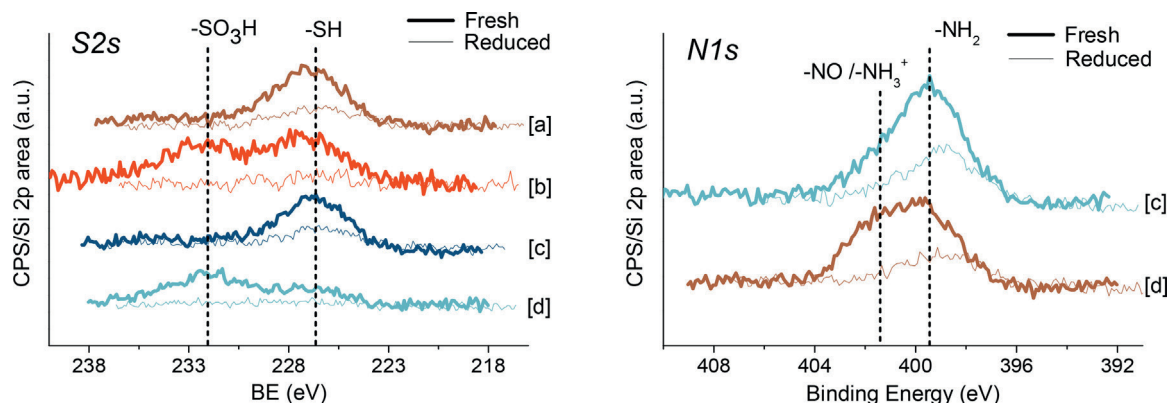


Fig. 6. XPS spectra in the S2s (left) and N1s (right) regions for Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) systems.

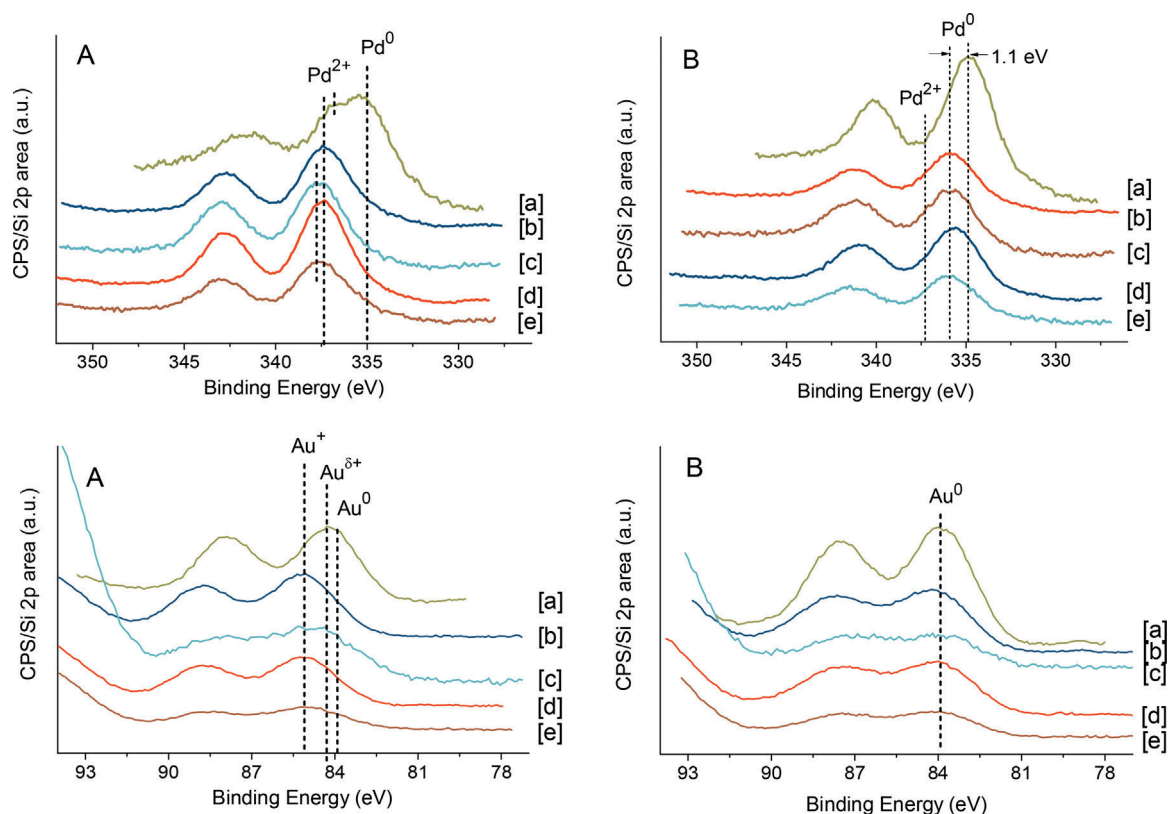


Fig. 7. XPS spectra in the Pd 3d and Au 4f regions of fresh [A] and reduced [B] catalysts: Au-Pd/SBA-15 (a) Au-Pd/SBA-15-SH (b), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (d) and Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (e).

oxide consumed during the first 20 min in all catalysts. Given the minor variation in particle size observed by TEM (Fig. 9), increasing slightly in all cases, this radical change in activity could be attributable to the metallic state [33]. Indeed, Choudhary et al. already pointed out that catalyst properties such as particle size and surface area were found to be less important than the oxidation state in determining the H₂O₂ selectivity. As reported in the literature, the most active catalyst is that showing the smallest particle size. However, we have demonstrated that this relationship is true for both hydrogen peroxide synthesis and hydrogen peroxide hydrogenation/decomposition reactions [32]. Smaller particles have more quantity of low coordinated atoms where hydrogenation/decomposition reaction is more favourable [42]. So, it is clear that the stabilization of an oxidized Au-Pd phase is required for a high selectivity in the DSHP reaction. On the other hand, zeta

potential did not show a direct influence with hydrogen peroxide production or hydrogenation/decomposition activity which is indicated by other authors [31], probably due to a stronger influence of the functional groups (Fig. 10).

Conclusions

Functionalization of a mesoporous silica SBA-15 support by means of mercapto/sulfonic groups allows controlling the gold-palladium dispersion and therefore the particle size distribution by mean of an ion exchange synthesis method. Also, oxidation state of palladium and gold is stabilized as Pd²⁺, Au⁺, respectively. This fact turns particularly important since metallic gold-palladium increases markedly hydrogenation/decomposition side reaction activity. Regarding to the catalytic performance, very small par-

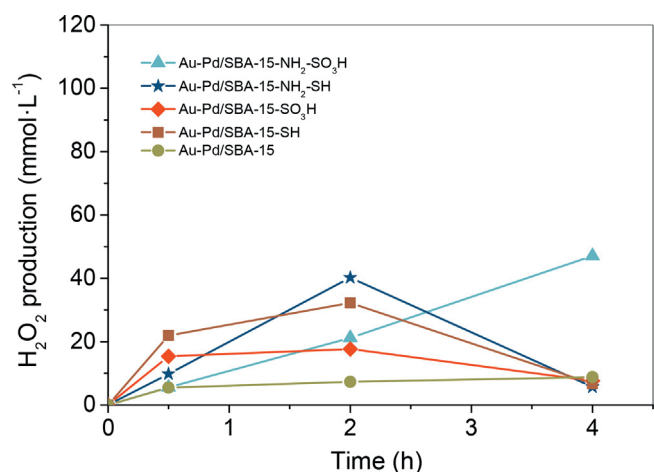


Fig. 8. Hydrogen peroxide production of reduced catalysts. Reaction conditions: 10 mg of catalyst dispersed in 10 mL of a methanol/water equimolar solution at 2 °C and 40 bar ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 35.5$ bar, $P_{O_2} = 3.0$ bar) of total pressure.

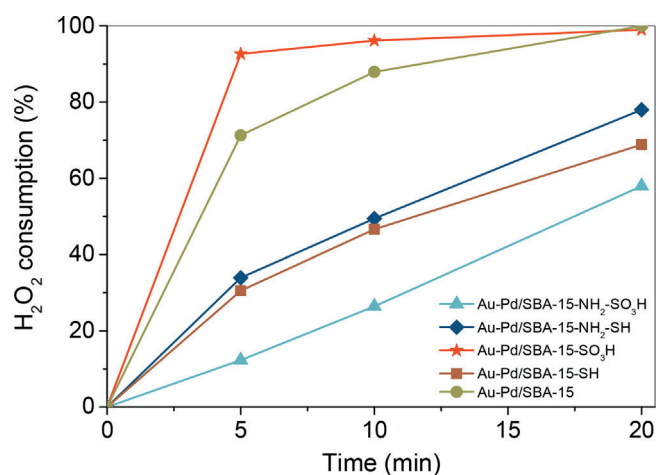


Fig. 10. Hydrogenation/decomposition activity of reduced catalysts. Reaction conditions: $[H_2O_2]_{initial} = 55$ mmol L⁻¹, 10 mg of catalyst dispersed in 10 mL of a methanol/water equimolar solution at 2 °C and 40 bar ($P_{H_2} = 1.5$ bar, $P_{CO_2} = 38.5$ bar) of total pressure.

ticles obtained in Au-Pd/SBA-15-SH are the least active system due to the high rate in the competitive hydrogenation/decomposition

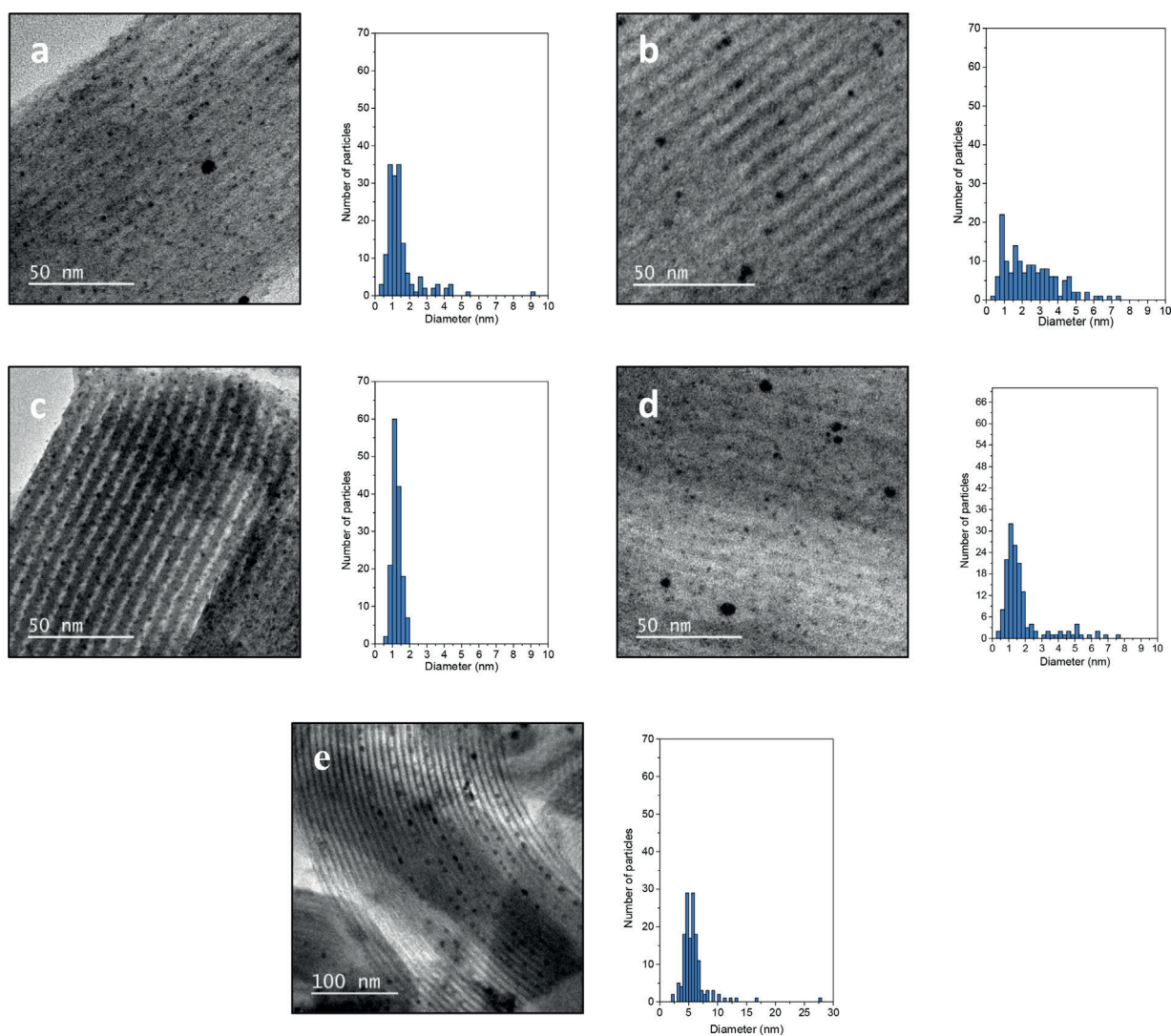


Fig. 9. TEM images and size distribution histograms for reduced Au-Pd/SBA-15-SH (a), Au-Pd/SBA-15-SO₃H (b), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SH (c), Au-Pd/SBA-15-NH₂-SO₃H (d) and Au-Pd/SBA-15 (e).

reaction. On the other hand, sulfonic-functionalized systems increase the particle size and also the hydrogen peroxide production rate. The average Pd particle size achieved in these samples turns good compromise between a high metal dispersion necessary for high catalytic activity and the presence of less energetic sites, on which O_2 can chemisorb without dissociation. Furthermore, these samples exhibited large Au cluster formation, which would be detrimental for side H_2O_2 decomposition reaction. Finally, the inclusion of amine groups on the catalyst does not affect to the particle size distribution but it increases the hydrogen peroxide production rate by an important decrease in the hydrogenation/decomposition activity. The occurrence of amine groups at the surface would therefore favours the selectivity of the DSHP reaction by clearly suppressing the competitive H_2O_2 decomposition.

Acknowledgements

We thank the “Ministerio de Economía and Competitividad” of Spain (Projects CTQ2014-60524-R and ENE2017-88818-C2-1-R). A.R.G thanks also the MINECO for the PhD fellowship (BES-2012-061744).

References

- [1] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* 77 (2003) 287–297.
- [2] Y.H. Yi, L. Wang, G. Li, H.C. Guo, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1593–1610.
- [3] J.M. Campos-Martín, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 6962–6984.
- [4] V.R. Choudhary, C. Samanta, P. Jana, *Appl. Catal. A: Gen.* 317 (2007) 234–243.
- [5] V.R. Choudhary, P. Jana, *Appl. Catal. A: Gen.* 352 (2009) 35–42.
- [6] J.K. Edwards, S.F. Parker, J. Pritchard, M. Piccinini, S.J. Freakley, Q. He, A.F. Carley, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 812–818.
- [7] G. Blanco-Brieva, M.P.D. Escrig, J.M. Campos-Martín, J.L.G. Fierro, *Green Chem.* 12 (2010) 1163–1166.
- [8] S. Park, J. Lee, J.H. Song, T.J. Kim, Y.-M. Chung, S.-H. Oh, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363–364 (2012) 230–236.
- [9] N.N. Edwin, J.K. Edwards, A.F. Carley, J.A. Lopez-Sanchez, J.A. Moulijn, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Green Chem.* 10 (2008) 1162–1169.
- [10] G.M. Lari, B. Puértolas, M. Shahrokhi, N. López, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 1775–1779.
- [11] R. Arrigo, M.E. Schuster, S. Abate, G. Giorgianni, G. Centi, S. Perathoner, S. Wrabetz, V. Pfeifer, M. Antonietti, R. Schlögl, *ACS Catal.* 6 (2016) 6959–6966.
- [12] S. Yook, H.C. Kwon, Y.G. Kim, W. Choi, M. Choi, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 1208–1216.
- [13] L. Torrente-Murciano, Q. He, G.J. Hutchings, C.J. Kiely, D. Chadwick, *ChemCatChem* 6 (2014) 2531–2534.
- [14] J.K. Edwards, S.J. Freakley, A.F. Carley, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 845–854.
- [15] T. Deguchi, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 18540–18548.
- [16] P. Landon, P.J. Collier, A.J. Papworth, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* (2002) 2058–2059.
- [17] T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 215–221.
- [18] J.K. Edwards, B. Solsóna, E.N.N. A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Science* 323 (2009) 1037–1041.
- [19] J. Li, A. Staykov, T. Ishihara, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 7392–7398.
- [20] S. Park, T.J. Kim, Y.-M. Chung, S.-H. Oh, I.K. Song, *Catal. Lett.* 130 (2009) 296–300.
- [21] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [22] C. Copéret, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, J.M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 156–181.
- [23] P. Biasi, F. Menegazzo, F. Pinna, K. Eränen, T.O. Salmi, *Chem. Eng. J.* 176–177 (2011) 172–177.
- [24] J. García-Serna, T. Moreno, P. Biasi, M.J. Cocero, J.P. Mikkola, T.O. Salmi, *Green Chem.* 16 (2016) 2320–2343.
- [25] S. Park, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, I.K. Song, *Catal. Lett.* 130 (2009) 296–300.
- [26] J.M. Esparza, M.L. Ojeda, A. Campero, G. Hernández, C. Felipe, M. Asomoza, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228 (2005) 97–110.
- [27] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328–8335.
- [28] J.J. Li, Q. Hu, H. Tian, C.Y. Ma, L.D. Li, J. Cheng, Z.P. Hao, S.Z. Qiao, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 160–167.
- [29] F. Shang, S. Wu, J. Guan, J. Sun, H. Liu, C. Wang, Q. Kan, *React. Kinet. Mech. Catal.* 103 (2001) 181–190.
- [30] S. Park, T.J. Kim, Y.M. Chung, S.H. Oh, I.K. Song, *Catal. Lett.* 130 (2009) 296–300.
- [31] F. Menegazzo, M. Signoretto, G. Frison, F. Pinna, G. Strukul, M. Manzoli, F. Boccuzzi, *J. Catal.* 290 (2012) 143–150.
- [32] S. Kim, D.W. Lee, K.Y. Lee, E.A. Cho, *Catal. Lett.* 144 (2014) 905–911.
- [33] V.R. Choudhary, C. Samanta, T.V. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen.* 308 (2006) 128–133.
- [34] F.H. Mostegel, R.E. Ducker, P.H. Rieger, O. El Zubir, S. Xia, S.V. Radl, M. Edler, M.L. Cartron, C.N. Hunter, G.J. Leggett, T. Griesser, *J. Mater. Chem. B* 3 (2015) 4431–4438.
- [35] A. Farrukh, A. Akram, A. Ghaffar, E. Tuncel, Z. Oluz, H. Duran, H. Rehman, B. Yameen, *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 1177–1188.
- [36] A. Calvo, M. Joselevich, G.J.A.A. Soler-Illia, F.J. Williams, *Microporous Mesoporous Mater.* 121 (2009) 67–72.
- [37] V.L. Kirillov, Y.A. Ryndin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (1996) 351–357.
- [38] W.P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R.I. Masel, P.S. Bagus, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13393–13398.
- [39] I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, P. Buffat, A. Renken, *Chem. Mater.* 16 (2004) 760–761.
- [40] J.K. Edwards, J. Pritchard, M. Piccinini, G. Shaw, Q. He, A.F. Carley, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *J. Catal.* 292 (2012) 227–238.
- [41] L. Ouyanga, P. Tiana, G. Daa, X.C. Xua, C. Aoa, T. Chena, R. Sib, J. Xua, Y.F. Han, *J. Catal.* 321 (2015) 70–80.
- [42] F. Menegazzo, M. Signoretto, G. Frison, F. Pinna, G. Strukul, M. Manzoli, F. Boccuzzi, *J. Catal.* 290 (2012) 143–150.