

## INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO CON DIBORANO SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE OXIDOS METÁLICOS

POR

J. M. CRIADO, F. GONZÁLEZ, F. MARTÍN, G. MUNUERA y J. M. TRILLO

*Instituto de Química Inorgánica del C. S. I. C.*  
*(Sección de Sevilla)*  
*Departamento de Química Inorgánica*  
*Universidad de Sevilla*

Recibido el 24 de julio de 1967

### SUMMARY

In a previous work a relationship was found between the amount of OH groups at the surface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  catalysts, and their activity in formic acid dehydration. In this paper the effect of the treatment with diborane on the activity of those catalyst has been studied.

The activation energy and frequency factor for dehydration reaction are largely affected in this way, but no change was recorded in the activity of the oxides toward dehydrogenation.

From the I. R. study of the treated surfaces, the presence of  $=\text{B}-\text{OH}$  has been established. These groups must be help to the surface on the same positions that the OH in the untreated oxides, and can be removed when the sample is washed with hot water. This restores the OH groups and the catalytic activity of the sample to its original value.

Changes in  $E_{\text{H}_2}$  for the set of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxides, sintered between 400 and 1000 °C, are explained as due to  $\text{Cr}^{6+}$  in tetrahedral interstices at the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -corundum lattice.

### INTRODUCCIÓN

La actividad catalítica de los óxidos llamados aisladores,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y otros análogos, típicos catalizadores de reacciones de craqueo, isomerización, polimerización y deshidratación ha sido atribuida desde hace tiempo a la existencia de "centros activos ácidos" bien sean "Lewis", un orbital catiónico libre, o "Brönsted", grupos OH coordinando la superficie. Una revisión de la bibliografía sobre este tema ha sido realizada recientemente en (1).

La existencia de dos clases de acidez es un hecho establecido, así como la de centros ácidos con distinta fuerza específica en una misma superficie (2). Trabajos recientes de diversos autores (3) (4) han establecido por espectroscopía infrarroja la presencia de varios tipos de grupos OH superficiales, los cuales podrían diferenciarse, según Peri y col. (5), en su carácter ácido.

La determinación cuantitativa de los centros Brönsted, activos en reacciones de deshidratación, isomerización y polimerización, resulta difícil debido a que la mayoría de los métodos propuestos valoran conjuntamente los centros Le-

(1) DOMÍNGUEZ, J.; Tesis Licenciatura. Universidad de Sevilla. Febrero (1967).

(2) MISONO, M., SAITO, Y. y YONEDA, Y.; *Third Congress on Catalysis*. Vol. 1, página 408. North-Holland Publishing Company. Amsterdam (1964).

(3) PERI, J. B.; *J. Phys. Chem.* Vol. 69, pág. 211 (1965) y *J. Phys. Chem.*, 69, 231 (1965).

(4) FRIPIAT, J. J., UYTTERHOEVEN, J.; *J. Phys. Chem.* 66, 800 (1962).

(5) PERI, J. B.; *J. Phys. Chem.*, 69, 220 (1965).

wis (1). Una técnica analítica empleada por su especificidad ha sido la "hidrólisis del diborano". Los primeros trabajos de Shapiro y Weiss (6) e Imelik y col. (7) señalaban la posibilidad de distinguir con ella entre agua quimiadsorbida y grupos OH en la superficie. Sin embargo, en trabajos más recientes, Bavarez y Bastick (8) y Fripiat y Van Tongelen (9) han demostrado que esta diferenciación es problemática y que, previa disociación, el reactivo puede incluso adsorberse sobre centros Lewis.

Si bien el número de trabajos sobre acidez en aisladores es muy importante, tratándose de semiconductores existe en la bibliografía un gran vacío en lo que respecta a sus propiedades ácidas. A menudo se han tenido en consideración únicamente las propiedades eléctricas de estos óxidos para explicar su comportamiento catalítico, olvidándose la estructura química de su superficie.

En un trabajo publicado hace algunos años (10) señalábamos la posibilidad de que los óxidos semiconductores actuaran como los aisladores en reacciones de deshidratación con independencia de sus propiedades semiconductoras. Un nuevo factor, sin embargo, puede ser importante e influir en la acidez, cuál es la situación de los grupos OH respecto a los cationes de mayor poder polarizante, lo que hace prever, dada la variabilidad en la valencia del ión metálico en estos óxidos, una gran heterogeneidad en la distribución de los centros ácidos en estas superficies.

Recientemente, Yates (11) y Parfitt y col. (12) han estudiado el agua superficial en el  $\text{TiO}_2$  demostrando la existencia de diversos tipos de grupos OH estables hasta temperaturas muy elevadas. En otros óxidos semiconductores como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se conoce (13) la tendencia a adsorber agua de coordinación superficial.

Debido a la falta de datos, iniciamos un estudio con los óxidos de cromo y titanio que se venían empleando en nuestro laboratorio como catalizadores en la descomposición del ácido fórmico (14). En una primera parte de este trabajo (15) quedó demostrada una relación entre la actividad en la deshidratación catalítica del ácido fórmico de los óxidos y su contenido en OH. La reacción tiene lugar con cesión del protón del ácido a un grupo OH.

Para confirmar y ampliar estas conclusiones se ha estudiado en este trabajo la reacción sobre muestras previamente tratadas con diborano.

Si bien el uso del diborano no es completamente satisfactorio para la determinación cuantitativa de grupos OH, su empleo puede ser de una gran utilidad para preparar superficies en las que los grupos OH se encuentren sustituidos y determinar así su importancia como centros activos en catálisis.

(6) SHAPIRO, I. y WEISS, H. G.: *J. Phys. Chem.*, **57**, 219 (1953).

(7) NACCACHE, C., IMELIK, G. y FRANÇOIS-ROSETTI, J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 533 (1961).

(8) BAVAREZ, J. y BASTICK, J.: *Bull. Soc. Chim. France*, 3226 (1964).

(9) FRIPIAT, J. J. y VAN TONGELEN, M.: *J. of Catalysis*, **5**, 158 (1966).

(10) TRILLO, J. M., MUNUERA, G. y GONZÁLEZ, F.: *Revue de Chimie Mineral* **2**, 677 (1965).

(11) YATES, J. C.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 746 (1961).

(12) LEWIS, K. E. y PARFITT, G. D.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 517 (1966).

(13) VAN REIJEN, L. L.; SACHTLER, W. M., COSSEE, P. y BROUMER, D. M.: *Third Congress on Catalysis*. Vol. 2, 829, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964).

(14) TRILLO, J. M., MADINABEITIA, G. y GONZÁLEZ, F.: *Anal. Real Soc. Españ. Fis. y Quím.*, **61**, 1081 (1965).

(15) TRILLO, J. M., MUNUERA, G., CRIADO, J. M., DOMÍNGUEZ, J. y GONZÁLEZ, F.: estos ANALES (en prensa).

Diversos tipos de superficies "modificadas" han sido desarrollados por Kiselev (16) en conexión con estudios básicos en C. G. S., pero hasta ahora la técnica se ha aplicado en muy pocas ocasiones en catálisis (17).

## MÉTODO EXPERIMENTAL

### 1. Preparación de disolución de diborano

Se ha preparado una disolución de diborano en tetrahidrofurano, siguiendo el procedimiento descrito por F. Martín Martínez (18).

### 2. Tratamiento de los catalizadores con diborano

Los catalizadores empleados han sido óxidos de cromo y de titanio, sinterizados a diferentes temperaturas. La preparación de los mismos se halla en (15); en el presente trabajo se usa la misma nomenclatura para las muestras, es decir:  $\text{Cr}_2\text{O}_3/420$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/600$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/800$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3/1.000$  para las de óxido de cromo sinterizadas a las temperaturas, en grados centígrados, que aparecen a la derecha de la barra, y  $\text{TiO}_2/800$  y  $\text{TiO}_2/1.000$  para las de óxido de titanio sinterizadas a 800° y 1.000 °C.

Porciones de cada una de estas muestras se han tratado con disolución de diborano, poniendo el polvo del sólido en un pesa-sustancia y adicionando, en una vitrina, disolución de diborano. A continuación se dejaron varias horas en un desecador con  $\text{SO}_2\text{H}_2$ , añadiendo nuevas cantidades de disolución hasta dejar de observarse desprendimiento de hidrógeno. Dichas muestras se filtraron para separar el líquido que sobrenadaba y se secaron en una estufa a 110 °C.

Para estudiar el efecto del disolvente, tetrahidrofurano, y del ácido bórico, formado durante la hidrólisis del diborano, se han tratado algunas muestras con tetrahidrofurano puro y disolución saturada de ácido bórico en agua, secándose luego a 110 °C.

### 3. Medida de la actividad de los catalizadores en la reacción de descomposición del ácido fórmico

La actividad catalítica de los óxidos de cromo y de titanio tratados con diborano se ha medido utilizando el mismo sistema dinámico que en (15).

### 4. Estudio por espectroscopia de infrarrojo de la adsorción de diborano y ácido fórmico

Por compresión del polvo de los óxidos se han preparado pastillas que contenían unos 30 mg por centímetro cuadrado. Se han obtenido espectros de dichas pastillas, dispuestas en una celda especialmente diseñada, construida en vidrio pyrex, con ventanas de bromuro potásico. Esta celda permite evacuar las muestras a  $10^{-5}$  mm de Hg a temperaturas hasta 400 °C e introducir gases a distintas presiones.

La absorción en el infrarrojo se ha medido con un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 621, en las mismas condiciones que en (15).

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 1. Tratamiento de los catalizadores con diborano

Porciones de los óxidos se mantuvieron cubiertos por la solución de diborano, de modo que el  $\text{BO}_2\text{H}_3$  producido por hidrólisis del agua quimiadsorbida quedase en solución, dada la moderada solubilidad de éste en tetrahidrofurano (0,5 gr/100 c. c.). Las muestras, después de tratadas con diborano, presentan el mismo aspecto y color que antes del tratamiento.

La muestra tratada con solución acuosa saturada de  $\text{BO}_2\text{H}_3$  presenta, por el contrario, un aspecto distinto. El  $\text{TiO}_2$  era, después del tratamiento, de un color grisáceo y la textura del polvo muy distinta a la del óxido original.

(16) ISIRIKYAN, A. A., KISILEV, A. V. y USHAKOVA, E. V.: *Kolloidnyi Zhurnal* 27 (5), página 690 (1965).

(17) MUNUERA, C., BICKLEY, R. I. y STONE, F. S.; en preparación.

(18) MARTÍN MARTÍNEZ, F.: *Anales de la Real Soc. Españ. de Fis. y Quim.*, 61 B, página 823 (1965).

TABLA I  
Descomposición catalítica de HCOOH sobre óxidos de cromo y titanio

	Deshidratación				Deshidrogenación			
	$E_{ac}$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )		$A_{H_2O}$ (molec. cm <sup>-2</sup> seg <sup>-1</sup> )		$E_{ac}$ (Kcal. mol <sup>-1</sup> )		$A_{H_2}$ (molec. cm <sup>-2</sup> seg <sup>-1</sup> )	
	Original	Tratada B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Original	Tratada B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Original	Tratada B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Original	Tratada B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /430 .....	16,5	22,5	$1,3 \times 10^{20}$	$2,0 \times 10^{22}$	37,5	37	$1,3 \times 10^{27}$	$4,2 \times 10^{26}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /600 .....	17,5	24	$3,5 \times 10^{20}$	$3,5 \times 10^{22}$	35	36	$8,5 \times 10^{25}$	$4,5 \times 10^{26}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /800 .....	17	25	$2,8 \times 10^{20}$	$7,0 \times 10^{22}$	37	39	$6,0 \times 10^{26}$	$4,5 \times 10^{27}$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1.000 .....	17,5	25	$6,9 \times 10^{20}$	$1,2 \times 10^{23}$	39	41	$1,5 \times 10^{27}$	$7,6 \times 10^{27}$
TiO <sub>2</sub> /800 .....	25	30,5	$1,9 \times 10^{23}$	$1,7 \times 10^{25}$	46,5	45,5	$4,7 \times 10^{29}$	$1,9 \times 10^{29}$
TiO <sub>2</sub> /1.000 .....	25	—	$1,2 \times 10^{23}$	—	44	—	$1,3 \times 10^{29}$	—
TiO <sub>2</sub> 800 (BO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ) .....	—	19	—	$1,4 \times 10^{21}$	—	36	—	$5,8 \times 10^{26}$

Un estudio por difracción de rayos X de la muestra de  $TiO_2/800$  original y de las tratadas con diborano y ácido bórico muestra los mismos picos en los difractogramas, correspondientes a rutilo, pero la intensidad es algo menor en la muestra tratada con ácido bórico que en las otras dos. Sin embargo, no se observó ningún pico nuevo que pudiese adscribirse al  $BO_3H_3$ .

2. Medida de la actividad de los catalizadores en la reacción

En la tabla I se recogen los valores para las energías de activación y factores de frecuencia en la deshidrogenación y deshidratación para los óxidos originales y tratados con diborano.

Como puede observarse, el efecto del tratamiento con  $B_2H_6$  en la deshidratación ha sido mucho más importante que en la deshidrogenación.

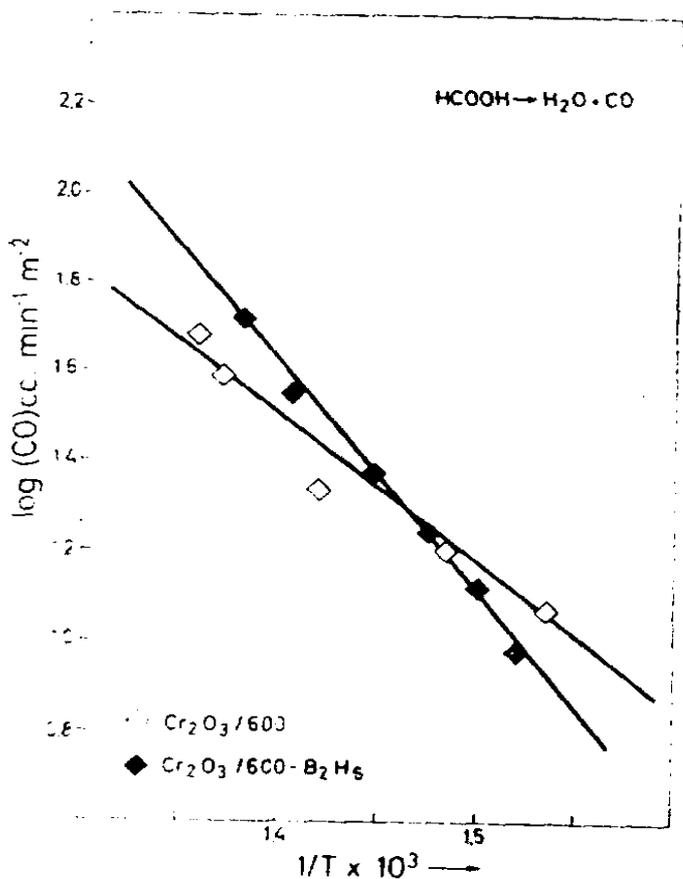


Figura 1

Deshidratación de ácido fórmico sobre  $Cr_2O_3/600$  sin tratar y tratado con ciborano: Representación de Arrhenius.

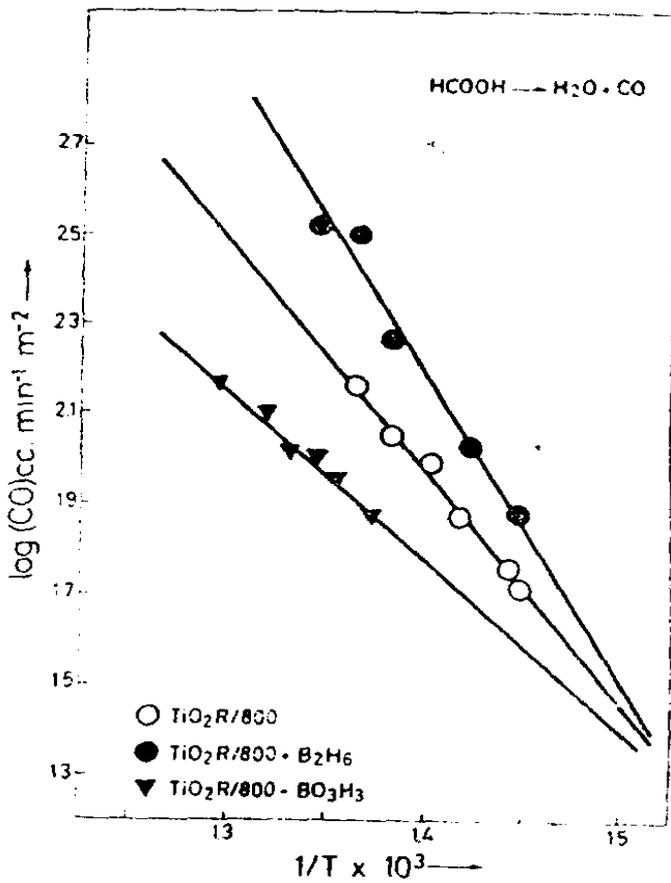


Figura 2

Deshidratación de ácido fórmico sobre  $TiO_2/800$  sin tratar y tratado con diborano y ácido bórico: Representación de Arrhenius.

En las figuras 1 y 2 se recogen las representaciones de Arrhenius para la deshidratación sobre dos de las muestras, una de  $TiO_2$  y otra de  $Cr_2O_3$ . En la figura 2 se incluye además el efecto del  $BO_3H_3$  sobre la actividad del  $TiO_2$ .

Una muestra de  $TiO_2$  tratada con  $B_2H_6$  y lavada con agua a ebullición dio los mismos valores para la actividad que la muestra sin tratar. Asimismo se ha comprobado que el tratamiento con tetrahidrofurano no afecta para nada la actividad de los óxidos en las condiciones experimentales en que se estudia la reacción.

3. Estudio por espectroscopía de infrarrojo de las superficies tratadas con diborano.

En la figura 3 se observa el espectro de infrarrojo tomado a temperatura ambiente de una muestra de  $TiO_2$  previamente tratada a  $400^\circ C$  en el aire durante 4 horas y el de la

misma muestra después de hacerla reaccionar con la disolución de diborano y someterla al idéntico tratamiento térmico.

El espectro (C) representa las bandas de absorción después de lavar la misma pastilla con agua hirviendo y tratarla a 400 °C 4 horas en el aire.

Como puede observarse, la muestra tratada con diborano presenta una intensa absorción a 3.680-90  $\text{cm}^{-1}$ , pero el espectro es prácticamente regenerado a su forma original lavando con agua hirviendo. La misma banda, a 3.680  $\text{cm}^{-1}$ , ha sido observada con una pastilla sobre la que se había depositado  $\text{BO}_3\text{H}_3$ .

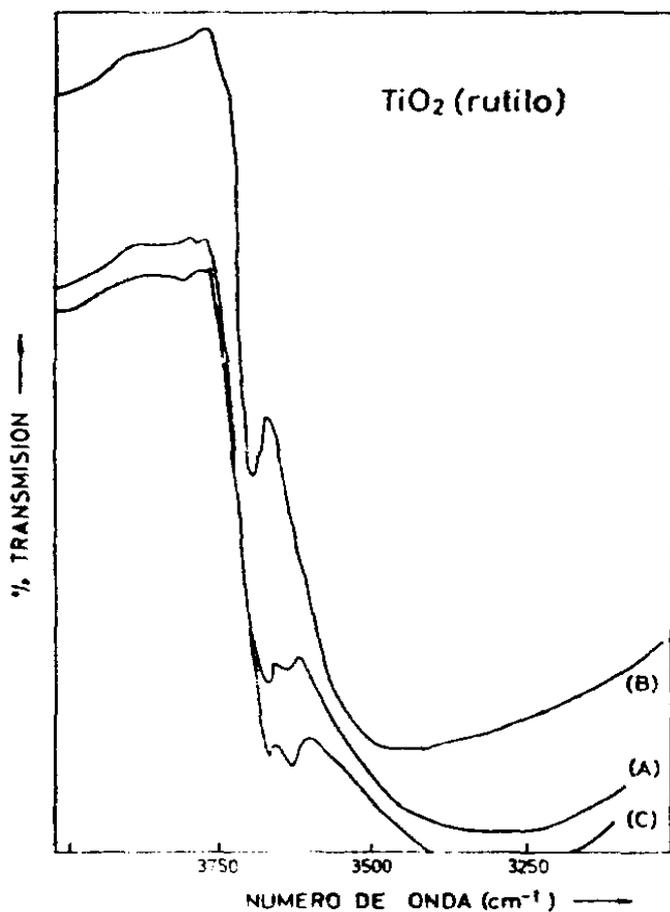


Figura 3

Espectro de absorción de infrarrojo de  $\text{TiO}_2$ : (A) Muestra original tratada a 400 °C en el aire. (B) Después de tratar con solución de diborano en tetrahidrofurano y reoxidar a 400 °C en el aire. (C) La misma muestra lavada con agua hirviendo para eliminar el  $\text{BO}_3\text{H}_3$  (Espectros tomados a temperatura ambiente).

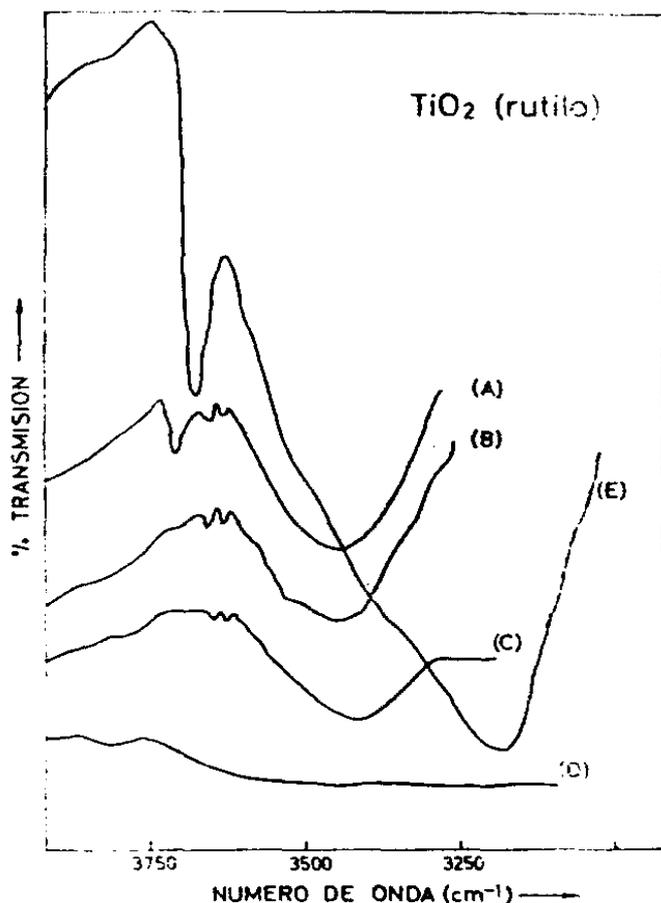


Figura 4

Espectro de absorción en el infrarrojo de  $\text{TiO}_2$ : (A) Muestra original evacuada 10 h. a 400 °C y  $10^{-5}$  torr. (B) Después de 2 h. en presencia de diborano gaseoso ( $\approx 30$  torr.) a temperatura ambiente. (C) Al cabo de 24 h. de reacción con diborano. (D) Después de permanecer a 100 °C durante la noche en contacto con vapores de diborano (tomado con una resolución cuatro veces mayor que los anteriores). (E) Después de reoxidar la muestra con oxígeno ( $\approx 100$  torr.) a 400 °C, 4 h.

El efecto del  $\text{B}_2\text{H}_6$  sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  se ha estudiado más detalladamente empleando diborano gaseoso. En la figura 4 se han representado los espectros de infrarrojo en la zona de vibración de OH de una pastilla de  $\text{TiO}_2$ , evacuada a  $10^{-5}$  torr. y 400 °C durante 10 horas, en contacto con vapores de  $\text{B}_2\text{H}_6$  a temperatura ambiente. Antes de registrar cada espectro, el diborano gaseoso se condensó en nitrógeno líquido y la celda se evacuó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

La banda, a  $3.725\text{ cm}^{-1}$ , disminuye en intensidad rápidamente al poner la muestra en contacto con el diborano, simultáneamente en la zona de  $2.500\text{-}2.000\text{ cm}^{-1}$  (no representada) aparecen bandas que coinciden con las adscritas a las especies  $\text{BH}_3$ ,  $-\text{BH}_2$  y  $-\text{B}_2\text{H}_6$  en (8). Estas bandas no aparecieron en las muestras tratadas con la solución de diborano después de la exposición de las pastillas al aire.

Al cabo de 24 horas de estar el diborano en contacto con la pastilla de  $\text{TiO}_2$  se elevó la temperatura a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniéndola así durante toda la noche.

La pastilla, originalmente blanca, tomó un color azul debido a una apreciable reducción del óxido y no transmitía en las condiciones usuales entre  $4.000\text{-}3.000\text{ cm}^{-1}$ . La muestra se volvió a oxidar con oxígeno seco (100 torr.) a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y se registró el espectro (E) de la figura 4.

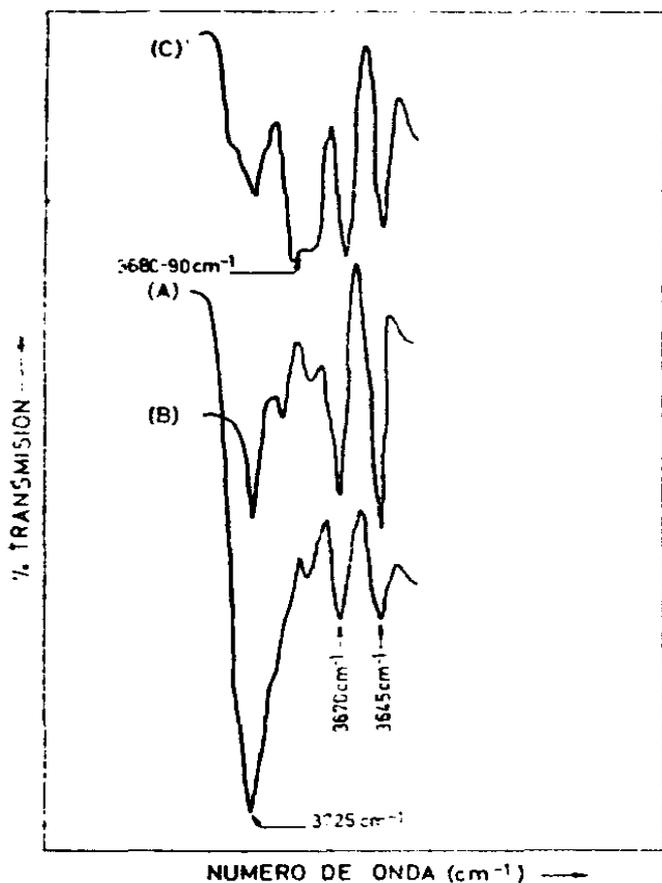


Figura 5

Espectro de absorción en el infrarrojo de  $\text{TiO}_2$ : (A) Muestra original tratada 10 h. a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $10^{-5}$  torr. (B) Después de 2 h. de reacción con diborano gaseoso ( $\approx 30$  torr.) a temperatura ambiente. (C) Reoxidada y evacuada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  12 h. a  $10^{-5}$  torr. después del tratamiento con diborano.

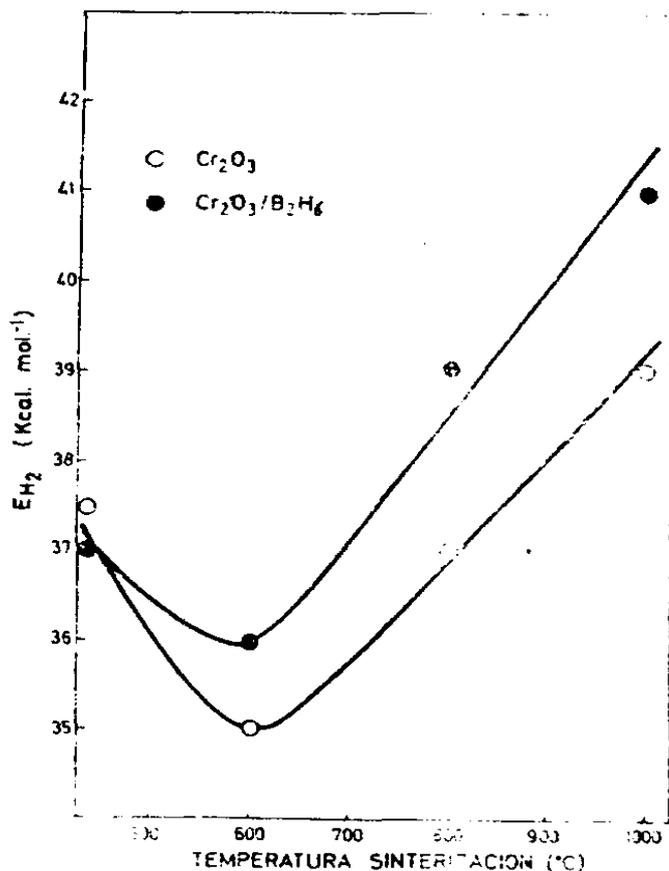


Figura 6

Variación de  $E_{\text{H}_2}$  con la temperatura de sinterización para las muestras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Apareció una banda intensa a  $3.680\text{ cm}^{-1}$ , seguida de otra amplia. La primera es idéntica a la observada en la pastilla tratada con solución de diborano.

La evacuación durante 5 horas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra anterior produce el espectro de la figura 5, C, que es bastante distinto del de la muestra original tratada en las mismas condiciones.

Al admitir vapores de  $\text{HCOOH}$  en contacto con la pastilla a temperatura ambiente y registrar el espectro después de evacuar a la misma temperatura 15 minutos, se observa que la banda de  $3.680\text{ cm}^{-1}$  aumenta de intensidad instantáneamente, mientras que la de  $3.725\text{ cm}^{-1}$  que aún persiste, aunque muy poco intensa, llega a desaparecer casi por completo.

En la zona de vibración del C-H aparece una banda bien definida a  $2.920\text{ cm}^{-1}$  y, finalmente, también aparecen bandas a  $1.690$ , muy achá, a  $1.590$  y una tercera a  $1.365\text{ cm}^{-1}$ .

La evacuación a temperaturas crecientes hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  hace desaparecer primero la de  $1.690$ , a temperatura ambiente, y finalmente, las de  $1.590$  y  $1.365\text{ cm}^{-1}$ , pero la de  $3.680$  no llega a desaparecer por completo al cabo de 12 horas a  $400^\circ$  (figura 5, C).

## DISCUSIÓN

En un trabajo anterior se observó la relación entre actividad para la deshidratación de HCOOH y el agua fuertemente quimiadsorbida en catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

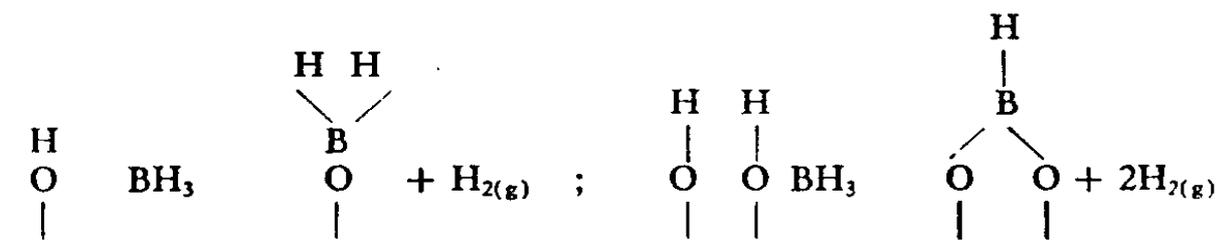
Con el fin de confirmar y ampliar aquellos resultados se ha estudiado el efecto que produce el tratamiento con diborano sobre la selectividad de los óxidos en la descomposición del HCOOH.

El  $\text{B}_2\text{H}_6$  es un reactivo específico y enérgico de los grupos OH, y cualquiera que sean el mecanismo y las relaciones cuantitativas de la reacción, su empleo se ha mostrado de una gran utilidad en el estudio de los centros activos en los catalizadores descritos en este trabajo.

### 1. Efecto del tratamiento con diborano sobre la superficie de los óxidos

La reacción entre el  $\text{B}_2\text{H}_6$  y los grupos OH y agua superficial en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  ha sido estudiada por diversos autores (19) con el fin de establecer un método cuantitativo de análisis de OH superficiales distinguiéndolos del agua molecular quimiadsorbida. Investigaciones recientes (8) dan, sin embargo, a estos trabajos un valor muy relativo.

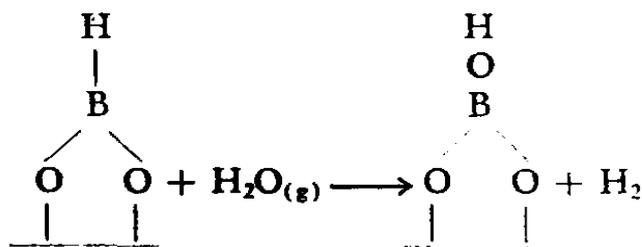
En fase vapor, Fripiat y Van Tongelen (9) han observado que la reacción es sumamente lenta y transcurre con una disociación previa de las moléculas de diborano.



De acuerdo con estos autores se han encontrado por infrarrojo ( $2.000\text{-}2.500\text{ cm}^{-1}$ ) la presencia de bandas adscritas a  $-\text{BH}_2$  y  $-\text{B}_2\text{H}_5$ , cuando se empleó  $\text{B}_2\text{H}_6$  gaseoso sobre la superficie del óxido, aunque después del tratamiento con oxígeno todas las bandas en esta zona desaparecieron, formándose una muy intensa a  $3.680\text{ cm}^{-1}$ , que es semejante a la que presenta la muestra tratada con solución de diborano en tetrahydrofurano, después de calentada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en el aire (figura 3; B). Esta banda se ha observado también en una pastilla tratada con una solución acuosa de  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y se ha adscrito a la vibración de los OH

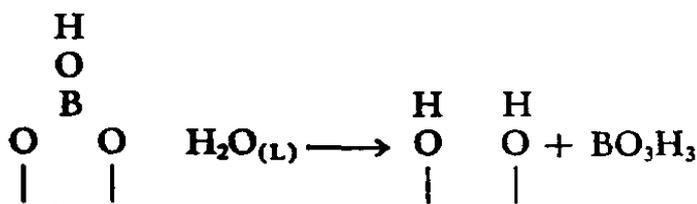
(19) PRETTRE, M.; "Coloquio sobre Química Física de Procesos en Superficies Sólidas", pág. 217. C. S. I. C. (1965).

del  $\text{BO}_3\text{H}_3$  (9), los cuales se producen por hidrólisis al poner las muestras tratadas con  $\text{B}_2\text{H}_6$  en contacto con el aire húmedo.



El hecho de que se produzca un vivo desprendimiento de  $\text{H}_2$  cuando se introduce de nuevo la pastilla en la solución de diborano da idea de lo efectiva que es esta última reacción.

En presencia de tetrahidrofurano, el ácido bórico producido por hidrólisis del agua quimiadsorbida pasa a disolución, quedando en la superficie únicamente aquel que está ligado a través de los oxígenos a ella, es decir, el que proviene de grupos OH. Este puede, sin embargo, eliminarse lavando con agua hirviendo, de modo que se regeneran los grupos OH.



El  $\text{TiO}_2$  empleado por nosotros presenta tres bandas características de OH libres a  $3.725$ ,  $3.670$  y  $3.645 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a las observadas por Parfitt y Lewis (12), aunque se hallan desplazadas unos  $15 \text{ cm}^{-1}$  hacia valores menores de número de onda. Esta pequeña diferencia puede adscribirse a la distinta preparación y características de las muestras (Parfitt s. esp.  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; este trabajo, s. esp.  $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Cuando se somete el  $\text{TiO}$  a la acción del  $\text{B}_2\text{H}_6$  gaseoso, la reacción es más rápida con los OH que dan la banda de  $3.725 \text{ cm}^{-1}$ , la cual desaparece casi por completo (figuras 4 y 5). Parfitt y col., por su parte, han llegado a la conclusión, estudiando el intercambio con  $\text{D}_2$ , que los tres tipos de OH corresponden a la superficie, por lo que la actividad preferente del  $\text{B}_2\text{H}_6$  hacia los grupos OH que dan lugar a la banda de  $3.725 \text{ cm}^{-1}$  debe estar relacionada con una mayor accesibilidad de estos grupos a las moléculas de  $\text{B}_2\text{H}_6$ , mucho más voluminosas que las de  $\text{D}_2$ , o a una específica reactividad de éstos con el diborano, relacionada quizá con su carácter más básico, tal como se discutió en (15).

Cuando se admite  $\text{HCOOH}$  a temperatura ambiente, en contacto con una muestra tratada con diborano y después evacuada, el comportamiento difiere algo del que se observa con la muestra sin tratar, en las mismas condiciones (15). La pequeña banda a  $3.725 \text{ cm}^{-1}$  que aún persiste (figura 5; C) desaparece, pero la nueva banda a  $3.680\text{-}90 \text{ cm}^{-1}$  aumenta considerablemente en intensidad, regenerándose a su forma inicial antes de evacuar la muestra.

Todas las demás bandas del espectro, debidas al fórmico, permanecen sin alterar como en (15).

La reaparición de la gran banda a  $3.680 \text{ cm}^{-1}$  tras la adsorción de  $\text{HCOOH}$  se interpreta como una regeneración de los grupos  $\text{B}-\text{O}-\text{H}$  superficiales, en su

mayor parte eliminados por el tratamiento en vacío a 400 °C de la pastilla. Estos grupos parecen ser extraordinariamente estables en presencia de HCOOH o agua, como corresponde al carácter de anhídrido del óxido de boro.

## 2. Efecto del tratamiento con diborano sobre la actividad deshidratante de los óxidos

Como se observa en la tabla I, el efecto del tratamiento con B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sobre la reacción de deshidratación ha sido importante, mientras que la deshidrogenación ha permanecido casi inalterada, lo cual confirma la participación de los grupos OH superficiales en la deshidratación catalítica del ácido fórmico.

Como ya se indicó en (15), al existir distintas clases de OH en los óxidos estudiados, la superficie debe comportarse como heterogénea. Esta suposición se confirma ahora con nuestros resultados.

En efecto, si suponemos centros con distinta actividad, a los que corresponden valores de E<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, E<sub>1</sub> < E<sub>2</sub> < ... < E<sub>i</sub>, según Cremer (20), una variación en la proporción relativa de cualquiera de ellos conduce a la aparición de un "efecto de compensación" cuando se estudia la reacción en una misma zona de temperaturas.

En los óxidos estudiados, el tratamiento con diborano afecta en mucha mayor extensión la banda de 3.725 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a los grupos OH más básicos.

Si los OH sustituidos son los más activos en la reacción, y los que ahora se forman (= B—OH) lo son poco y su número del mismo orden de los otros que existen en la superficie, cabe esperar un aumento de E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> y A<sub>H<sub>2</sub>O</sub> como el que se recoge en la tabla I.

El TiO<sub>2</sub> que se trató con BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> presenta un comportamiento que corresponde a la creación de un gran número de centros activos de un tipo determinado, caracterizados por su E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> para la reacción, los cuales controlan la actividad.

Comparando la energía de activación para la deshidratación de esta muestra con la de la original se llega a la conclusión de que los centros más activos en el TiO<sub>2</sub> tienen valores de E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 19 Kcal/mol., pero que debe existir un número considerable de centros en los que la reacción transcurre con E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> mayor que 25 Kcal/mol.

La distribución de estos centros para la deshidratación debe ser siempre la misma, como demuestra el hecho de que los valores de E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> no varíen de unas preparaciones a otras.

En el caso de los óxidos de cromo, el número de grupos OH sobre los que la reacción transcurre con E<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 19 Kcal/mol. debe ser relativamente mayor.

Un hecho que interesa señalar es que la actividad de una muestra tratada con diborano puede regenerarse a su valor original, lavándola con agua hirviendo, lo cual parece estar de acuerdo con el estudio por infrarrojos de la figura 3 y sugiere que el BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub> superficial se elimina por este procedimiento regenerando los grupos OH de la superficie.

## 3. Efecto del tratamiento con diborano sobre la reacción de deshidrogenación

Después de tratar con diborano, sólo hay pequeñas variaciones de la actividad deshidrogenante de las muestras, tal como puede verse en la tabla I.

(20) CREMER, E.; *Adv. in Catalysis I*, 75 (1955).

En el  $\text{TiO}_2$ , el tratamiento produce una ligerísima disminución de  $E_{H_2}$ , mientras que el efecto es en sentido contrario para los óxidos de cromo. En todos los casos las variaciones de la energía de activación están compensadas por la correspondiente en el factor de frecuencia.

Es interesante hacer notar (figura 6) cómo varía  $E_{H_2}$  en las muestras de cromo, estén o no tratadas con diborano.

Se observa que la energía de activación presenta un valor mínimo para la muestra  $\text{Cr}_2\text{O}_3/600$ .

De acuerdo con el mecanismo propuesto para la deshidrogenación del ácido fórmico en (15), la superficie de esta muestra debe contener una concentración mayor de iones Cr de alta valencia, digamos  $\text{Cr}^{6+}$ , con respecto a las demás. Germain y col. (21) y Cossee y Van Reijen (22) efectivamente encuentran un máximo para la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  a unos  $530^\circ\text{C}$  en un catalizador de cromo/alúmina sinterizado al aire.

En estas muestras, el  $\text{Cr}^{6+}$ , según Van Reijen, debe quedar coordinado tetraédricamente en el soporte, situación favorecida por el pequeño radio de este catión.

Van Reijen y col., en un trabajo más reciente (13), han concluido, estudiando soluciones cromo/alúmina y cromo/sílice preparadas por descomposición térmica de  $\text{CrO}_3$  ( $\leq 2\%$  de Cr) sobre los soportes, que no difieren en su comportamiento del óxido de cromo puro.

Cuando el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se prepara por descomposición térmica del correspondiente hidróxido se forma a unos  $300^\circ\text{C}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  (23) (15). El  $\text{CrO}_3$  permanece en la superficie, dándole un color oscuro a las muestras, y se descompone paulatinamente al elevar la temperatura. En estas condiciones, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede comportarse como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dada su estructura, en la que existen posiciones de coordinación tetraédrica vacías, capaces de albergar iones  $\text{Cr}^{6+}$ , de modo que el número de éstos varíe con la temperatura, de igual modo que en las soluciones sólidas de cromo en alúmina.

Estos  $\text{Cr}^{6+}$  podrían no ser detectables por el método químico, por falta de sensibilidad o por no ser extraíbles mediante lavado; pero como indica la figura 6, su presencia ejerce una influencia apreciable en la actividad catalítica de los óxidos una vez que el  $\text{CrO}_3$  superficial se reduce en contacto con los vapores de ácido fórmico.

La divergencia creciente de las dos líneas en la figura 6 es explicable si se tiene en cuenta el carácter reductor del diborano y la progresiva desaparición de la capa protectora de  $\text{CrO}_3$  al aumentar la temperatura de sinterización de los óxidos.

En la muestra  $\text{TiO}_2/800$ , el tratamiento con diborano conduce, al exponer la muestra al aire, a una reoxidación de los  $\text{Ti}^{3+}$  creados, pero la reducción, en este caso, parece ser mucho menos efectiva, sin duda por la gran estabilidad del óxido.

(21) GERMAIN, J. E.; "Actes du Deuxième Congrès Internationale de Catalyse". Vol. 2 página 1693. Edition Technic, Paris (1961).

(22) COSSEE, P. y VAN REIJEN, L. L.; "Actes du Deuxième Congrès Internationale de Catalyse". Vol. 2, pag. 1679. Edition Technic, Paris (1961).

(23) DEREN, J., HABER, J., PODGORECKE, A. y BURZYK, J.; *Journal of Catalysis*, 2 161 (1963).

El efecto del  $\text{BO}_3\text{H}_3$  sobre la actividad deshidrogenante del  $\text{TiO}_2$  es muy notable, de acuerdo con el aspecto completamente distinto que presenta esta muestra. El análisis por rayos X sugiere que el  $\text{BO}_3\text{H}_3$  se dispone en una capa finísima sobre la superficie, actuando de pantalla, y evita la reducción del óxido, lo cual, de acuerdo con (15), conduce a una disminución de  $E_H$  y  $A_H$ .