



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**CATALIZADORES DE PtAu/Al₂O₃ PREPARADOS
POR MÉTODOS REDOX**

TESIS QUE PRESENTA

M.Q. GABRIELA ESPINOSA SANTAMARÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

México, D.F.

abril de 1998

**CATALIZADORES DE PtAu/Al₂O₃ PREPARADOS
POR MÉTODOS REDOX**

GABRIELA ESPINOSA SANTAMARÍA

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Ministerio de Asuntos Extranjeros de Francia por el apoyo económico brindado a través del Programa Cooperativo de Posgrado (PCP) México - Francia.

Al Profesor Jacques Barbier le expreso mi más cálido agradecimiento por haberme abierto las puertas de su laboratorio, donde inicié el trabajo de esta tesis.

A la Dra. Gloria Del Ángel por su orientación y apoyo en el desarrollo de esta tesis.

Asimismo agradezco a las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo y en especial al Dr. Isaac Schifter Secora y al Dr. Armando Manjarrez Moreno el haberme permitido desarrollar este trabajo en las instalaciones del mismo.

A todas aquéllas personas, amigos y compañeros que desinteresadamente me ayudaron en el desarrollo del presente trabajo.

DEDICATORIA

A MIS PADRES POR SU AMOR Y DEDICACIÓN

A MI HERMANA POR SU CARÍÑO Y APOYO

A MI HIJA

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

Indice

	RESUMEN	1
	INTRODUCCIÓN	2
	OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I	ANTECEDENTES	
	I.1 Aleaciones de Platino-oro	6
	I.2 Composición Superficial de las Aleaciones	8
	I.3 Interacción Platino-oro	9
	I.4 Propiedades Catalíticas	11
	Bibliografía	13
CAPÍTULO II	OBTENCIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS POR REACCIONES REDOX	
	II.1 Oxidorreducción directa	14
	II.2 Reducción por hidrógeno adsorbido	15
	II.3 Experimental	
	II.3.1 Preparación de los catalizadores monometálicos de Platino	17
	II.3.2 Obtención de los catalizadores bimetálicos por oxidorreducción directa	18
	II.3.3 Obtención de los catalizadores bimetálicos por recarga	20
	II.3.4 Catalizadores adicionales	21
	II.3.5 Cinética de las reacciones de oxidorreducción	21
	II.4 Resultados	22
	II.5 Discusión	26
	II.6 Conclusiones	27
	Bibliografía	28
CAPÍTULO III	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	
	III.1 Determinación de la superficie activa por quimisorción	29
	III.2 Métodos Físicos	30
	III.3 Experimental	
	III.3.1 Método volumétrico	30
	III.3.1.1 Cálculos	31
	III.3.2 Desorción a temperatura programada	32
	III.3.2.1 Cálculos	33
	III.3.3 Determinación de tamaños de partícula	33
	III.3.4 Preparación de muestras para microscopía de alta resolución	34
	III.4 Resultados y discusión	
	III.4.1 Quimisorción de hidrógeno	34
	III.4.2 Microscopía electrónica	44

	III.4.3 Microscopía electrónica de alta resolución	48
	III.5 Conclusiones	53
	Bibliografía	53
CAPÍTULO IV	HIDROGENACIÓN DEL FENILACETILENO PRIMERA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS POR REACCIONES REDOX	
	IV.1 La hidrogenación selectiva	55
	IV.2 Catalizadores de semihidrogenación	57
	IV.3 Experimental	
	IV.3.1 Materiales y equipo	58
	IV.3.2 Metodología	60
	IV.3.3 Tratamiento de resultados	
	IV.4. Resultados y discusión	63
	IV.4.1 Catalizadores monometálicos	63
	IV.4.2 Catalizadores bimetálicos	67
	IV.5 Conclusiones	74
	Bibliografía	75
CAPÍTULO V	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Pt-Au/AL₂O₃ OBTENIDOS POR MÉTODOS REDOX EN LA HIDROGENÓLISIS DEL METILCICLOPENTANO	
	V.1 La reacción de hidrogenólisis del metilciclopentano	76
	V.2 Mecanismos de la hidrogenólisis del metilciclopentano	77
	V.3 Experimental	
	V.3.1 Condiciones de la hidrogenólisis del MCP	81
	V.4 Resultados y discusión	
	V.4.1 Catalizadores monometálicos	82
	V.4.2 Catalizadores bimetálicos	83
	V. 5 Conclusiones	88
	Bibliografía	89
CAPÍTULO VI	HIDROGENÓLISIS DEL MCP Y CONVERSIÓN DEL N-HEXANO SEGUNDA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS POR REACCIONES REDOX	
	VI.1 Reformación de cadenas lineales	90
	VI.2 Mecanismos de la conversión del n-hexano	91
	VI.3 Experimental	

VI.3.1	Hidrogenólisis del MCP	92
VI.3.2	Conversión del n-hexano	92
VI.4	Resultados y discusión	93
VI.4.1	Hidrogenólisis del MCP	95
VI.4.2	Conversión del n-hexano	97
VI.5	Conclusiones	102
	Bibliografía	103
CAPÍTULO VII	EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LOS CATALIZADORES OBTENIDOS POR REACCIONES REDOX	
VII.1	Introducción	104
VII.2	Resumen de la experimentación	106
VII.2.1	Determinación de los espectros de difracción de rayos-X	107
VII.3	Resultados en quimisorción	108
VII.4	Resultados en la hidrogenólisis del MCP	109
VII.5	Resultados de los estudios de difracción de rayos-X	113
VII.6	Conclusiones	118
	Bibliografía	119
CAPÍTULO VIII	ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Au/AL₂O₃ OBTENIDOS POR RECARGA	
VIII.1	Introducción	120
VIII.2	Experimental	121
VIII.3	Resultados y discusión en la hidrogenólisis del MCP	
VIII.3.1	Tratamiento de resultados	122
VIII.4	Conclusiones	130
	Bibliografía	130
CAPÍTULO IX	DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES	131

En este trabajo se presenta el estudio de la obtención de catalizadores bimetálicos de platino-oro soportados en alúmina por reacciones redox y la evaluación de la actividad catalítica del platino en reacciones modelo.

Se efectuaron dos variantes de los métodos redox: una por oxidorreducción directa entre el platino y el oro y la otra, a través de hidrógeno previamente adsorbido sobre el platino, que a lo largo de este trabajo se denomina como "recarga". Se partió de catalizadores monometálicos con partículas de platino de diferentes tamaños o grados de dispersión, soportados en alúmina y se aplicaron diferentes condiciones de las reacciones redox, tales como la concentración inicial de oro y el pH.

Se caracterizó la dispersión de los catalizadores monometálicos por quimisorción de hidrógeno determinada por volumetría y la accesibilidad de los átomos de platino en los catalizadores bimetálicos, por TPD de hidrógeno. Se tomaron micrografías por microscopía electrónica de transmisión para la determinación de los tamaños de partícula así como micrografías de alta resolución para explorar la configuración de las partículas bimetálicas. Se determinaron los espectros de difracción de rayos-X a partir de los cuales se obtuvieron los parámetros de celda y las funciones de distribución radial de muestras representativas.

Los catalizadores fueron evaluados en las reacciones de hidrogenación del fenilacetileno; la hidrogenólisis del metilciclopentano y la conversión del n-hexano.

Asimismo, se estudió el efecto de envejecimiento de los catalizadores bimetálicos así como el envenenamiento con azufre y su efecto en la reacción de hidrogenólisis del metilciclopentano.

Los resultados obtenidos muestran que existen diferencias entre los catalizadores bimetálicos, tanto en las propiedades físicas como en el comportamiento catalítico, en función del grado de dispersión del metal de base, de la cantidad de oro depositada y que en general, los métodos redox logran la interacción entre los dos metales.

Actualmente los procesos catalíticos proporcionan la base tecnológica para la manufactura de una gran cantidad de materiales de gran importancia en el mundo moderno. Estos abarcan fertilizantes, fibras sintéticas, materiales plásticos, farmacéuticos, aditivos y productos derivados del petróleo tales como diesel y gasolinas entre los combustibles y materias primas intermedias en la elaboración de otros materiales como son las olefinas ramificadas, éteres, aldehidos, etc.

El papel esencial de un catalizador es incrementar la velocidad de una reacción química que, en ausencia del mismo procedería lentamente para fines de aplicación práctica. Procesos como la hidro- y deshidrogenación, que es básica en la obtención de numerosos derivados de compuestos orgánicos, emplean generalmente catalizadores basados en metales de transición. El uso de metales del grupo VIII B, algunos de ellos en pequeñas cantidades, soportados en óxidos refractarios constituye la base de los catalizadores actuales en los procesos mencionados.

Problemáticas cada vez más complejas en cuanto a la demanda de productos con propiedades específicas han estimulado el desarrollo en la implementación de sistemas bimetálicos o multimetálicos que constituyen soluciones más y más sofisticadas.

En particular los catalizadores bimetálicos representan una ventaja en situaciones en que las moléculas pueden experimentar varias transformaciones ya sea en paralelo o en etapas sucesivas. En esos casos la presencia de un segundo elemento metálico puede minimizar las reacciones indeseables dando como resultado global un incremento en la formación de los productos preferidos.

El cambio en la selectividad implica la disminución en la producción de compuestos que son precursores de coque, el cual paulatinamente bloquea la acción del catalizador hasta provocar su desactivación completa. Estos dos efectos, o sea el aumento en la selectividad por los productos requeridos y la resistencia a la desactivación por coque, son los resultados deseados de la adición del segundo componente metálico al metal de base.

Un buen ejemplo relacionado con lo anterior, es el caso de los catalizadores de reformación de naftas, que consisten en partículas bimetálicas soportadas de Pt-Re, que pueden tener dimensiones de 10 a 50 angstroms, y que han tenido un gran impacto en la refinación del petróleo. Estos catalizadores presentan mayor velocidad de formación de los componentes de alto índice de octano de la gasolina (aromáticos, tolueno y xilenos) que la que presentan catalizadores a base de partículas de platino puro.

Estos componentes de alto índice de octano ofrecen la posibilidad de reducir e incluso suprimir la adición del tetraetilo de plomo a las gasolinas, mejorando la formulación de combustibles que resultan menos contaminantes. Desde este contexto, la problemática dista mucho de estar resuelta, ya que estudios recientes han concluido en la necesidad de reducir también la concentración del benceno en las gasolinas, lo que impone el reto de modificar los combustibles o sustituirlos por otros que, presentando las características de octanaje deseadas no dañen la salud del usuario. Esto implica desde luego el desarrollo de sistemas catalíticos más y más selectivos que por lo mismo, incrementan su grado de complejidad.

La obtención de los catalizadores bimetálicos impone asimismo, la necesidad de recurrir a técnicas de preparación más depuradas con el objeto de obtener las características requeridas en cuanto a estructura, composición, orientación, que favorezcan la selectividad por las moléculas deseadas.

Además, una buena técnica debe asegurar la reproducibilidad en la obtención de las especies activas, por lo que actualmente se han desarrollado alternativas al método clásico de coimpregnación de los componentes metálicos sobre el soporte. Se puede considerar que una estrategia general es la obtención en primer lugar de partículas monometálicos soportadas, cuyos átomos superficiales se hacen interaccionar a través de reacciones selectivas con especies químicas que contienen el segundo metal. De esta forma se favorece una aproximación estrecha entre ambos componentes.

Entre las reacciones superficiales selectivas están las de oxidorreducción que deben conducir al depósito o reducción del segundo metal sobre el metal de base, previamente soportado. El reductor puede ser el metal de base o alguna otra especie química previamente adsorbida sobre el mismo.

Buena parte de la investigación en sistemas bimetálicos se ha llevado a cabo a través del estudio de sistemas modelo, que permiten aislar partes del problema complejo que representa elucidar el tipo de interacción entre los dos metales y su forma de manifestarse en una reacción catalítica.

Uno de los sistemas modelo lo constituye el Pt-Au que representa una combinación de un metal muy activo con un elemento del grupo IB relativamente inerte, cuyo efecto puede anticiparse como de “moderador” de la actividad del platino, con los efectos benéficos que se buscan. Además este sistema bimetálico resulta muy apropiado para la investigación concerniente a la preparación por reacciones redox, ya que el oro por ser fácilmente reducible es idóneo para probar las posibilidades de la técnica.

En este trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Comparar las técnicas de obtención de catalizadores bimetalicos de PtAu/Al₂O₃ por reacciones redox con la técnica de coimpregnación.
- Definir la diferencia entre los catalizadores bimetalicos obtenidos por oxidorreducción directa entre el platino y el oro y la reducción del oro por hidrógeno preadsorbido sobre platino.
- Determinar la influencia sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores bimetalicos en función de la concentración de oro, el pH y la presencia de cloruros en el medio de la reacción redox.
- Discernir el papel del grado de dispersión y la presencia de cloro residual en los catalizadores de base.
- Explorar la posibilidad de orientar el depósito del oro sobre sitios específicos de las partículas del platino.
- Establecer el efecto del método de preparación sobre la actividad y selectividad del platino en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.
- Determinar el efecto del oro depositado sobre el platino por reacciones redox sobre la autodesactivación por coque y el envenenamiento por azufre.

I.1 Aleaciones de Platino-oro

En los últimos años los catalizadores basados en aleaciones han tenido un gran impulso estimulado en gran parte por la importancia industrial de los catalizadores de reformación de naftas y un mayor conocimiento a nivel fundamental de la estructura de las aleaciones y los factores que afectan la distribución de sus componentes.

De particular interés ha sido el estudio a nivel fundamental de aleaciones binarias de un metal activo y un metal relativamente inerte tales como aleaciones de platino-oro y, en términos generales de una mezcla de un metal del grupo VIII B y un metal del grupo IB.

Sinfelt (1) ha demostrado que es posible obtener partículas soportadas muy pequeñas de algunas composiciones de aleaciones metálicas por ejemplo de Ru y Cu, aún cuando hay poca miscibilidad de los dos metales en la forma de aleaciones másicas.

El diagrama de fases del Pt-Au presenta un “gap” de miscibilidad en el intervalo de 18 a 98% atom. de Pt a la temperatura de 400°C que es cercana a la temperatura de trabajo en la mayor parte de las reacciones catalíticas. En la Figura I.1 se muestra el diagrama de fases para el sistema Pt-Au. Si la composición del sistema Pt-Au no corresponde a alguna de las regiones de una fase, se espera la coexistencia de dos fases en equilibrio.

Sinfelt (1) usa el término cluster (cúmulo, aglomerado) bimetálico para referirse a una entidad metálica conformada por átomos de dos metales, que se encuentra altamente dispersada sobre un soporte y cuya composición puede corresponder o no a la de una aleación en la forma másica.

Sin embargo, la entidad bimetálica puede estar conformada por una aleación en toda la extensión del cúmulo metálico o bien por una capa superficial de uno de los metales depositada sobre una película o partícula del otro metal (metal de base o sustrato).

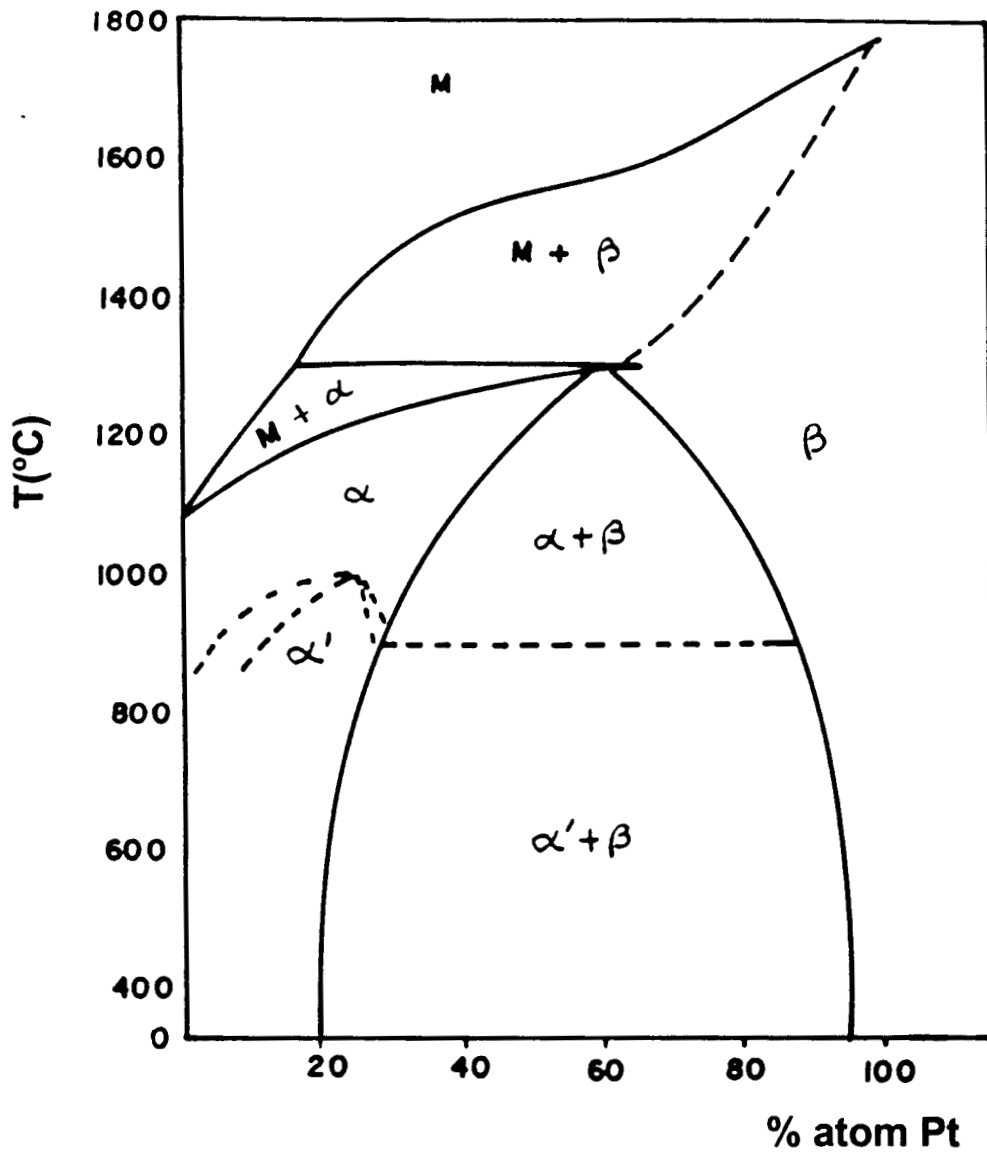


Figura I.1 Diagrama de fases del platino-oro

I.2 Composición superficial de las aleaciones

La naturaleza de la composición superficial determina las propiedades catalíticas de una aleación y esta composición puede ser muy diferente de la del interior o masa de la aleación. Sachtler y otros investigadores como Van Santen, Poncic y Clarke (2-6) han revisado los factores que influyen en la composición superficial de las aleaciones así como su efecto sobre la selectividad.

En primer lugar es necesario asegurar que la composición de la aleación ha llegado al equilibrio. Para una película delgada de metal se requiere calentar durante una hora a una temperatura de cerca de $0.3T_m$ (temperatura de Hutting) o más alta (T_m es el punto de fusión en unidades absolutas). Si la aleación exhibe un "gap" de miscibilidad, entonces en un intervalo de composición particular puede ocurrir que la fase con la energía superficial más baja envuelva a la fase de mayor energía superficial (modelo de "cereza" de Sachtler).

Si la cantidad de la fase externa se reduce, su estructura cambia a la forma de "parches" sobre la superficie de la fase interna que no la rodean completamente y finalmente, en el límite, se desarrolla una fase simple. Una representación de este proceso se muestra en la Figura I.2.

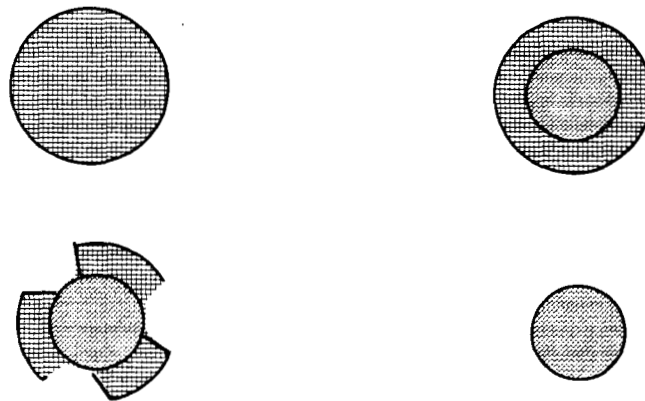


Figura I.2 Partículas de aleaciones que no forman una fase simple.

En una aleación de una fase o en el modelo de cereza descrito antes, la superficie además tiende a enriquecerse en el componente con la energía de superficie más baja (bajo calor de sublimación). La situación se complica si existen gases en el entorno que puedan reaccionar o ser quimisorbidos sobre la aleación. El componente de la aleación con la mayor afinidad por el gas (más alto calor de adsorción) tiende a segregarse a la superficie.

Con aleaciones de los elementos de los grupos VIII-IB, en la ausencia de una fase gaseosa, el metal del grupo IB que tiene el más bajo calor de sublimación, emigra preferentemente a la superficie. En la Tabla I.1 se presentan algunas propiedades físicas de los metales platino y oro, de donde se desprende que el oro debe tender a emigrar a la superficie.

TABLA I. 1
Propiedades físicas del platino y oro

	Platino	Oro
Punto de fusión(°C)	1769	1063
Estructura cristalina	fcc	fcc
Parámetro de red (Å)	3.923	4.078
$\Delta H(\text{atomización})(\text{Kcal/mol})$	135	88

Adicionalmente, estudios de quimisorción de gases como hidrógeno y CO (7), demuestran que en las aleaciones de Pt-Au, el platino es segregado hacia la superficie.

I.3 Interacción Platino-Oro

Un concepto en catálisis, que se ha manejado en las últimas décadas, es que algunas reacciones requieren adsorción sobre un grupo especial de átomos o sitio múltiple. Semejante grupo de átomos fue llamado “ensamble” por Kobosev y “multiplete” por Balandin; y el concepto ha sido visualizado y desarrollado en una gran variedad de formas por diferentes investigadores.

El concepto anterior es de gran importancia porque permite una aproximación racional al diseño de catalizadores para lograr alta selectividad en los casos en que puede ocurrir más de una trayectoria de reacción. También explica la variedad de efectos del envenenamiento sobre la actividad y selectividad.

Si las implicaciones geométricas juegan el papel predominante, la dilución de un metal activo con uno inactivo debe disminuir la velocidad de aquéllas reacciones que requieren de sitios conformados por varios átomos metálicos. Esto ha sido demostrado en una serie de trabajos realizados por Sinfelt (8).

Parte del trabajo realizado con catalizadores formados por aleaciones, se basó en el concepto de que una aleación puede presentar propiedades que son el promedio de las de sus componentes por separado. Ahora bien, para los sistemas conformados por una capa externa del segundo metal sobre el metal sustrato, pueden existir una gran diversidad de arreglos espaciales que varían desde átomos distribuidos aleatoriamente a islotes densamente empacados con estructuras cercanas a la del metal en la forma másica (9). Esta variedad proviene de diferentes tipos de interacciones laterales entre los átomos metálicos.

Películas de metales nobles son ejemplos típicos de sistemas que presentan interacciones laterales de atracción neta entre los metales depositados, y que tienden a formar islas bidimensionales a coberturas inferiores a la monocapa.

Las perturbaciones electrónicas en átomos metálicos depositados son una consecuencia de 1) variaciones originadas en las interacciones metal-metal de la capa externa cuando éstos adoptan los parámetros de red del sustrato y 2) interacciones electrónicas entre el metal de la capa exterior y el metal sustrato. Las perturbaciones más fuertes se observan en sistemas bimetalicos que involucran combinaciones de un metal rico en electrones de la capa d y un metal de menor número de electrones d.

En el caso de aleaciones binarias, el modelo electrónico de banda rígida asume que se puede formar una banda común a partir de los dos metales. A una cierta composición de la aleación en la cual los huecos en la banda d se van llenando, puede ocurrir un súbito cambio en propiedades catalíticas ya que las características de adsorción de la aleación podrían cambiar marcadamente en este punto.

Sin embargo, puede resultar más fructífero considerar la estructura superficial de una partícula bimetalica como un grupo de átomos individuales, al menos como una primera aproximación. Con Pt-Au, por ejemplo la actividad se atribuye al arreglo de los átomos de Pt solamente y el Au es considerado como un diluyente inerte. Este concepto esencialmente geométrico, se puede modificar hasta cierto punto para considerar los vecinos más cercanos a un átomo de Pt que pueden influir en sus propiedades de adsorción y por tanto en su comportamiento catalítico; es decir, se admite que puede haber un efecto electrónico en ciertos casos.

I.4 Propiedades catalíticas

La modificación del platino que es muy activo, por un metal como el oro que no tiene actividad apreciable en la mayor parte de las reacciones catalizadas por el Pt, ha sido estudiada ampliamente. Se han reportado estudios acerca de aleaciones de Pt-Au preparadas a partir de cristales simples de Pt, orientados en los planos cristalográficos (111) y (100) en los que el comportamiento catalítico en la conversión del n-hexano depende de dicha orientación (10).

Las aleaciones obtenidas por evaporación del oro sobre el plano (111), presentan un incremento en la velocidad de isomerización del n-hexano, a diferencia de las obtenidas sobre el plano (100) donde no se observa un efecto semejante.

La deshidrogenación del ciclohexano (11) ha sido investigada en catalizadores conformados por Au epitaxial sobre Pt (111) y sobre aleaciones de Pt (111)-Au. La producción de benceno se incrementa por la presencia del Au, presentando un máximo a una composición superficial de

50% atom de Au. La adición de Au al Pt (111) también induce la producción de ciclohexeno, en ambos casos los efectos del Au fueron similares para la superficie epitaxial y de la aleación. El Au afecta la deshidrogenación del ciclohexano reduciendo el número de átomos de Pt disponibles para la interacción con el benceno adsorbido. Esto evita la deshidrogenación extensiva y la formación de residuos carbonáceos que interfieren en la reacción.

Por otro lado se han preparado aleaciones soportadas en sílice, por correducción de aniones de Pt y Au en una solución de hidrazina. Los catalizadores así obtenidos han mostrado que se lleva a cabo principalmente la isomerización en la reacción de conversión del n-hexano (12).

Sistemas de Pt-Au preparados por coimpregnación (13) sobre sílice a diferentes contenidos de oro, por su parte, muestran resultados contradictorios en la conversión del n-hexano ya que las muestras con mayor contenido de oro presentan mayor formación de productos que teóricamente requieren de ensambles de platino de mayor tamaño como son la deshidrociclización y el cracking.

Por microscopía electrónica de alta resolución combinada con EDS se ha podido distinguir en tales muestras la presencia de partículas de más de 60 angstroms que en su mayor parte son de oro puro y partículas más pequeñas, del orden de 20 angstroms, cuyos espaciamentos interplanares sugieren la presencia de especies Au_3Pt . Este resultado es un claro ejemplo de la complicación adicional que se debe al soporte, ya que puede ocurrir una distribución aleatoria de partículas metálicas no sólo de diferente tamaño sino de diferente composición repartidas en la superficie del mismo.

Además se ha encontrado que diferentes tratamientos térmicos pueden conducir a una modificación de las partículas de Pt-Au cuando están soportadas en alúmina. Esta situación influye también en su actividad en la conversión del n-hexano, contrastada con el mismo sistema soportado sobre sílice (14).

Bibliografia

- (1) Sinfelt, J. H., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 2 (1972) 641.
- (2) Sachtler W. M. H. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 14 (1976) 193.
- (3) Sachtler, W. M. H. and R. A. Van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977) 69.
- (4) Ponec, V., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 11 (1975) 41.
- (5) Clarke, J. K. A., *Chem Rev.*, 75 (1975) 291.
- (6) Sinfelt, J. H. *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 9 (1974) 147.
- (7) Charles N. Satterfield *Heterogeneous Catalysts in Practice* McGraw-Hill (1980).
- (8) Sinfelt, J. H. *Progr. Solid State Chem.*, 10 (1975) 55.
Catal. Rev., 3, (1969) 175.
- (9) Rodriguez J. A. and Wayne G.D., *J. Phys.Chem.*, 95 (1991) 4196.
- (10) Yeates R.C. and Somorjai G.A., *J. Catal.*, 103 (1987) 208.
- (11) Sachtler J.W.A. and Somorjai G.A., *J. Catal.*, 89 (1984) 35.
- (12) Clarke J.K.A., Manninger I. and Baird T., *J. Catal.*, 54 (1978) 230.
- (13) Sachdev A. and Schwank J., *J. Catal.*, 120 (1989) 353.
- (14) De Jongste H.C. and Ponec V., *J. Catal.*, 64 (1980) 228.

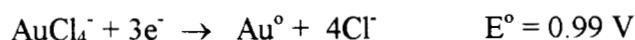
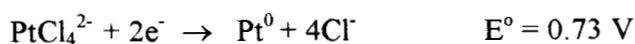
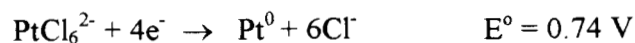
II.1 Oxidorreducción Directa

Los catalizadores bimetálicos (o multimetálicos) presentan un aumento notable en la selectividad cuando son comparados con los catalizadores monocomponentes y se atribuye a la presencia de partículas bimetálicas, las cuales son difíciles de obtener en forma reproducible por los métodos tradicionales. Esto hace necesario afinar el método de preparación de estos catalizadores.

Un método alternativo en la obtención de catalizadores que se ha desarrollado recientemente, (1) y se llevó a cabo en este trabajo, consiste en orientar la interacción entre los dos metales mediante reacciones redox. En este caso las reacciones ocurren en la superficie de las partículas metálicas depositadas sobre un soporte y dependen de la morfología de las mismas como sucede en el fenómeno de corrosión.

Básicamente el método consiste en hacer reaccionar en medio acuoso el catalizador monometálico de base (soportado) con una solución del ion metálico que se desea adicionar. El catalizador bimetalico resultante tendrá propiedades muy particulares si se logra un depósito del segundo metal preferentemente sobre ciertos sitios.

La oxidorreducción directa puede llevarse a cabo si el segundo metal que va a depositarse (reducirse) es más noble que el metal de base, es decir su potencial redox debe ser mayor que el del primero. Si se emplea platino como metal de base, el oro es el metal que cumple con el requerimiento de ser más noble, por lo que *en principio* puede reducirse oxidando al platino metálico (2). Las semirreacciones que involucran estos metales y sus potenciales redox se presentan a continuación:



Los potenciales redox estándar tal como se encuentran tabulados, normalmente implican la presencia de electrodos metálicos que pueden ser del mismo tipo del ion en solución y que forman parte de la semicelda. Por otra parte, los potenciales redox en la reacción global de oxidorreducción, dependen de factores tales como las concentraciones de las especies involucradas, el pH, el solvente, etc. En principio, es posible calcular la variación de los potenciales en función de la concentración de cloruros y de protones ($p\text{Cl}^-$ y pH), para determinar la factibilidad termodinámica de que se lleve a cabo la reacción deseada (3).

Un estudio de tal naturaleza sobre el sistema catalizador monometálico/solución acuosa, está condicionado en parte a la magnitud de la influencia de la interacción del metal de base con el soporte, es decir requiere de la *identificación de las especies de platino* que pueden existir en la superficie del catalizador y que de acuerdo a estudios realizados (4) pueden variar desde partículas de Pt puro, especies de PtO, PtO₂, y si se parte de cloruros para la obtención del catalizador de base, existiría también la posibilidad de especies más complejas como oxiclорuros de platino.

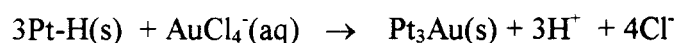
En este trabajo se toma un criterio básicamente empírico para abordar este problema, considerando que si se forma un depósito de oro sobre platino bajo las condiciones descritas, se modificará la estructura superficial de los sitios activos lo cual se reflejará en su comportamiento catalítico.

II.2 Reducción por hidrógeno adsorbido

El método de reducción a través de hidrógeno preadsorbido (5) es otra de las técnicas que implican reacciones de oxidorreducción que se ha probado originalmente para aumentar el

tamaño de las partículas de platino razón por la que se le denomina como recarga. La técnica puede extenderse a la preparación de catalizadores bimetálicos y en este trabajo, para simplificar se conserva el término de recarga para designar este método de tipo redox.

Una de las condiciones que se deben satisfacer es que uno de los metales (el metal de base) sea capaz de adsorber hidrógeno (o algún otro reductor) en medio acuoso y que el segundo metal a depositar pueda reducirse en dichas condiciones. El platino cumple con la primera condición y el oro, que es fácilmente reducible satisface la segunda, por lo que este sistema es ideal como modelo en la investigación del efecto de la técnica de preparación sobre el comportamiento del platino soportado en alúmina. La reacción que teóricamente debe ocurrir en la recarga es:



La reducción del oro requiere 3 especies del tipo Pt-H, por lo cual se considera que una monocapa de hidrógeno adsorbido puede reducir una cantidad de oro que corresponde aproximadamente a un tercio de la superficie expuesta del platino, (que se estima a través del grado de dispersión).

Se ha sugerido (6), que en condiciones de un exceso del anión de oro con respecto a la cantidad adsorbida de hidrógeno, puede darse también la reducción directa por el Pt que continúa siendo factible. Por otra parte, se ha observado (6) que las condiciones del método (medio acuoso, bajo corriente de hidrógeno) favorecen simultáneamente la sinterización del catalizador de Pt.

Ahora bien, este estudio se llevó a cabo en primer término sobre catalizadores de platino preparados a partir de un compuesto orgánico libre de cloro, el diacetilacetonato de platino y de un precursor clorado que es el ácido hexacloroplatinico. Se probaron diferentes concentraciones de cloruros en solución y del anión AuCl_4^- con el objeto de determinar el efecto de tales parámetros sobre las técnicas de oxidorreducción directa y recarga.

Asimismo se estudió la influencia del grado de dispersión del platino en los catalizadores de base, en las dos técnicas redox.

Para determinar el efecto sobre las propiedades catalíticas del platino y con ello deducir la eficacia de la técnica de preparación para promover una interacción estrecha entre el platino y el oro, se llevaron a cabo evaluaciones en la hidrogenación del fenilacetileno y la hidrogenólisis del metilciclopentano con esta primera serie de catalizadores.

Se preparó una segunda serie de bimetálicos que se enfocó principalmente a catalizadores obtenidos por recarga sobre catalizadores monometálicos de dispersión media. En esta segunda serie, los catalizadores fueron probados en las reacciones de hidrogenólisis del metilciclopentano y en la conversión del n-hexano.

Los detalles de las caracterizaciones practicadas se presentan en el Capítulo III y los correspondientes a las evaluaciones se describen en los Capítulos IV - VII. A continuación se presentan los detalles de las técnicas de preparación y los catalizadores que se obtuvieron.

II.3 Experimental

II.3.1 Preparación de los catalizadores monometálicos de Platino

Los catalizadores a base de platino se prepararon por impregnación del diacetilacetato de platino $\text{Pt}(\text{acac})_2$ disuelto en tolueno sobre gamma alúmina de $60\text{m}^2/\text{g}$ de área específica. En esta técnica, la solución orgánica se pone en contacto con la alúmina durante unas 72 horas con agitación moderada, y se filtra el exceso de la solución. Alternativamente se prepararon catalizadores de platino por impregnación del $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ acuoso sobre el mismo soporte.

Todos los catalizadores monometálicos se prepararon con una concentración nominal de 1% de Pt que fue confirmada por análisis de absorción atómica. Después de secados en la estufa a

120°C, los catalizadores se calcinaron bajo flujo de aire (1ml/s) a 450°C durante 4 horas. Posteriormente se redujeron con flujo de H₂ (1ml/s) durante 6 horas a 500°C.

Se tomó una porción del catalizador monometálico de base obtenido por impregnación del H₂PtCl₆.6H₂O para efectuar sinterizaciones, es decir obtener partículas de platino de mayor tamaño. El catalizador se dividió en dos partes, una se sinterizó por tratamiento térmico a 550°C durante 3 horas en corriente de 1% de O₂ y 99% de N₂ y la otra se trató durante 10 horas a la temperatura de 575°C en una corriente igual a la descrita (7). Estos tratamientos disminuyeron el grado de dispersión original de los catalizadores a la mitad y cuarta parte aproximadamente. Posteriormente se redujeron en H₂ a 500°C por 6 horas. Los resultados se muestran en la Tabla II.1.

II.3.2 Obtención de los catalizadores bimetálicos por oxidorreducción directa

En la Figura II. 1 se muestra el diagrama del sistema utilizado para las reacciones redox. La técnica consiste en poner en contacto el catalizador de platino con una solución de pH conocido, ajustado por adición de HCl, purgar con nitrógeno durante media hora para desplazar el aire, y adicionar la solución que contiene el HAuCl₄ previamente purgada con nitrógeno. Se hace reaccionar durante 30 minutos, se filtra y se lava el catalizador. Se seca en la estufa y se reduce 6 horas bajo flujo de hidrógeno a 500°C.

Un experimento en blanco demostró la factibilidad de depositar oro por adsorción específica de los aniones del AuCl₄⁻ sobre la alúmina, razón por la cual se adiciona el HCl, para promover la competencia con el Cl⁻ y minimizar por ello la interacción del soporte con el anión que contiene el oro. Sin embargo, esto puede traer como consecuencia que el oro no se deposite completamente, tal como se determinó mediante análisis por absorción atómica de las soluciones residuales, lo cual condujo a la necesidad de disminuir la concentración de Cl⁻ en el medio de reacción.

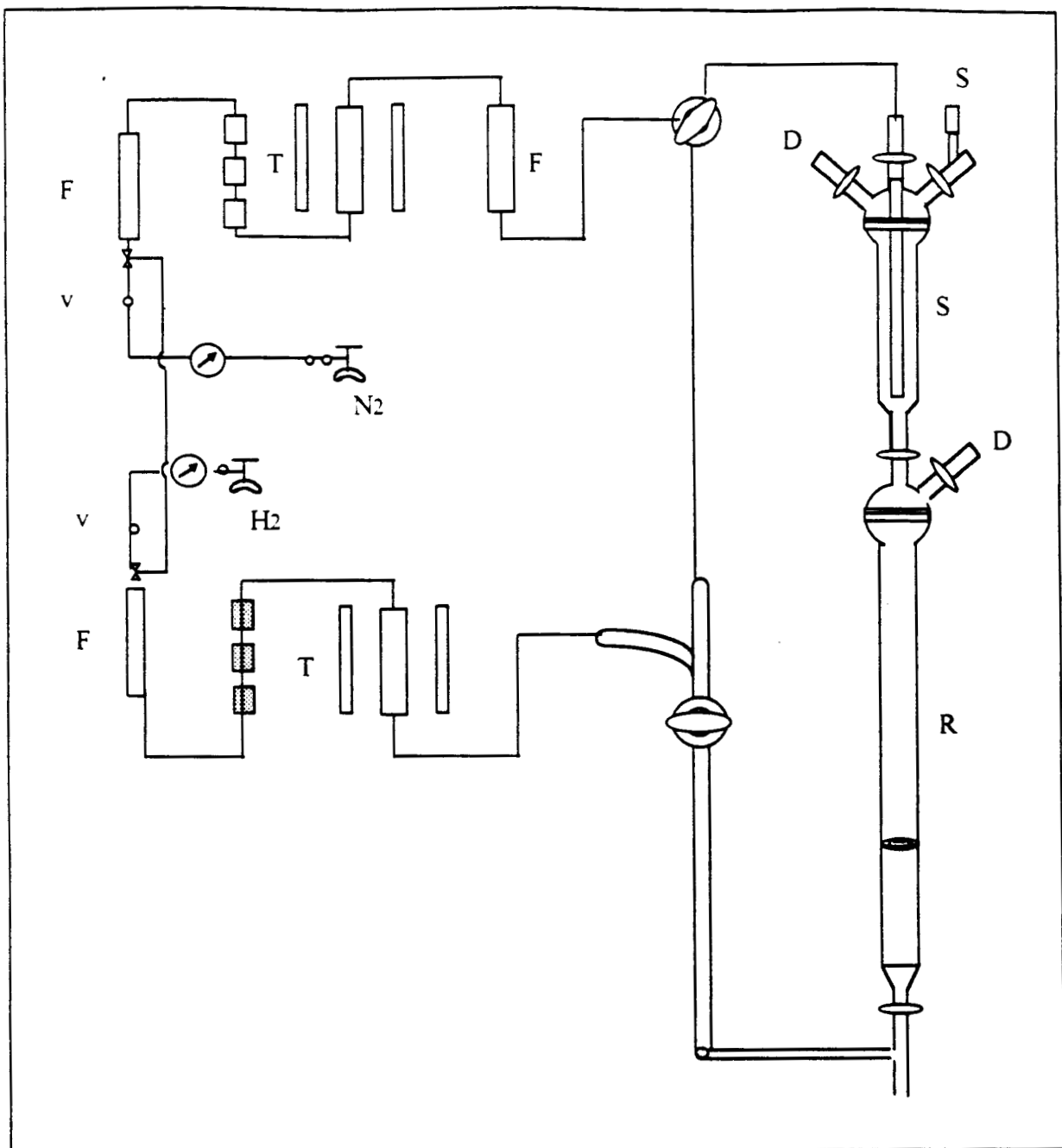
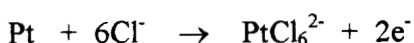
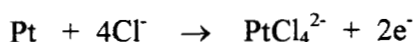
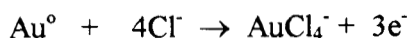


Figura II.I Diagrama del sistema utilizado para la preparación de catalizadores bimetalicos por reacciones de oxidorreducción.

- D** desfogue
- F** medidores de flujo
- S** soluciones que se adicionan
- R** reactor
- V** válvulas
- T** trampas

Se hicieron algunos experimentos para fijar condiciones y se toman como comparación 2 catalizadores obtenidos sin adición del HCl, (ver la Tabla II.2). Se partió de un pH de 0.2 y se varió a 1.0 y 2.5 en los primeros ensayos. Posteriormente se fijó el pH en 2.5 para subsiguientes preparaciones. La presencia de cloruros en solución favorece también la redisolución del platino lo cual se corroboró por análisis de absorción atómica de las soluciones residuales. Como se mencionó en la parte introductoria, se manifiesta la influencia de los cloruros y tiene el efecto de estabilizar el oro en solución o favorecer la oxidación del platino. Las reacciones posibles son:



II.3.3 Obtención de catalizadores bimetalicos por recarga

La variante en esta técnica consiste en que la suspensión del catalizador monometálico en la solución de HCl previamente purgada con nitrógeno, se le satura con una corriente de hidrógeno para lograr la adsorción de éste sobre la superficie del platino. Posteriormente se purga nuevamente con nitrógeno para desplazar el hidrógeno que permanezca en solución y se hace reaccionar con la solución que contiene el anión del oro también purgada con nitrógeno. Después de la reacción de recarga, los catalizadores se filtran y se lavan con agua destilada. Después de secar en la estufa durante 12 horas a 120°C, los catalizadores se reducen a 500°C con flujo de hidrógeno.

La adición del HCl en este caso tiene la misma función que en la oxidorreducción directa, es decir minimizar la interacción del anión del oro con la alúmina. En la última serie de catalizadores que se prepararon por este método se fijó el valor del pH en 1. Tabla II.3.

II.3.4 Catalizadores adicionales

Con el fin de establecer un medio de comparar el comportamiento de los bimetálicos, se prepararon también los siguientes catalizadores:

- un catalizador de PtAu/Al₂O₃ preparado por coimpregnación de los ácidos hexacloroplatínico y tetracloroáurico en concentraciones de 1.0% de Pt y 0.4% de Au.
- un catalizador de referencia preparado por tratamiento del monometálico de Pt bajo condiciones de recarga, es decir en medio ácido y en flujo de hidrógeno, sin adición del compuesto de oro;
- un catalizador de 0.4% de Au que se preparó por impregnación sobre la alúmina previamente clorada (cerca del 1% en peso de Cl); y además
- una muestra de alúmina clorada y sometida a los tratamientos de calcinación y reducción similares a los de los catalizadores metálicos.

II.3 .5 Cinética de las reacciones de oxidorreducción

Para la determinación de la velocidad de las reacciones redox, se tomaron muestras de la solución a diferentes intervalos de tiempo tanto para las reacciones de oxidorreducción directa como para las de recarga y se analizaron por absorción atómica para determinar la variación de la concentración del oro en solución.

A partir de las pendientes de las curvas de la variación de la concentración del oro en función del tiempo se determinaron las velocidades iniciales de las reacciones redox que se muestran en la Tabla II.4.

II. 4 Resultados

En la Tabla II.1 se resumen las condiciones de obtención de los catalizadores monometálicos de platino y en las Tablas II.2 -3 las correspondientes a los bimetálicos de platino-oro.

TABLA II.1

CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pt/Al₂O₃

CAT	Método de obtención	Compuesto precursor del Pt	%Pt
A	Impregnación con la solución orgánica	Pt(Acac) ₂	1.03
B	✓	✓	0.97
C	Impregnación con la solución acuosa	H ₂ PtCl ₆	1.01
D	✓	✓	1.00
DI	D Sinterizado a 550°C	✓	✓
DII	D Sinterizado a 575°C	✓	✓
E	Impregnación con la solución acuosa	✓	1.10
EI	E Sinterizado a 550°C	✓	✓

Los catalizadores bimetálicos que se prepararon en primer término fueron los que tuvieron como precursor el Pt(acac)₂ en los que se determinó que a pCl (ó pH) de 2.5 aumenta la extensión de la reacción de reducción o depósito del oro. Al pCl de 0.2 se tiene un 77% de rendimiento en el catalizador B1 vs. 100% para el B3 obtenido al pCl de 2.5.

Se confirmó este resultado con el catalizador de platino obtenido a partir del ácido hexacloroplatínico, el C de 57.9% de dispersión que a pCl de 0.2 solamente reduce un 31% del oro mientras que a pCl de 2.5 reduce el 95%, por lo que se fijó el pH en 2.5 para las reacciones posteriores en las que se varió el grado de dispersión del platino base.

TABLA II.2.

PRIMERA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE PtAu/Al₂O₃

Cat.	Cat. de base	Método de obtención	% de Pt*	% de Au nominal	% de Au*	%Rend. del depósito
A1	A	Oxidor. sin HCl	0.97	0.17	0.14	82.3
A2	A	Recarga sin HCl	0.98	0.17	0.14	82.3
B1	B	Oxidor. pCl=0.2	0.65	0.13	0.10	76.9
B2	B	Oxidor. pCl=1.0	0.82	0.26	0.21	80.8
B3	B	Oxidor. pCl=2.5	0.88	0.13	0.13	100
B4	B	Recarga pCl=2.5	0.88	0.13	0.12	92.3
C1	C	Oxidor. pCl=0.2	0.80	0.19	0.06	31.6
C2	C	Oxidor. pCl=1.0	0.80	0.57	0.45	78.9
C3	C	Oxidor. pCl=2.5	0.85	0.57	0.54	94.7
D1	D	Oxidor. pCl=2.5	0.85	0.23	0.21	91.3
D2	D	Recarga pCl=2.5	0.86	0.23	0.22	95.6
DI1	DI	Oxidor. pCl=2.5	1.02	0.12	0.11	91.7
DI2	DI	Recarga pCl=2.5	0.95	0.12	0.11	91.7
DII1	DII	Oxidor. pCl=2.5	0.96	0.06	0.06	100
DII2	DII	Recarga pCl=2.5	0.98	0.06	0.05	83.3
COI	---	Coimpregnacion	1.09	0.40	0.32	---

*Determinada por absorción atómica.

En la Tabla II.3 el catalizador bimetalico D3 preparado sobre el monometalico D de 64% de dispersión, contiene una cantidad de oro que equivale aproximadamente a la sexta parte de los átomos superficiales de platino. Teóricamente, debe presentar una gran variedad de sitios

y el interés que representa consiste en explorar si el oro llega a ocupar sitios específicos en la superficie del platino.

Los bimetálicos designados como EI1, EI2, EI3 y EI4 obtenidos por recarga, corresponden al depósito de oro equivalente a media monocapa de hidrógeno, una monocapa, dos monocapas y cuatro monocapas respectivamente. El catalizador denominado EI5 preparado por óxidorreducción directa es equivalente al EI3 (2 monocapas) en cuanto al contenido nominal de oro.

Por lo que respecta a los bimetálicos DI3 y DI4 son semejantes a los EI1 y EI4 en el contenido de oro y además fueron preparados sobre el catalizador DI sinterizado de manera similar que el EI pero de una muestra diferente del monometálico.

TABLA II.3

SEGUNDA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE PtAu/Al₂O₃

Catalizador	Cat. de base	Método de obtencion	%Pt	%Au*
D3	D	Oxidor. pH = 1.0	0.80	0.11
DI3	DI	Recarga pH = 1.0	0.85	0.04
DI4	DI	Recarga pH = 1.0	0.75	0.38
EI1	EI	Recarga pH = 1.0	0.88	0.02
EI2	EI	Recarga pH = 1.0	0.88	0.10
EI3	EI	Recarga pH = 1.0	0.84	0.18
EI4	EI	Recarga pH = 1.0	0.69	0.35
EI5	EI	Oxidor. pH = 1.0	0.86	0.20

*Estimada por fluorescencia de rayos-X.

En la Figura II.2 se presenta una de las curvas de la variación de la concentración de oro en solución en función del tiempo obtenidas para catalizadores de oxidorreducción directa. En la Tabla II.4 se presentan los valores de las velocidades de reacción que se determinaron a partir de las curvas. La velocidad del depósito por recarga es 100 veces mayor a la velocidad que se determinó en la oxidorreducción directa. Este resultado coincide con el reportado para el sistema de Pt-Au soportado en sílice (6). Es de suponerse que la oxidación del platino superficial de las partículas soportadas implique una respuesta más lenta ya que requiere la salida o el reacomodo del platino en el mismo soporte ya que no se debe olvidar que existen especies oxigenadas que pueden interaccionar con el platino.

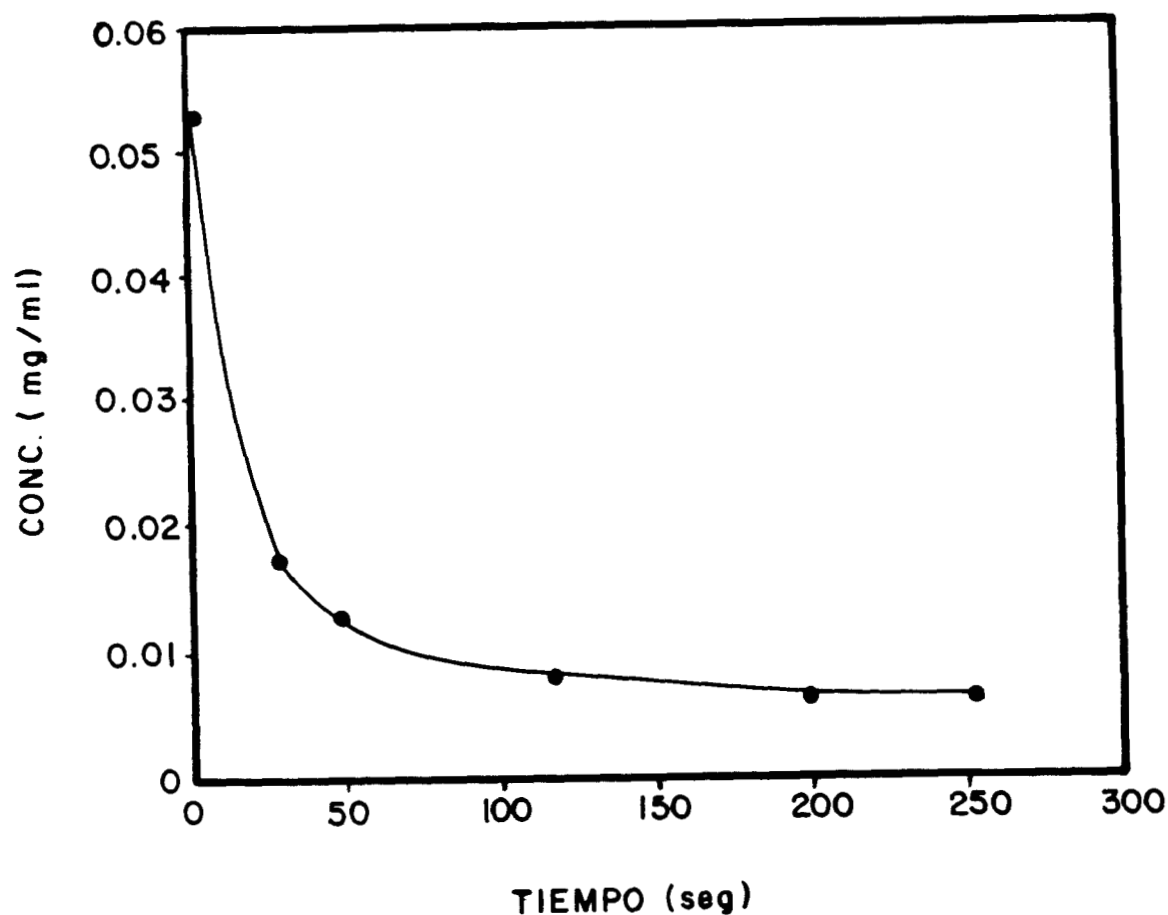


Figura II.2 Variación de la concentración del oro en función del tiempo en las reacciones de oxidorreducción directa.

Tabla II.4

Velocidades de reducción del AuCl_4^- (átomos de Au reducidos por segundo y por m^2 de Pt).

Técnica de reducción	velocidad
Recarga: $3\text{PtH} + \text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{Pt}_3\text{Au} + 3\text{H}^- + 4\text{Cl}^-$	10^{19}
Oxidorreducción directa : $3\text{Pt} + 2 \text{AuCl}_4^- + 4\text{Cl}^- \rightarrow 3\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Au}$	10^{17}

La gran diferencia en las velocidades iniciales de los dos procesos hacen suponer que durante la preparación de los catalizadores bimetálicos, a bajos contenidos de oro, éste se reduce por el hidrógeno preadsorbido mientras que en presencia de un gran exceso de oro, éste puede depositarse por oxidación del platino en forma consecutiva a la recarga.

II. 5 Discusión

Como puede apreciarse en las Tablas II 2 y II.3, en general la concentración de oro determinada analíticamente es menor a la nominal. Sin embargo no se observa una correlación muy clara del rendimiento de la reducción del oro con la variación del pCl de 0.2 a 2.5. en la primera serie. Cabe señalar que la discrepancia con el valor teórico (nominal) es más pronunciada para el caso de los valores de pCl más bajos es decir, para altas concentraciones de cloruros, lo cual sugiere la existencia de un límite a la concentración de oro que puede depositarse bajo estas condiciones.

Por lo que respecta a la concentración del platino tampoco se tiene una correlación simple en la disminución de la concentración en los catalizadores en función del pCl (o pH). Parece jugar un papel el grado de dispersión del catalizador de base ya que los bimetálicos obtenidos a partir de los monometálicos con las mayores dispersiones (los catalizadores C y D) tienen menor contenido de Pt en los bimetálicos.

Adicionalmente a la interacción del Pt con el compuesto de oro, que implica la oxidación del primero, se tienen antecedentes (4) de que los catalizadores altamente dispersos pueden presentar átomos de Pt que pueden ser atacados fácilmente en medio fuertemente ácido.

El hecho de que parte del platino superficial sea oxidado y pase a la solución dejando una superficie erosionada, crea la posibilidad de una interdifusión entre Pt y el Au, que puede dar lugar a la formación de una aleación al interior de las partículas metálicas bajo las condiciones de la reacción redox. Esta configuración no obstante, puede cambiar con el tratamiento térmico adicional al que se someten los catalizadores. Mayor información sobre este punto se discute en el Capítulo VII.

Por otra parte, los catalizadores de base de media y baja dispersión resultan en bimetálicos que tienen contenidos de Pt mas cercanos al 1%. Entre éstos se nota que los bimetálicos obtenidos de monometálicos a partir del $\text{Pt}(\text{acac})_2$ suelen presentar bajos contenidos de Pt a excepción de los que se obtuvieron sin adición de HCl. Es probable que la presencia de cloruro en el soporte implique también un medio de retener el platino y que la ausencia del mismo en los catalizadores obtenidos con el precursor orgánico sea la razón de la mayor pérdida del platino en los bimetálicos.

Se debe tener presente que la cantidad de oro a depositar que equivale a una monocapa de hidrógeno es menor para los catalizadores de baja dispersión que presentan, naturalmente un menor número de átomos de Pt superficial.

II.6 Conclusiones

- La reducción del oro por hidrógeno adsorbido (recarga) es más rápida que la reducción directa del oro por el platino. Esta última debe involucrar la salida de especies de platino superficial.

- A mayor concentración de cloruros es menor el rendimiento del depósito de Au ya que los cloruros pueden estabilizar el oro en solución.
- En presencia de un gran exceso de oro, ya sea en la recarga o en la oxidorreducción directa, sobre la cantidad que puede ser reducida sobre la superficie del platino, se incrementa la pérdida del platino en la solución.
- Los catalizadores monometálicos de alta dispersión pierden platino en mayor grado al reaccionar en medio ácido con el compuesto del oro.
- La disminución de la concentración del platino es más pronunciada en los bimetálicos obtenidos a partir del compuesto orgánico aunque su dispersión sea relativamente baja.

Bibliografía

- (1) J.C. Menezo, M.F. Denanot, S. Peyrovi and J. Barbier, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 353.
- (2) R. N. Goldberg and L. G. Hepler, *Chem. Rev.* No.2, V.68 (1968) 229.
- (3) A. Rojas-Hernández, M.T.Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González, *J. Electrochem. Soc.* No.2, V. 138 (1991), 365.
- (4) H.C. Yao, M. Sieg and H.K. Plummer Jr., *J. Catal.*, 59 (1979) 365.
- (5) V. Bertin, P. Bosch, G. Del Angel, R.Gómez, J.Barbier, P.Marecot, *J. Chim. Phys.*, 92, (1995) 120.
- (6) J. Barbier, P. Marecot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B.Didillon, J.M. Domínguez, I. Shifter and G. Espinosa. *Appl. Catal.*, A General 116 (1994) 170.
- (7) A. Fakché, Tesis de Doctorado, Universidad de Poitiers, 1991.

III.1 Determinación de la superficie activa por quimisorción

Los contenidos metálicos totales de los catalizadores que se prepararon en el presente trabajo están comprendidos en el intervalo de 1-1.5% en peso que es relativamente bajo y además, en alúmina se logran buenas dispersiones por impregnación de los precursores en forma de ácidos (el hexacloroplatínico, y tetracloroáurico) por lo que las partículas o agregados bimetálicos se esperan que sean del orden de 20 - 50 Å.

La adsorción química o quimisorción selectiva de gases es la base de los métodos más empleados para determinar el área activa de catalizadores metálicos y que tiene aplicación aún en los casos de partículas demasiado pequeñas, del orden de los 20Å, para las que se llega al límite de detección en las técnicas alternativas que son la microscopía electrónica y la difracción de rayos-X.

En este trabajo se llevó a cabo la quimisorción del hidrógeno, que es más comúnmente empleada en el caso del platino, y se determinó en primer lugar por el método volumétrico. Se obtuvieron las isothermas de adsorción para el hidrógeno adsorbido total (reversible e irreversible) y del hidrógeno fisisorbido (reversible). A partir de la diferencia entre estas curvas se calcula la cantidad de hidrógeno quimisorbido (irreversible). A este método se le conoce como de la doble isoterma (1). Asimismo en algunos catalizadores (A, B) se obtuvieron las isothermas de la adsorción de oxígeno alternadas con las del hidrógeno, procedimiento conocido como titulación (2), el cual condujo básicamente a los mismos resultados que el método anterior por lo cual se decidió emplear, para el resto de las muestras el método de la doble isoterma.

Alternativamente se efectuó la desorción de hidrógeno a temperatura programada (TPD), para determinar la cantidad de hidrógeno adsorbido, a través de la integración de los picos de

desorción (3). Los perfiles además dan información acerca de los cambios en la temperatura a la que ocurren los máximos de los picos de desorción y que reflejan las variaciones en la energía de adsorción sobre diferentes sitios de la superficie del platino.

III.2 Métodos Físicos

Actualmente la microscopía electrónica es una de las herramientas más poderosas y versátiles con las que se cuenta para la caracterización de materiales. Puede proporcionar información acerca de la estructura, textura, composición química, cristalinidad, orientación, etc. En el campo de catalizadores soportados se emplea comúnmente para definir la distribución de tamaños de partículas metálicas.

En el trabajo desarrollado en esta tesis se tomaron micrografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM) a los catalizadores monometálicos para la determinación de los tamaños de partícula metálica; y, para definir la ubicación del oro en los catalizadores bimetálicos, se empleó microscopía electrónica de alta resolución (HREM) a muestras representativas. Por alta resolución se puede diferenciar más fácilmente el soporte de la parte metálica, por lo que la preparación de las muestras fue diferente a las de transmisión normal. En la sección experimental se dan más detalles sobre este punto.

III.3 Experimental

III.3.1 Método volumétrico

La determinación volumétrica del hidrógeno quimisorbido se llevó a cabo en un equipo de acero inoxidable armado en el laboratorio. El procedimiento consistió en lo siguiente:

- a) reactivar el catalizador en atmósfera de hidrógeno a 500°C durante una hora;
- b) purgar a esa misma temperatura durante 2 horas hasta un vacío de 10^{-5} torr;

- c) enfriar a temperatura ambiente manteniendo el vacío
- d) pasar pulsos de hidrógeno de ≈ 10 torr a intervalos regulares.
- e) después de hacer nuevamente vacío para evacuar el hidrógeno fisisorbido durante unos 30 minutos, se pasan otra vez los pulsos de hidrógeno y se determinan las isothermas.

En la Figura III.1 se presenta el aspecto típico de tales curvas. Por extrapolación de la parte recta de las isothermas, se determinó la cantidad de gas adsorbido en cada caso y de la diferencia entre la cantidad de gas total y la cantidad fisisorbida se puede obtener el número de moles de gas quimisorbido.

III.3.1.1 Cálculos

Con los datos de las curvas de adsorción, se calculo la cantidad de gas quimisorbido Q en moles de hidrógeno por gramo de catalizador (mol/gcat). La dispersión, área metálica y tamaño de cristal se calcularon por aplicación de las siguientes fórmulas:

$$\%D = ((n \times Q \times M_p)/t) \times 100$$

n es el factor estequiométrico, para H/Pt es de 1.

t es la masa de platino por gramo de catalizador

M_p masa atómica del platino

El área metálica S es igual al producto del número de átomos superficiales por gramo de catalizador, por el área de un sitio de adsorción (σ), que en el platino es de $8.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2$:

$$S = (\text{no. de atom}) \times \sigma$$

$$S = ((\%D \times N \times t) / (M_p \times 10^4)) \times (8.9 \times 10^{-20})$$

Por consideraciones geométricas se llega a la expresión siguiente que relaciona el grado de dispersión con el tamaño de cristal ϕ para partículas esféricas:

$$\phi = (6 \times 100 \times Mp) / (\rho \times (\%D) \times \sigma \times N)$$

ρ es la densidad del metal, para el platino es de $21.45 \times 10^6 \text{ g/m}^3$

N el número de Avogadro

Para cada metal se puede definir una constante $K = (6 \times 100 \times Mp) / (\rho \times \sigma \times N)$, en el caso del platino esta constante es igual a $1016 \times 10^{-10} \text{ m}$. La expresión para ϕ queda finalmente:

$$\phi = K / \%D$$

Por aplicación de dicha fórmula se obtuvieron los valores de ϕ que se muestran en la Tabla III.1.

III.3.2 Desorción a temperatura programada TPD

Se obtuvieron los perfiles de desorción de hidrógeno de los catalizadores bimetalicos y la estimación de sus accesibilidades por TPD de hidrógeno en un equipo AMI 3. Se admite que el oro no adsorbe hidrógeno. La técnica consiste en :

- a) depurar la superficie del catalizador mediante un flujo continuo de gas de arrastre (argón) y a temperatura elevada, en este caso 500°C durante una hora
- b) después del pretratamiento, se enfría a temperatura ambiente y se hace pasar una corriente que contiene el hidrógeno diluido en el gas de arrastre
- c) posteriormente, se purga nuevamente con el gas de arrastre para eliminar el hidrógeno débilmente adsorbido (fisisorbido); y finalmente
- d) se calienta con un programa de temperatura hasta 500°C a razón de $10^\circ/\text{min}$. Se obtiene un perfil de desorción que da información tanto de la cantidad de gas como de la temperatura a la cual se efectúa la desorción.

En condiciones ideales (tiempos de adsorción y purga de hidrógeno fisisorbido suficientes para alcanzar el equilibrio), este método debe dar el mismo resultado del grado de dispersión o accesibilidad que los métodos volumétrico o gravimétrico.

III.3.2.1 Cálculos

Para la determinación cuantitativa del grado de dispersión por TPD se emplea la fórmula:

$$U = (a \times c) / (m \times f)$$

U moles de gas desorbido por gramo de muestra

a área bajo la curva de desorción

m peso de la muestra

f volumen a condiciones normales de presión y temperatura.

c factor de calibración de volumen vs. unidades de área; se calcula por:

$$c = (\text{vol. del loop}) (\% \text{gas analítico}/100) / (\text{área promedio de calibración})$$

$$f = V/n = R T/P = 0.082 \text{ latm/Kmol} \times (273+ 30)\text{K}/(585/760)\text{atm} = 32.295\mu\text{l}/\mu\text{mol}$$

y finalmente, la dispersión D se calcula por:

$$D = (M_p \times U) / (\beta \times m)$$

β es el factor estequiométrico.

III.3.3 Determinación de tamaños de partícula

Se efectuó la determinación del tamaño promedio de las partículas en los catalizadores monometálicos de platino soportados en alúmina a partir de sus micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión en un equipo JEOL 100 CXII.

La preparación de las muestras se llevó a cabo por el método de réplica extractiva en el cual una pequeña muestra del catalizador se recubre con una película de grafito y el soporte, en este caso la alúmina se disuelve en una solución diluida de HF dejando únicamente las partículas de Pt, las cuales en principio, quedan sobre el grafito que después se coloca en las rejillas. La distribución de tamaños se realiza por conteo de las partículas que aparecen en las micrografías. Para calcular el diámetro medio d_i (4), se utilizó la siguiente ecuación:

$$d_i = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

III.3.4 Preparación de muestras para microscopía de alta resolución.

Para la observación en el microscopio de alta resolución, se utilizaron rejillas de cobre recubiertas por una película de carbón evaporado y otra de plástico (colodión). En esta última película se hacen pequeños orificios (de 200 a 400 mallas aproximadamente) por aplicación de agua o glicerina durante la etapa de secado. Previamente las muestras de catalizador se muelen finamente con un mortero y se dispersan en alcohol isopropílico con ayuda de una cuba de ultrasonido. Las muestras dispersadas se depositan por goteo en las rejillas preparadas y se secan mediante una lámpara de infrarrojo. Las rejillas preparadas se pueden utilizar para su análisis por microscopía de transmisión o de alta resolución. El aparato empleado fue un JEOL 4000EX equipado con una pieza polar con coeficiente de aberración esférica $C_s = 1\text{mm}$.

III. 4 Resultados y discusión

III.4.1 Quimisorción de hidrógeno

En la Figura III.1 se presenta el aspecto típico de las isotermas de adsorción del hidrógeno obtenidas por el método volumétrico y en la Tabla III.1 se encuentran tabulados los resultados de la dispersión y área metálica de los catalizadores monometálicos estimados a partir de estas

curvas. En forma análoga en la Tabla III.2 se muestran los resultados de accesibilidad obtenidos para los catalizadores bimetalicos junto con los valores del %atmAu y %atmPt con el fin de ubicar su posición en el diagrama de fases del sistema Pt-Au.

Por sus composiciones se tiene que todos los catalizadores bimetalicos corresponden a la región del gap de miscibilidad que se muestra en el diagrama de la Figura I.1. Sin embargo, este hecho no implica que sea imposible la formación de sistemas bimetalicos, además de que el método de preparación por reacciones redox se diseñó con la intención de hacer interaccionar ambos metales en la superficie de las partículas de platino.

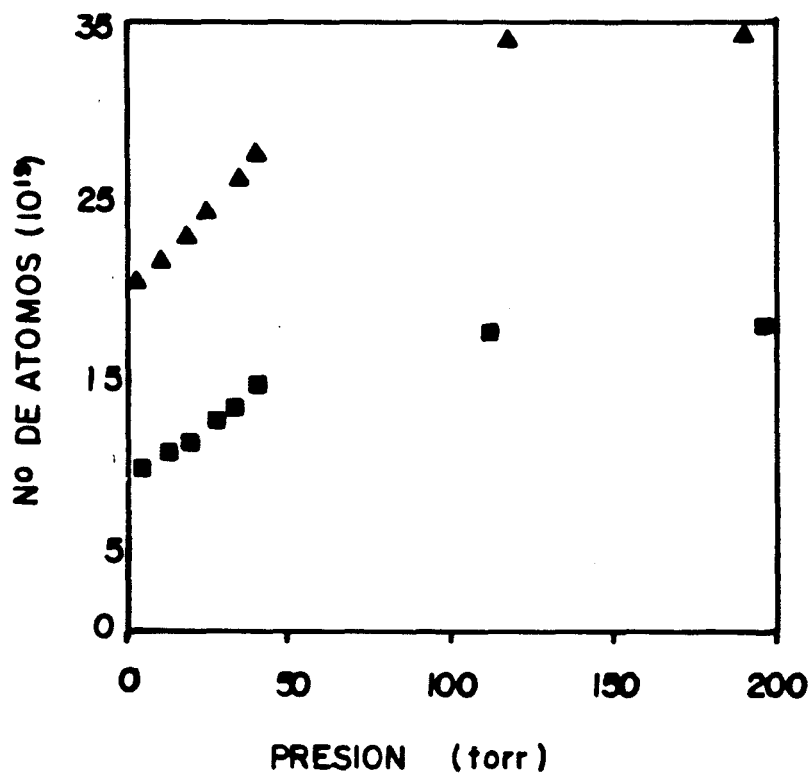


Figura III.1 Isotermas de adsorción de hidrógeno del catalizador monometálico B determinada por el método volumétrico. ▲ isoterma de adsorción total ■ isoterma que representa la adsorción reversible.

TABLA III.1
CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pt/Al₂O₃

CATALIZADOR	% DISPERSIÓN	AREA METÁLICA (m ² /gcat.)	Φ (Å)
A	42.5	1.203	23.9
B	37.7	1.005	26.9
C	57.9	1.591	17.5
D	64.4	1.769	15.8
DI	32.7	0.898	31.1
DII	12.1	0.332	84.0
E	55.8	1.533	18.2
EI	43.7	1.200	23.3

En la Figura III.2. se muestran los picos de desorción correspondientes a los catalizadores monometálicos de platino, el denominado E (Tabla II.1) y a los derivados a partir de este: el EI (sinterizado por calcinación en una mezcla de 1%O₂/99%N₂ a 550°C durante 3 horas). y el catalizador de referencia que es el EI tratado con flujo de H₂ en medio acuoso a pH = 1.0.

Claramente se nota la disminución del pico de desorción que refleja las sinterizaciones sucesivas que experimenta el catalizador monometálico, originalmente de 55.8% de dispersión, tanto en el tratamiento térmico que lo lleva a 43.7%, como bajo condiciones de la reducción por hidrógeno adsorbido que disminuye su dispersión a 34.4%.

Este efecto que ya ha sido reportado (5), se confirma en el presente trabajo y justifica la selección del catalizador de mediana dispersión como base para la obtención de los bimetalicos con los mayores contenidos de oro, ya que como se mencionó en el Capítulo II, los monometálicos altamente dispersos pierden gran cantidad de platino en la reacción redox con un exceso de oro en presencia de cloruros; y, en el otro extremo, los monometálicos de baja dispersión experimentarían un bloqueo tal de su superficie por el depósito de una gran cantidad de oro que no presentarían actividad alguna en las reacciones prueba.

TABLA III.2
ACCESIBILIDAD DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DETERMINADA POR
QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO.

Catalizador	%atm Au	%atm Pt	%atm Au / %atm Pt	%Accesibilidad
A1	12.56	87.44	0.144	41.1
A2	12.45	87.55	0.142	40.1
B3	12.82	87.18	0.147	39.5
B4	11.95	88.05	0.136	34.7
C1	6.95	93.05	0.075	56.6
C2	35.89	64.11	0.560	38.0
D1	19.74	80.26	0.246	49.6
D2	20.29	79.71	0.254	39.3
DI1	10.44	89.56	0.116	20
DI2	11.12	88.88	0.125	17
DII1	5.86	94.14	0.062	5.9
DII2	4.83	95.17	0.051	7.5
EI1	2.20	97.79	0.022	17.1
EI2	10.13	89.87	0.113	14.9
EI3	17.53	82.47	0.212	2.9
EI4	33.47	66.53	0.503	6.5
COI*	22.61	77.39	0.292	15.6

*Catalizador obtenido por coimpregnación

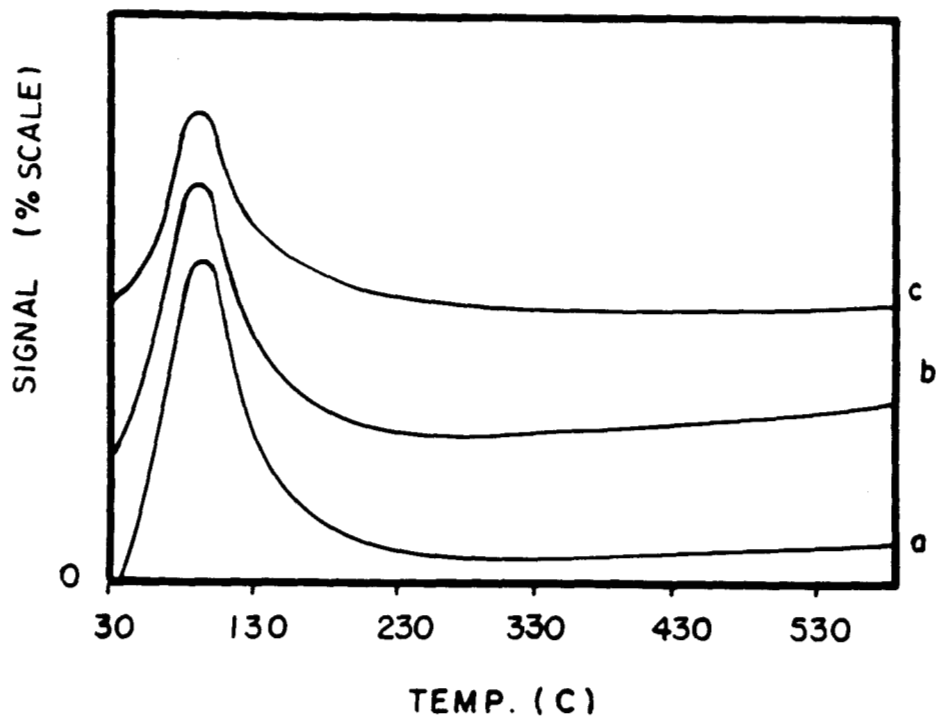


Figura III.2 Perfiles de desorción de los catalizadores monometálicos de Pt/Al₂O₃ a) catalizador E, b) catalizador EI que procede de la sinterización del catalizador E, c) catalizador de referencia que es el EI sometido a las condiciones de la recarga.

En la Figura III. 3 se muestran los perfiles de TPD de los catalizadores bimetalicos B3 y B4 obtenidos sobre el mismo catalizador de base B (preparado a partir del Pt(Acac)₂ y de dispersión de 37.7%), por oxidorreducción directa y recarga respectivamente y con prácticamente la misma cantidad de oro de 0.13% en peso.

A partir de estos gráficos puede inferirse que por ambos métodos redox de preparación de los bimetalicos se obtiene básicamente el mismo tipo de respuesta en cuanto a la desorción del H₂; y además, de la comparación de estos perfiles con los de los catalizadores de la Figura III.2.,

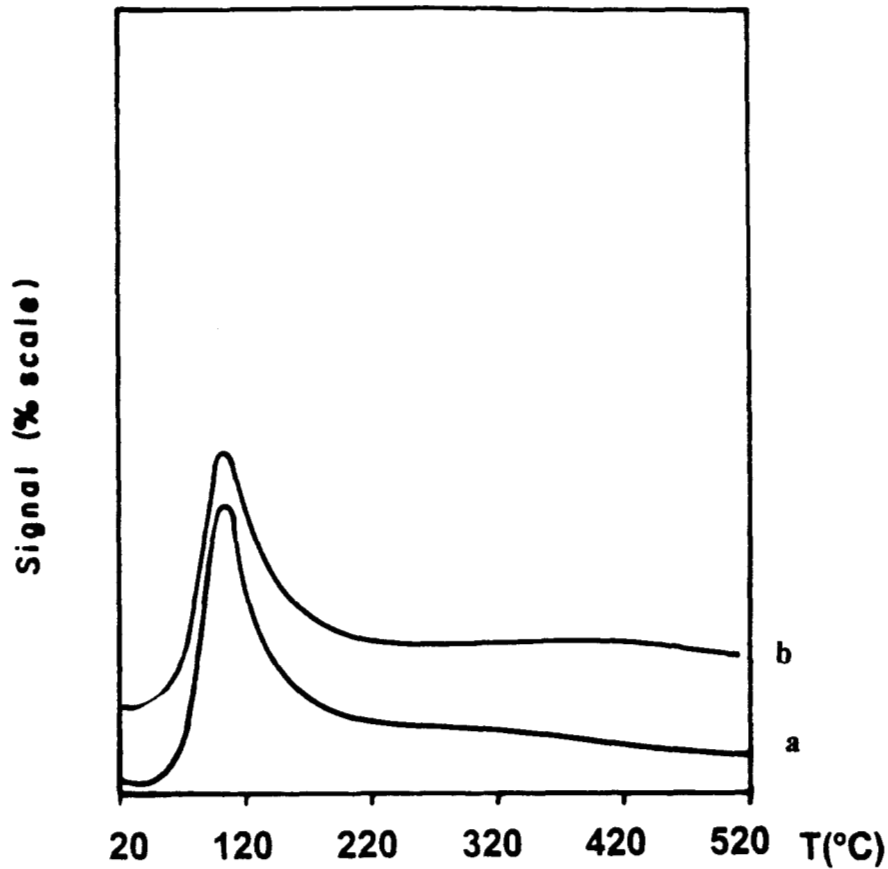


Figura III.3. Perfiles de TPD de hidrógeno para los catalizadores B3 y B4 que fueron obtenidos por óxidorreducción directa y recarga respectivamente sobre el catalizador B, a) catalizador B3 b) catalizador B4

se observa que tampoco existen diferencias notables en cuanto a la temperatura de los máximos de desorción con los correspondientes a los monometálicos que fueron obtenidos a partir del $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

En la Figura III.4 se comparan los perfiles de TPD de hidrógeno del catalizador D cuya dispersión es de 64.4%, y el del catalizador bimetálico respectivo D2, obtenido por recarga. En esta figura se aprecia en el pico del catalizador monometálico un ensanchamiento de su base y en el perfil del bimetálico puede observarse un hombro que se extiende más allá de los 200°C.

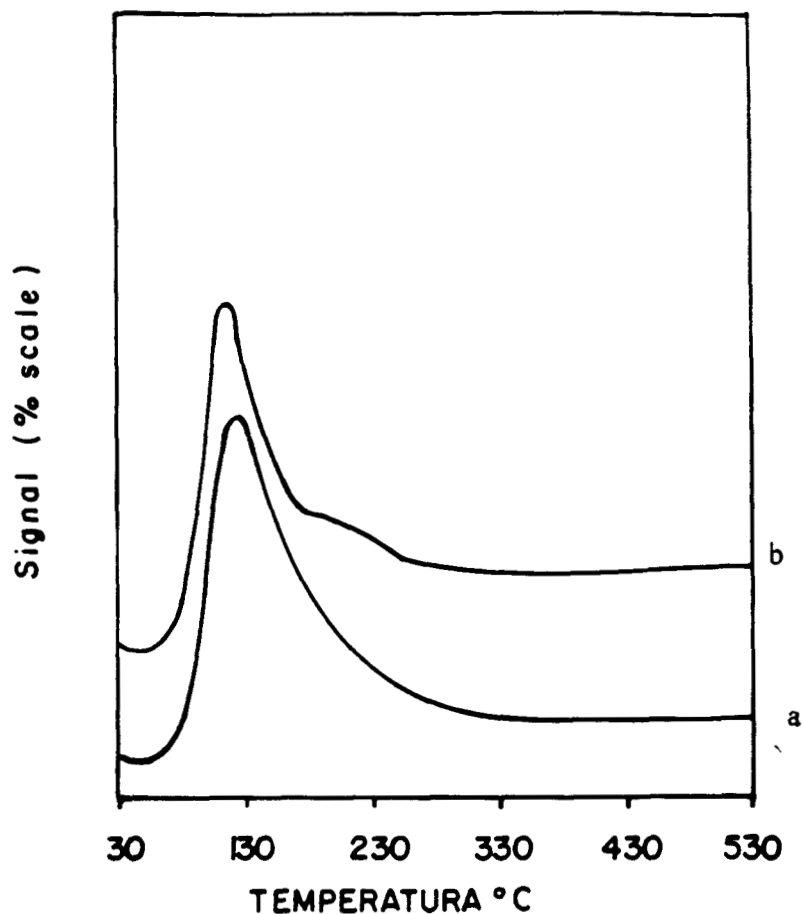


Figura III.4 Perfiles de desorción de los catalizadores a) D cuya dispersión fue de 64.4% determinada por volumetría, b) D2 bimetalico obtenido por recarga a partir del D con 0.22% en peso de Au

Un efecto similar es el que se observa en el perfil del catalizador C2, mostrado en la Figura III.5, cuya concentración de oro es de 0.45% en peso y de platino de 0.80%. Este catalizador fue preparado por oxidorreducción sobre el monometálico C de 57.9% de dispersión. En la curva del catalizador C2 se aprecian dos picos achatados, uno con máximo en los 220°C que en la figura precedente se puede observar para el catalizador D2, y otro mas alrededor de 330°C aunque mucho más pequeño.

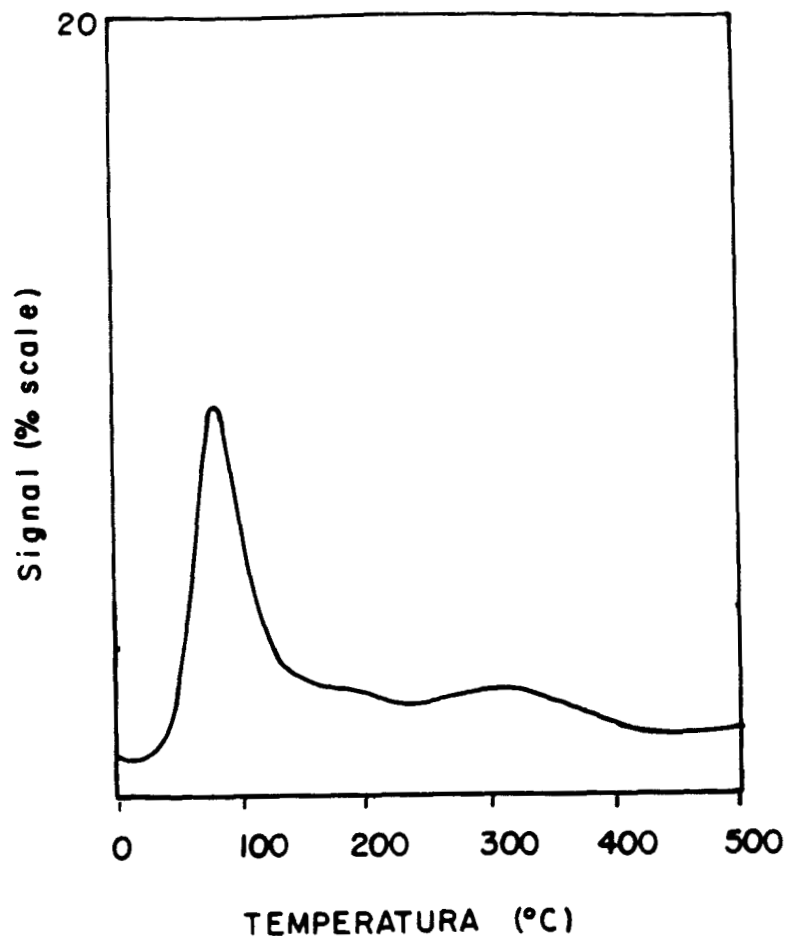


Figura III.5 Perfil de TPD del catalizador bimetalico C2 con 0.45% de Au obtenido por oxidorreduccion directa sobre el catalizador C de 57.9% de dispersion,

Es de suponerse que estos catalizadores que proceden de monometalicos de dispersiones relativamente altas presenten un mayor grado de heterogeneidad en su superficie que se refleja en el ensanchamiento del pico principal de desorción y, que en los bimetalicos por la presencia del oro se multiplique aún más la diversidad de sitios superficiales que puede originar el desplazamiento de la magnitud de la fuerza de adsorción. Que esto se dé en el sentido de una mayor fuerza de adsorción del hidrógeno, sugiere la posible formación de especies nuevas de platino, asumiendo que el oro *per se* no adsorbe hidrógeno, o bien que por un efecto de spillover el oro adsorba un poco de hidrógeno.

En el otro extremo, para comparar el comportamiento de catalizadores con los contenidos mas bajos de oro se muestran en la Figura III.6 los perfiles de desorción de los catalizadores C1 con 0.06% de Au preparado a partir del C y el DIII también con 0.06% de Au obtenido a

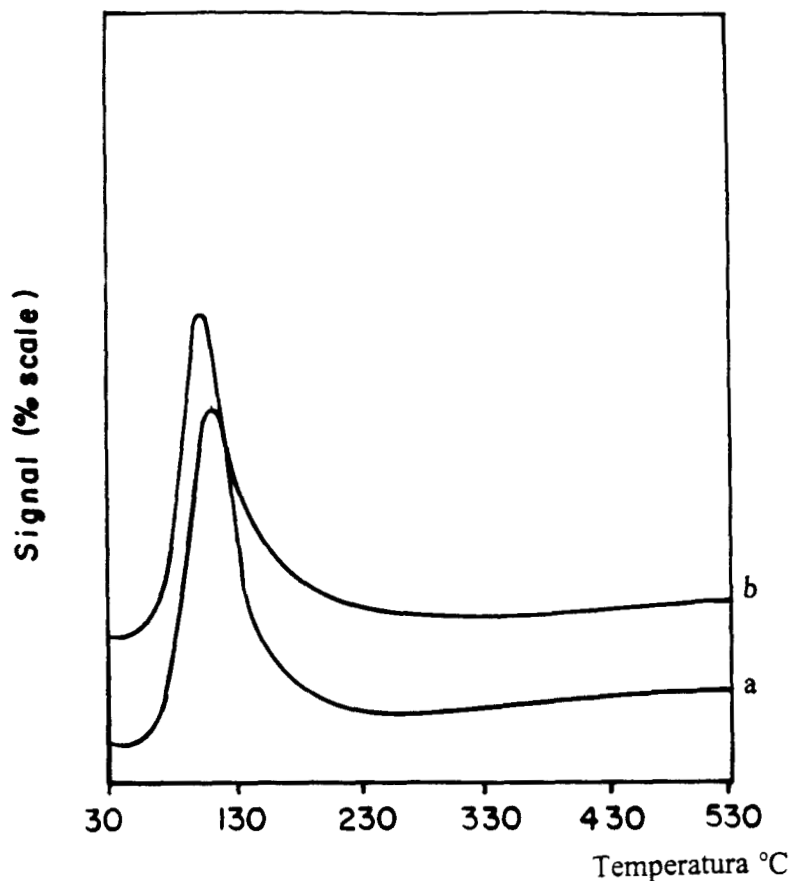


Figura III. 6 Perfiles de desorción de los catalizadores bimetalicos: a) C1 con 0.06% de Au obtenido por oxidorreducción directa sobre el catalizador C de 57.9% de dispersión, b) catalizador DIII con 0.06 % de Au obtenido por oxidorreducción directa sobre el catalizador DII de 12.1% de dispersión

partir del DII que fue sometido previamente a un tratamiento de sinterización y cuya dispersión determinada por volumetría fue de 12.1%.

Ambos picos son simétricos y relativamente angostos, pero el correspondiente al catalizador bimetalico obtenido a partir del catalizador C presenta el máximo a la temperatura de 94°C a diferencia del catalizador DIII cuyo máximo se ubica en los 84° C. Este ligero desplazamiento en el sentido de una menor fuerza de adsorción sugiere un tipo diferente de interacción entre el platino y el oro en las partículas relativamente grandes. Sin embargo, la concentración del oro es relativamente baja, igual en ambos catalizadores pero equivale a una monocapa de hidrógeno adsorbido en el caso del monometalico de menor dispersión y aproximadamente a un tercio de monocapa para el de mayor dispersión.

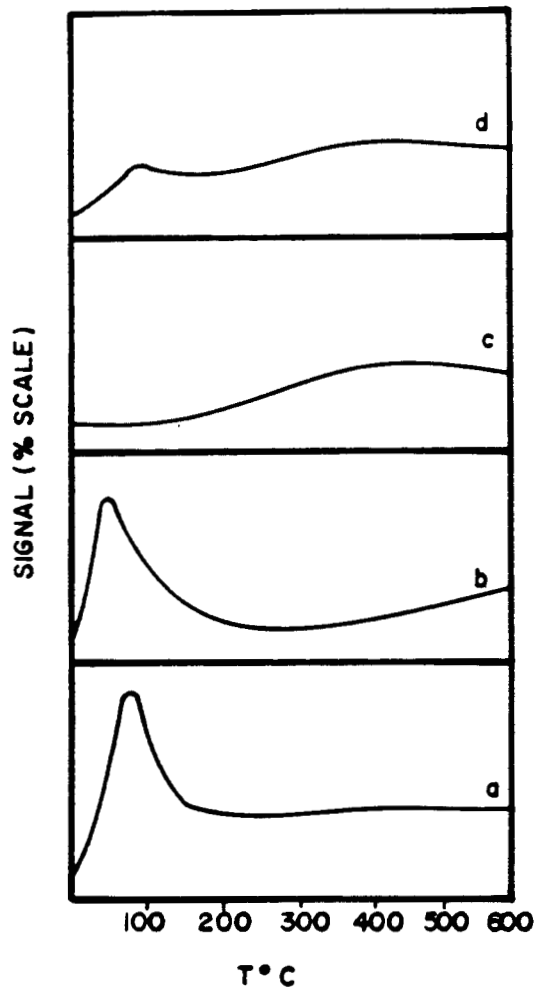


Figura III.7 Perfiles de desorción de los bimetalicos obtenidos a partir del catalizador EI de 43.7% de dispersión a) catalizador EI1 con 0.02% de Au, b) EI2 de 0.10 % de Au, c) EI3 de 0.18 % de Au y d) EI4 de 0.35% de Au

El bloqueo de la superficie del platino es evidente en la tendencia observada en los perfiles de TPD de los bimetalicos de la subserie EI1- EI4 mostrados en la Figura III.7. La disminución del pico de desorción de hidrógeno correspondiente al platino que aparece alrededor de los 90°C puede interpretarse como la disminución de la cantidad de especies superficiales de Pt que ocurre por la mayor cantidad de Au depositada.

El catalizador EI4 es el que contiene la mayor cantidad de oro en esta serie, 0.35% en peso y si se compara el perfil de este catalizador con el correspondiente al EI3 con 0.18% de oro, se observa que a diferencia de éste último, el EI4 presenta un pico muy achatado a la temperatura cercana a 90°C, además de una meseta a temperaturas mas altas en el sentido de la adsorción más fuerte por el hidrógeno.

Si se forman nuevas especies similares a las que aparecen en los catalizadores de mayor dispersión, bajo las condiciones de un gran exceso de oro, puede reflejar un rearrreglo o redispersión que sufre el platino, el cual como se recordará se oxida al grado de pasar al medio de la reacción redox.

III. 4. 2 Microscopía electrónica

En las Figuras III.8 - 10 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores de platino de diferentes grados de dispersión. Básicamente, se considera que las muestras son bastante homogéneas en cuanto a distribución de tamaños de partícula. Todas las imágenes corresponden a una amplificación total de 400 KX.

En las micrografías correspondientes a los catalizadores DI y DII (Figuras III.9 y III.10) que se obtuvieron por sinterización a partir del catalizador D de 64.4% se observan agrupaciones de partículas que obviamente preceden a la formación de partículas de mayor tamaño.

En la Tabla III.3 se presentan los resultados de la distribución de tamaños de partículas obtenidos por conteo a partir de 4 campos de observación para cada muestra. Por este método se encuentran resultados diferentes en dispersión con los obtenidos a partir de las determinaciones de quimisorción, Tabla III.1. Por microscopía electrónica se obtienen dispersiones que suelen ser menores a las de quimisorción por el hecho de que las partículas mas pequeñas pueden escapar al límite de detección o perderse por el método de preparación de réplica extractiva de las muestras.

TABLA III.3
**DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS CATALIZADORES
 MONOMETÁLICOS**

Catalizador	20Å	40Å	60Å	80Å	>80Å	<i>d_i</i> (Å)	%Disp.
B	96	3.3	0.3	0.0	0.1	26.33	38.6
C	98.3	1.7	0.0	0.0	0.0	21.29	47.7
D	99.8	0.2	0.0	0.0	0.0	20.16	50.4
DI	81.4	10.3	6.7	1.0	0.5	44.55	22.8
DII	72.6	10.7	10.7	4.9	1.2	56.9	17.8



—
125Å

Figura III.8 Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión a 400KX del catalizador monometálico D (cuya dispersión es de 64.4% determinada por quimisorción).



—
125Å

Figura III.9 Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión a 400KX del catalizador DI obtenido a partir de la sinterización del catalizador D a 550°C durante 3 horas



—
125Å

Figura III.10 Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión a 400KX del catalizador DII que fue obtenido por sinterización del D a 575°C por 10 horas.

III.4. 3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución

En las Figuras III.11-13 se muestran las imágenes típicas de partículas de catalizadores bimetalicos obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución. Los catalizadores bimetalicos corresponden a la primera serie y se seleccionaron en función del grado de dispersión del catalizador de base, es decir se tomó el D1 preparado por oxidorreducción sobre el catalizador D de 64.4%; el DI2 preparado por recarga sobre el catalizador DI de 32.7% ; y el catalizador DII2 preparado por recarga a partir del monometálico DII de 12.1% de dispersión.

En la imagen de la Figura III.11 del catalizador D1, se observan partículas mayores a los 100Å además, de una distribución más o menos homogénea de partículas de dimensiones mucho menores. Un examen más cuidadoso revela que las partículas mayores de 100Å corresponden al oro ya que las partículas de este metal pueden desarrollar una estructura múltiplemente gemelada (6). Para las partículas más pequeñas de esta foto la determinación de los espaciamentos interplanares requiere de procesamiento de imagen.

En la Figura III.12 se pueden apreciar partículas intersectadas del catalizador DI2 que corresponden quizás al proceso de sinterización al que se sometió este catalizador. En esta imagen no aparecen las macropartículas que se identificaron como oro en la figura precedente. Las distancias interplanares determinadas a partir de las fotos, fueron de 0.13 nm que pueden atribuirse a los planos del platino (220) de 0.1387nm (7). Uno de los factores que se deben considerar en la interpretación de los espaciamentos de red es la posibilidad de variación en los parámetros de red de las partículas con diámetros de 2nm o menores (9). En el caso del platino, se ha reportado que la estructura cristalina se conserva aún en partículas muy pequeñas sin cambios en los espaciamentos de red. En contraste otros autores (10) reportan una disminución en el parámetro de red proporcional al recíproco del tamaño de la partícula y se atribuye a efectos de esfuerzos generados en las interfaces. Para dimensiones por debajo de los nanómetros las partículas metálicas con estructura fcc tienden a adoptar configuraciones más estables que dan como resultado otras simetrías.

En virtud de esta complicación la identificación de la composición y fase de las partículas bimetálicas por medio de la determinación de espaciamientos de red en partículas más pequeñas que 2 nm por HREM no puede ser considerada confiable.

En el caso del platino-oro, un problema adicional más importante es el hecho de la similitud de los espaciamientos interplanares entre los planos Pt(111) y Pt (200) del platino y los correspondientes a la aleación de simetría tetragonal Au₃Pt (8).

Finalmente, en la Figura III.13 se muestran las partículas metálicas sobre cristales del soporte de simetría hexagonal que no aparecen en las micrografías anteriores y que significa que la alúmina sufrió una modificación de su estructura por efecto del tratamiento que se llevó a cabo a 575°C durante 10 horas al catalizador DII2. Este catalizador contiene solamente 0.05% en peso de oro lo cual implica que la detección del mismo y/o la definición de su posición en relación al platino a partir de las micrografías es prácticamente imposible.

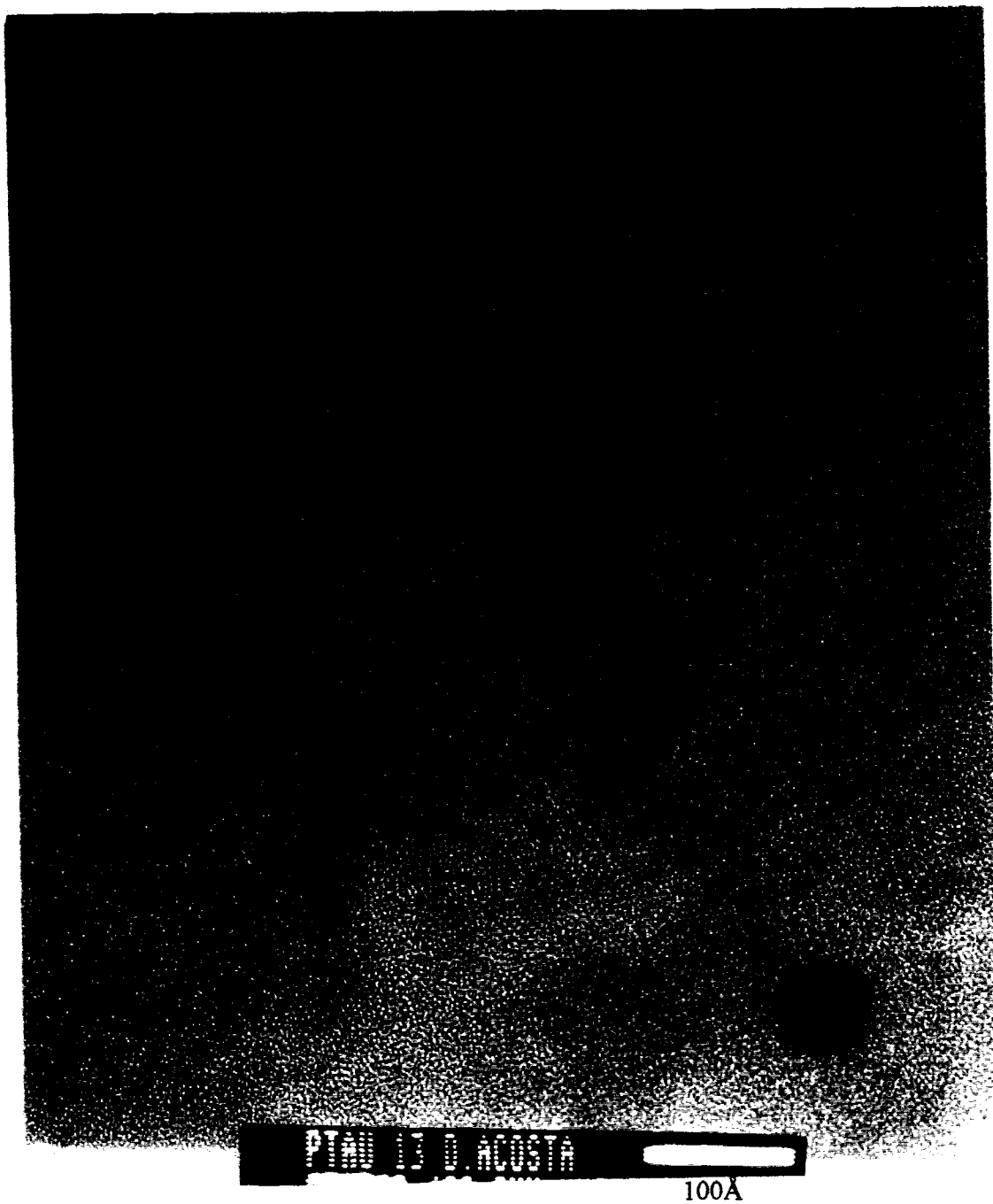


Figura III.11 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución del catalizador D1 con 0.21 de Au y 0.85% de Pt, preparado por oxidorreducción sobre el monometálico D.



Figura III.12 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución del catalizador DI2 de 0.11% de Au y 0.95% de Pt, preparado por recarga sobre el catalizador DI.



Figura III.13 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución del catalizador DII2 de 0.05% de Au y 0.98% de Pt, preparado por recarga sobre el catalizador DII.

III. 5 Conclusiones

- Los catalizadores de platino de pequeñas partículas experimentan sinterización en las condiciones de las reacciones redox.
- Las modificaciones que sufren los catalizadores monometálicos por su interacción con el oro dependen tanto de la cantidad de este último como del grado de dispersión del catalizador original.
- Los catalizadores de mayor dispersión presentan una mayor heterogeneidad que se incrementa con la adición de grandes cantidades de oro.
- El oro puede crecer en forma independiente del platino y formar partículas de gran tamaño en estos catalizadores.
- Los catalizadores de dispersiones relativamente bajas presentan fuertes modificaciones por la adición del oro en cuanto al número de átomos expuestos de platino relativos a la quimisorción de hidrógeno.
- Los catalizadores que contienen las concentraciones más bajas de oro presentan una mayor homogeneidad tanto en el tamaño de partículas metálicas como en su respuesta a la desorción de hidrógeno.

Bibliografía

- (1) Anderson J. R., Foger K. and Breakspere R. J., *J. Catal.*, 57 (1979) 458
- (2) Benson, J.E. and Boudart M., *J. Catal.*, 4 (1965) 704.
- (3) Tsuchiya S., Amenomiya Y. and Cvetanovic R.J., *J. Catal.*, 19(1970) 245
- (4) Dalmai-Imelik G., Leclercq C. and Mutin I., *J. Micr.*, 20 (1974) 123.

- (5) V. Bertin, P. Bosch, G. Del Angel, R. Gómez, J. Barbier, P. Marecot, *J. Chim. Phys.*, 92, (1995) 120.
- (6) Smith D.J. and Marks L.D., *J. Crys. Growth*, 54 (1981) 433.
- (7) ASTM X-ray Diffraction powder data file 40-802
- (8) ASTM X-ray Diffraction powder data file 15-43
- (9) Balakrishnan K., Sachdev A. and Schwank J., *J. Catal.*, 121 (1990) 441.
- (10) Solliard C. and Flueli M., *Surf. Sci.* 156 (1985) 487.

CAPITULO IV

HIDROGENACION DEL FENILACETILENO

PRIMERA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS POR

REACCIONES REDOX

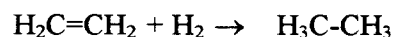
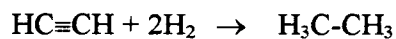
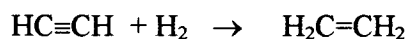
IV.1 La hidrogenación selectiva

El grupo funcional $RC\equiv CR$ es de gran interés en la síntesis orgánica. Su versatilidad se debe a la facilidad con la que deriva a los enlaces $C=C$ y $C-C$. La formación de olefinas a partir de compuestos con triple enlace es un ejemplo de hidrogenación selectiva o reacción de semihidrogenación en la que se requiere limitar la reacción a la adición de una sola molécula de hidrógeno.

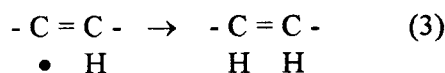
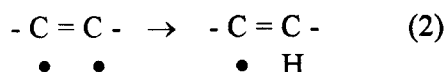
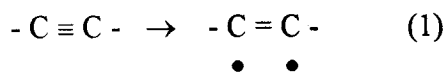
Típicamente la producción de etileno en una planta petroquímica contiene 0.1 a 3% de acetileno como impureza. Si se desea usar la corriente de etileno para la producción de polímeros u otras operaciones petroquímicas, es necesario reducir el nivel de acetileno a 100 ppm. La polimerización del acetileno ocurre como una reacción lateral no deseada, produciendo un compuesto de alto peso molecular el cual debe ser drenado continuamente.

Este material es responsable de la desactivación de los catalizadores, por lo que la eliminación selectiva de trazas de acetileno por reacciones de semihidrogenación en presencia de dobles enlaces juega un papel relevante en la industria de la polimerización.

La hidrogenación del acetileno puede involucrar tres tipos de reacciones:



Por lo que respecta a la cinética de la reacción se ha reportado (1) que las reacciones de hidrogenación del fenilacetileno (análoga a la del acetileno) y del estireno, pueden ser expresadas como de orden cero. En todos los experimentos cinéticos la hidrogenación del fenilacetileno a un tiempo infinito da un solo producto, la formación del etilbenceno. El orden de reacción sugiere que se lleva a cabo el mecanismo de Horiuti- Polanyi (2):

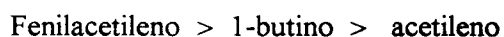


Si la etapa tres es lenta, la ecuación cinética incluye la densidad de los sitios libres sobre la superficie, la cual es una función de la concentración del alquino y del hidrógeno y varía desde un valor máximo a cero a medida que la extensión de la adsorción se incrementa (se ha encontrado que la adsorción del alquino es más fuerte que la del hidrógeno).

Por otro lado, la velocidad de hidrogenación es más alta para el 1-buteno que para el 1,3-butadieno, lo cual puede ser explicado por la fuerza de adsorción de estos compuestos sobre la superficie. Los alquinos se adsorben más fuertemente que las diolefinas y éstas a su vez se adsorben más fuertemente que las olefinas. De este modo se puede proponer un orden de adsorción de compuestos insaturados:



Y considerando el peso molecular (o punto de ebullición) y el número de insaturaciones que tenga el compuesto, se puede establecer el siguiente orden que involucra el fenilacetileno:



Como la velocidad de reacción es resultado de un compromiso entre la adsorción/desorción de reactivos y productos, además de la reacción sobre la superficie del catalizador, en este caso depende de la fuerza de adsorción del alquino. Con base en las curvas tipo “volcán”, se ha determinado que metales como el Pd, Rh y Ru resultan ser óptimos para catalizar la hidrogenación del acetileno (3).

IV.2 Catalizadores de semihidrogenación

Los catalizadores coloidales de Pd no soportados fueron los más comúnmente utilizados a principios de siglo, posteriormente se sustituyeron por Pd/Al₂O₃ que es altamente selectivo y estereoselectivo en reacciones en fase vapor (1). Sin embargo, estos catalizadores aún cuando son muy selectivos para la semihidrogenación del triple enlace no reúnen los requerimientos industriales y deben ser modificados.

Entre las alternativas se encuentra la formación de aleaciones de Pd con metales del grupo IB tales como Cu o Ag. La formación de aleaciones o aglomerados bimetalicos modifica la configuración de los sitios activos sobre el catalizador afectando la disponibilidad de adsorción y afectando con ello la velocidad y/o selectividad, lo que constituye el llamado efecto ensamble o geométrico ya mencionado.

Por otro lado, se ha sugerido (4) que el depósito de especies carbonáceas sobre catalizadores de Pt puede explicar la mayor selectividad para la semihidrogenación que presenta en comparación con el Pd.

Desde este punto de vista, se puede suponer que ocurre un efecto ensamble ya que la selectividad se favorece en sitios consistentes en grupos pequeños de átomos metálicos aislados entre sí por los depósitos de coque. Sin embargo, estos grupos de bajo número de átomos no necesariamente se reflejan en las pequeñas partículas como sería el caso de un catalizador de alta dispersión, donde la interacción metal soporte introduce un efecto adicional.

En esta parte de la tesis, se tiene por objeto explorar la actividad y selectividad de los catalizadores de PtAu/Al₂O₃, sistema análogo al de Pd aleado con Cu, preparados por reacciones redox en la reacción de hidrogenación del fenilacetileno.

A priori se puede suponer un efecto “ensamble” del oro (el cual no tiene actividad hidrogenante) sobre el platino. Esto deberá reflejarse en la selectividad hacia la semihidrogenación. Por otro lado, si la formación de coque sobre el platino mejora la selectividad, la presencia del oro podría actuar en dos sentidos: a) inhibe la formación del coque con lo que la selectividad debería disminuir ó b) el oro tiene el mismo efecto de “aislar” los átomos de platino como es el caso del coque y la selectividad puede seguir siendo alta.

Por otra parte un efecto electrónico del oro debe modificar la fuerza de adsorción del hidrógeno o de la molécula de fenilacetileno por el platino, resultando en un cambio en la velocidad de hidrogenación.

IV.3 Experimental

IV.3.1 Materiales y equipo

Para la determinación experimental de la hidrogenación del fenilacetileno se utilizó un reactor diferencial de lecho fijo. El fenilacetileno (Aldrich de 98%) se dosificó a través de un saturador con corriente de hidrógeno. Ambos se mantuvieron a las temperaturas requeridas por medio de recirculadores/controladores de temperatura. El análisis de los productos se realizó con un cromatógrafo Perkin Elmer modelo 8410 conectado en línea, equipado con detector de ionización de flama y con una columna megaboro empacada con metilfenilsilicón de 15m x 0.20µm. En la Figura V.1 se muestra el diagrama del sistema de evaluación utilizado en todas las reacciones prueba que se efectuaron.

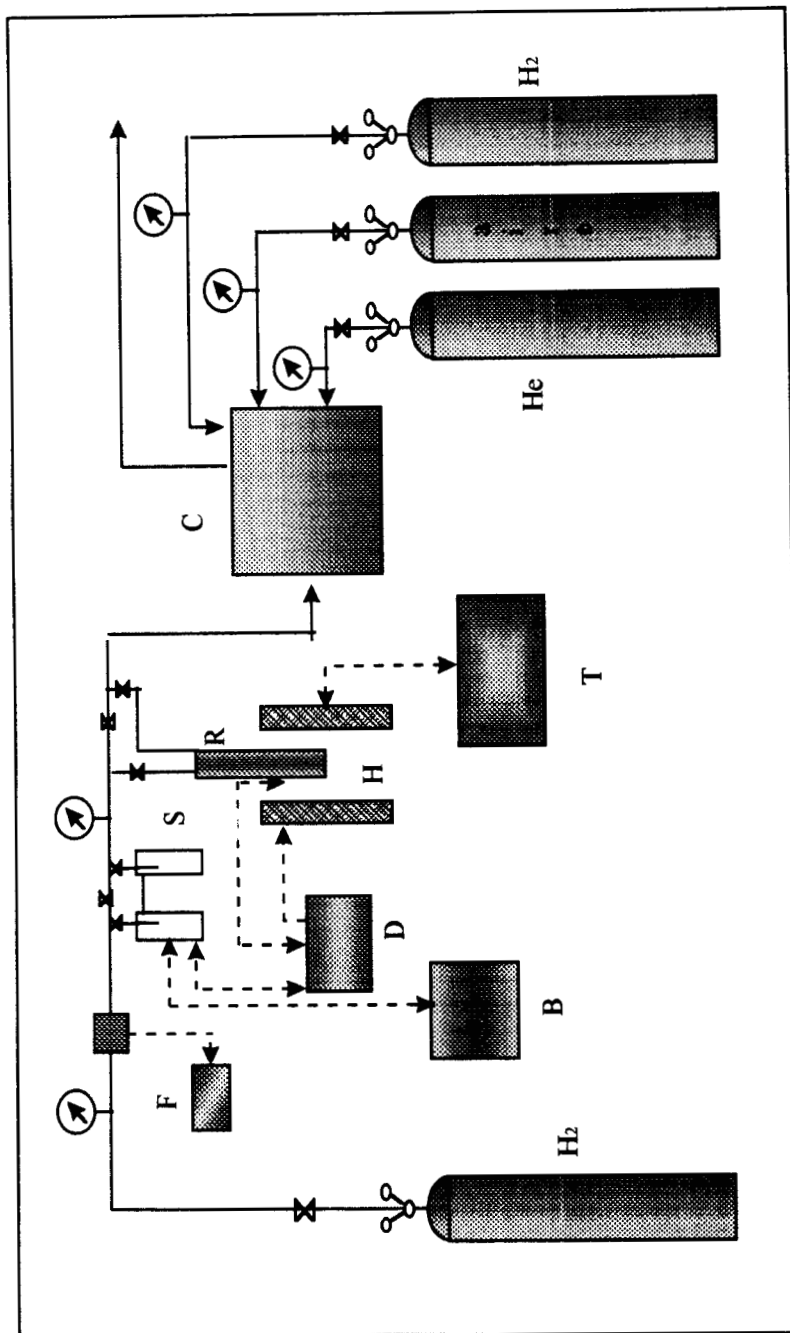


Figura IV.1 Diagrama del equipo empleado en las evaluaciones.

B Baño controlador/recirculador del saturador

C Cromatógrafo de gases con FID

D Indicador de temperatura digital

F Medidor de flujo másico

H Horno

R Reactor

S Saturador

T Control de temperatura programable

IV.3.2 Metodología

Antes de proceder a las reacciones se efectuó un pretratamiento térmico a los catalizadores que consistió en aumentar gradualmente la temperatura a razón de 2°C/min, bajo un flujo de hidrógeno de 1ml/s, hasta llegar a la temperatura de 500°C. Esta se mantuvo durante 4 horas después de lo cual se enfrió lentamente hasta la temperatura de reacción.

Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Temperatura del saturador: 12°C ± 0.2°C

Temperatura del reactor: 10°C ± 0.2°C

Flujo de reactivos: 5ml/s

masa del catalizador: 50mg

Presión: atmosférica

Con el objeto de ubicar el comportamiento de los catalizadores bimetálicos en relación con los catalizadores de Pt, se hicieron corridas con los monometálicos que se utilizaron como base para el depósito del Au. Asimismo, se hicieron pruebas con el catalizador obtenido por coimpregnación de los ácidos hexacloroplatínico y tetracloroáurico sobre alúmina.

IV.3.3 Tratamiento de resultados

Las condiciones de trabajo en las evaluaciones se pueden aproximar al modelo de régimen diferencial de mezcla completa, que supone composición uniforme del fluido gaseoso en todos los puntos del reactor, por lo que la ecuación de velocidad de reacción se puede expresar en términos de la velocidad de flujo del reactivo y del grado de conversión divididos entre la masa del catalizador. La expresión de la velocidad específica es la siguiente:

$$-r_A = (F_A X_A)/m$$

m es la masa del catalizador, X_A es el grado de conversión expresado en fracción mol, F_A es el flujo molar del reactivo A dado por:

$$F_A = C_A f_o = (n_A/V) f_o = (P_A /RT) f_o$$

f_o es el flujo volumétrico, C_A la concentración de A en el fluido, proporcional a su presión parcial P_A que depende de la temperatura del saturador. Sustituyendo estos datos se llega a la siguiente expresión para la velocidad específica V_o :

$$-r_A = V_o = (P_A f_o X_A)/(R T m) \quad (\text{mol /s g})$$

El grado de conversión X_A se define de la siguiente manera:

$$X_A = (F_{A0} - F_A) / F_{A0} = (n_{A0} - n_A) / n_{A0}$$

n_{A0} es el número de moles del reactivo en la alimentación; n_A en la salida del reactor. Se obtienen de las curvas de calibración de unidades de área de integración de los picos cromatográficos vs. volumen inyectado o bien se calculan por medio de constantes cromatográficas reportadas en tablas. La selectividad a un producto i está dada por :

$$S_i = n_i / \sum n_j$$

Para el cálculo de la actividad por sitio TOF se empleó la siguiente expresión:

$$\text{TOF} = (V_o M_p) / (D t)$$

V_o es la velocidad específica, M_p la masa atómica del platino, D es la dispersión y t es el contenido de platino en el catalizador.

El cálculo de las constantes de desactivación, se basó en el modelo de Levenspiel (5) para la desactivación en paralelo que define a la actividad **a** como :

$$a = \text{velocidad /velocidad inicial}$$

Para un reactor de mezcla completa la expresión para la actividad es:

$$a = X_A F_A / kW$$

y la expresión de la desactivación:

$$- da/dt = k_d C_A^n a^d = k_d C_A^n (X_A F_A / kW)^d$$

d es el orden de desactivación; k es la constante de velocidad de la reacción principal y además, si se supone que la desactivación es independiente de la concentración del reactivo, $n=0$. Suponiendo que $d=2$ e integrando en los límites: $t=0$, $X_A = X_{A0}$, y al tiempo t , $X_A = X_A$:

$$1/X_A = 1/X_{A0} + (F_A/kW) k_d t$$

F_A/kW es constante por lo que se puede definir una constante de desactivación K_d' como:

$K_d' = k_d F_A / W$, y $K_e = K_d' / k$, con lo que:

$$1/X_A = 1/X_{A0} + K_e t$$

K_e es la constante experimental de desactivación que se obtiene de graficar $1/X_A$ vs t ; y finalmente, la constante de desactivación K_d' se obtiene por:

$$K_d' = K_e k.$$

IV. 4 Resultados y discusión

Las gráficas de conversión (%X) vs. tiempo (*t*) para los catalizadores monometálicos se muestran en las Figuras IV.2 y IV.3. La Tabla IV.1 contiene los valores calculados de V_o , TOF, K_d así como la selectividad a estireno o selectividad de semihidrogenación que presentan estos catalizadores.

Los gráficos de %X vs. *t* de los catalizadores bimetálicos se muestran en las Figuras IV.4-IV.6 y en la Tabla IV.2 los valores de V_o , K_d y las selectividades a estireno. En la Tabla IV.3 se presentan las energías de activación aparente calculadas para los catalizadores D, DII, D1 y D2, así como para el catalizador coimpregnado.

IV.4.1 Catalizadores monometálicos

En la Figura IV.2 los gráficos de %X vs *t* de los catalizadores monometálicos obtenidos por sinterización del catalizador de 64.4% de dispersión, muestran pocas diferencias entre ellos. Se observa un ligero efecto de la dispersión sobre la actividad por sitio (TOF). La variación en los TOF, Tabla IV.1 es poco más de cuatro veces superior para las partículas de mayor tamaño con respecto a las pequeñas, lo que sugiere que los catalizadores de mayor dispersión son menos activos.

Las energías de activación aparente que se muestran en la Tabla IV.3 coinciden en la tendencia, ya que para el catalizador DII de 12.1% de dispersión, la E_a es de 7.04 Kcal/mol vs. 9.9 Kcal/mol que se obtuvo para el catalizador D cuya dispersión es de 64.4%.

Por otro lado, no se observa efecto del precursor del platino sobre la actividad, ya que las curvas de %X vs. *t* y los TOF, Figura IV.3 y Tabla IV.1, son muy cercanos para los dos catalizadores B y DI obtenidos a partir de compuestos diferentes del Pt, pero que tienen dispersiones comparables. Sin embargo, la desactivación del catalizador DI es superior como cabe esperar por efecto de la mayor acidez del soporte del catalizador clorado.

TABLA IV.1

ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pt/AL₂O₃ EN LA HIDROGENACIÓN DEL FENILACETILENO

Catalizador	A	B	C	D	DI	DII
Dispersion (%)	42.5	37.7	57.9	64.4	32.7	12.1
Precursor	orgánico	orgánico	clorado	clorado	clorado	clorado
V_ox10⁶ (mol/s.g)	1.26	2.38	2.58	2.30	2.45	2.03
TOF(molec/sitio.s)	0.056	0.123	0.087	0.070	0.124	0.333
K_e x10² (s⁻¹)	2.35	1.58	1.49	1.28	2.31	2.05
%Se Estireno	91.20	92.86	90.61	92.8	91.21	93.40

Por lo que respecta a la selectividad a estireno, las diferencias que se reportan en la Tabla IV.1 son pequeñas. En general todos los catalizadores son altamente selectivos hacia el producto parcialmente hidrogenado bajo las condiciones de la evaluación, siendo para todos ellos superior al 90%.

La influencia del cloro residual en los catalizadores sobre la selectividad no es muy obvia. La alúmina que incrementa su acidez (por adición de cloruros), puede catalizar la formación de oligómeros o polímeros a partir de compuestos insaturados. En caso de ocurrir ésto, la selectividad hacia el estireno podría ser mayor de acuerdo a lo señalado anteriormente acerca de que el coque favorece la selectividad, pero no se aprecia una gran diferencia.

Se podría esperar una mayor desactivación en tales catalizadores que la correspondiente a la de los catalizadores libres de cloro A y B (obtenidos a partir del Pt(Acac)₂) por efecto de la acidez del soporte mencionado anteriormente, pero se encuentra que también influye el grado de dispersión, de modo que el catalizador de partículas más pequeñas, el D preparado a partir del compuesto clorado tiene el menor valor de la constante de desactivación. Ya se ha reportado (6) que las partículas pequeñas resisten más la desactivación por depósito de coque.

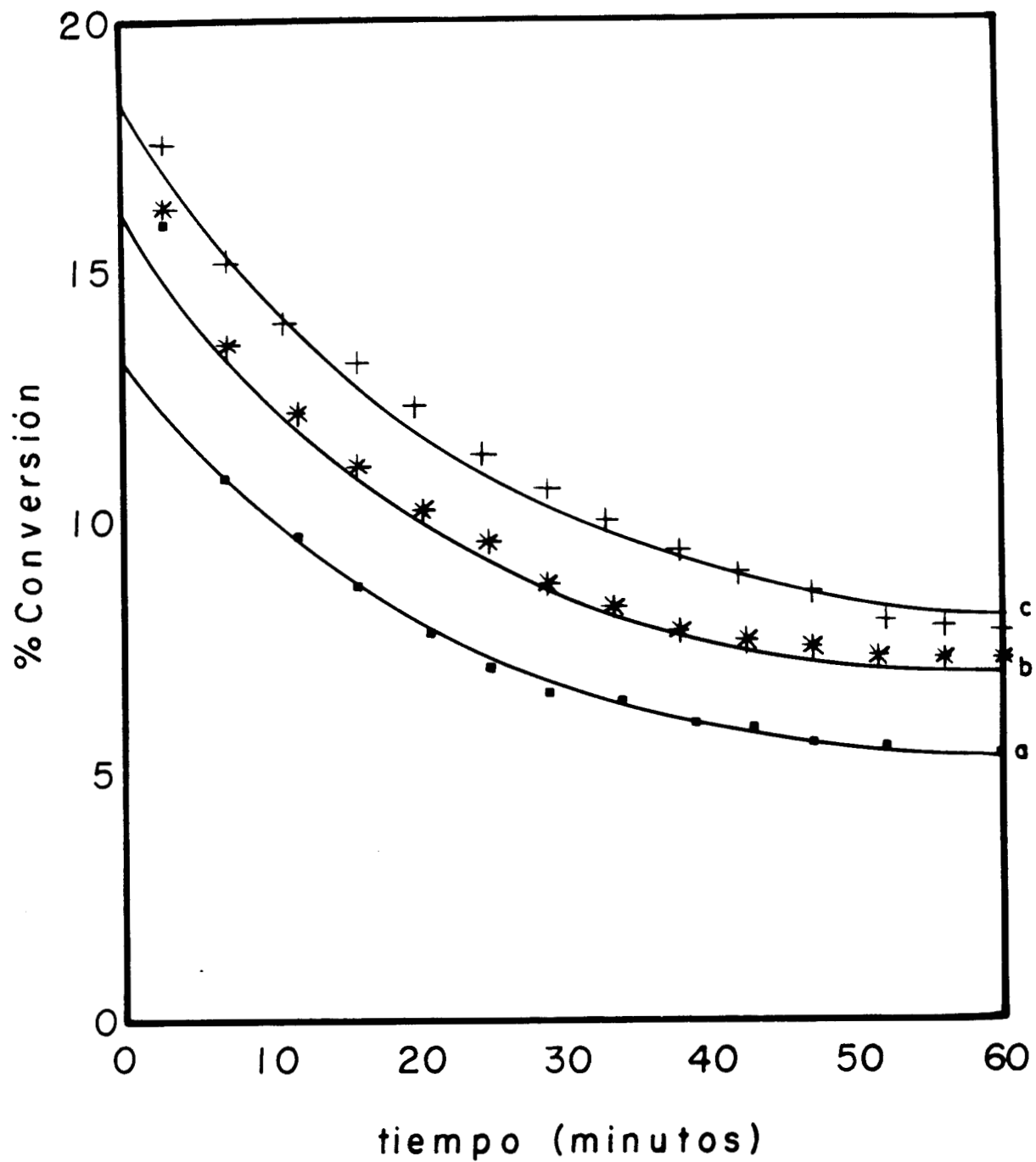


Figura IV.2 Curvas de %X vs. tiempo de la hidrogenación del fenilacetileno con los catalizadores monometálicos a)D 64.4% de dispersión, b) DI de 32.7% y c) DII de 12.1%.

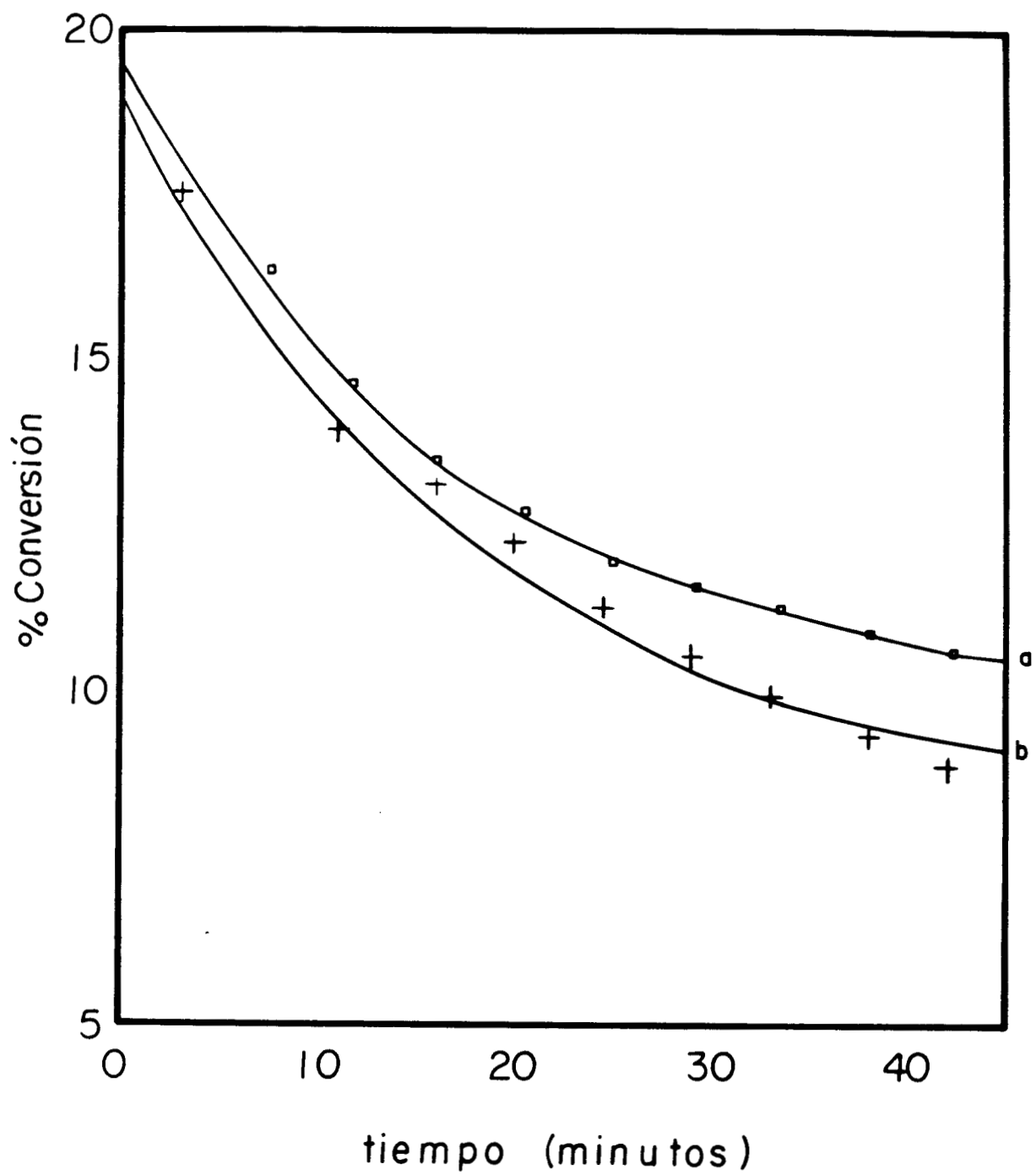


Figura IV.3 Curvas de %X vs. t de los catalizadores: a) B obtenido por impregnación del $\text{Pt}(\text{Acac})_2$, b) DI catalizador obtenido por impregnación del H_2PtCl_6 .

TABLA IV.2

ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE LA PRIMERA SERIE EN LA HIDROGENACIÓN DEL FENILACETILENO

CAT.	pCl [*]	método de obtención	%Au	%Acc	Vo	TOF	Ke	K'd	%Est.
A1	sin HCl	Oxi.	0.14	41.1	1.04	0.051	2.25	2.34	91.00
A2	sin HCl	Rec.	0.14	40.1	0.87	0.043	1.64	1.43	91.41
B1	0.2	Oxi.	0.10	N.D.	1.08	N.D.	1.91	2.06	91.95
B2	1.0	Oxi.	0.21	N.D.	0.71	N.D.	1.39	0.99	92.26
B3	2.5	Oxi.	0.13	39.5	0.46	0.026	1.39	0.64	92.26
B4	2.5	Rec.	0.12	34.7	1.20	0.069	1.61	1.93	92.28
C1	0.2	Oxi.	0.06	56.6	2.01	0.074	1.91	3.84	80.99
C2	1.0	Oxi.	0.45	38.0	1.44	0.058	1.76	2.53	90.27
C3	2.5	Oxi.	0.54	N.D.	1.09	N.D.	1.89	2.06	90.83
D1	2.5	Oxi.	0.21	49.6	2.15	0.099	1.66	3.57	90.6
D2	2.5	Rec.	0.23	39.3	1.10	0.063	0.66	0.73	92.24
DI1	2.5	Oxi.	0.11	20.0	0.24	0.023	1.23	0.29	87.12
DI2	2.5	Rec.	0.11	17.0	0.78	0.094	1.98	1.54	95.05
DII1	2.5	Oxi.	0.06	5.9	0.54	0.186	0.70	0.38	92.8
DII2	2.5	Rec.	0.05	7.5	1.74	0.462	2.02	3.51	95.10
COI	---	Coimp.	0.32	15.6	0.94	0.111	1.45	1.36	86.43

Vo velocidad específica inicial $\times 10^6$ (mol/s.g)

TOF actividad por sitio (molec/sitio.s)

Ke cte. experimental de desactivación $\times 10^2$ (s⁻¹)

K'd cte. de desactivación 10^8 (mol/g.s²)

* corresponde a la concentración de cloruros del medio de la reacción redox en que se preparó el catalizador.

IV. 4. 2 Catalizadores bimetálicos

Es notable la coincidencia entre las curvas correspondientes a los catalizadores A1 y A2 obtenidos por recarga y oxidorreducción con su respectivo catalizador de base, que se muestran en la Figura IV.4. La actividad por sitio es prácticamente igual al correspondiente

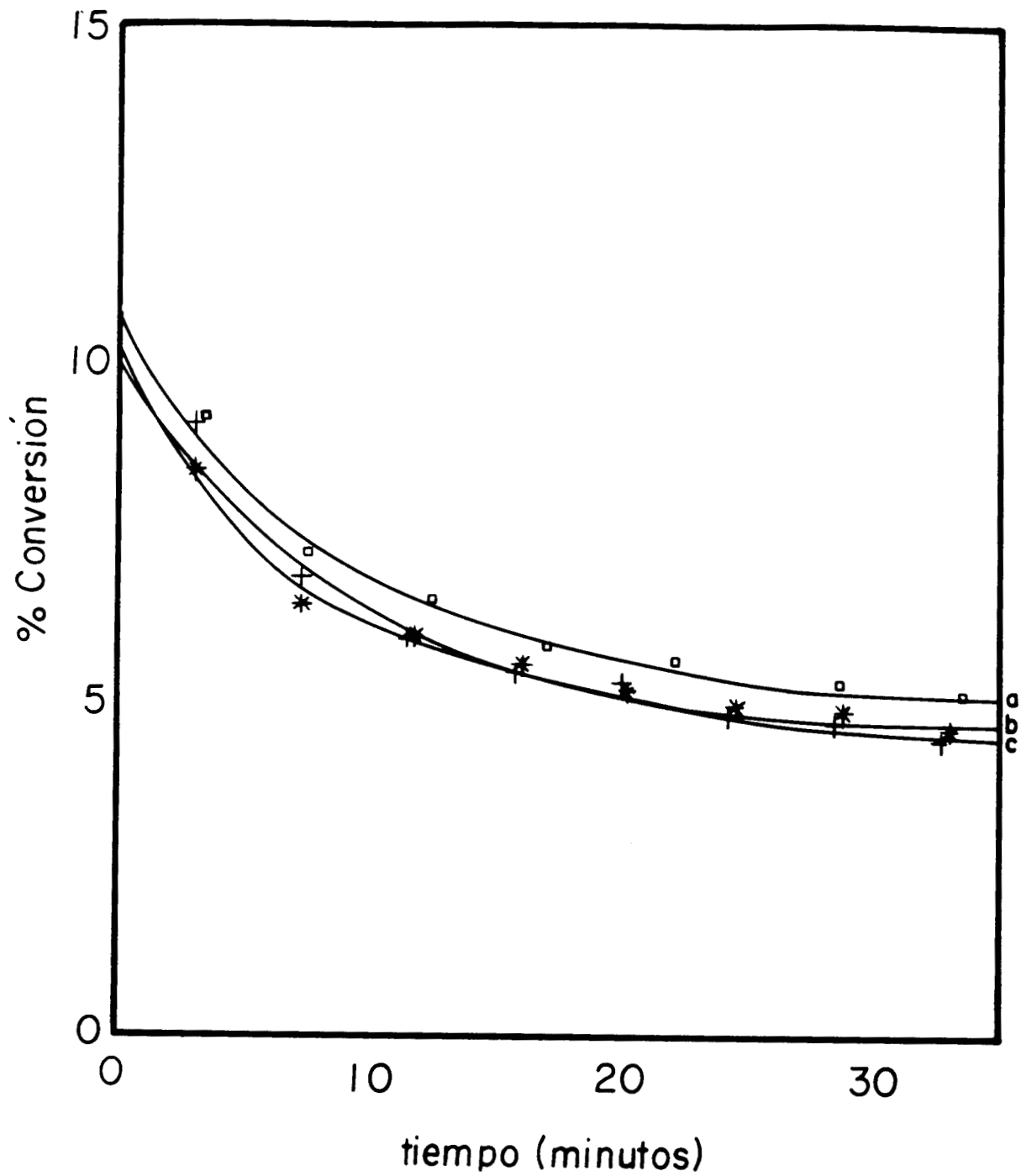


Figura IV.4 Curvas de %X vs. t de los catalizadores preparados sin adición de HCl: a) monometallico A, b) A1 bimetalico de oxidorreduccion y c) A2 bimetalico de recarga.

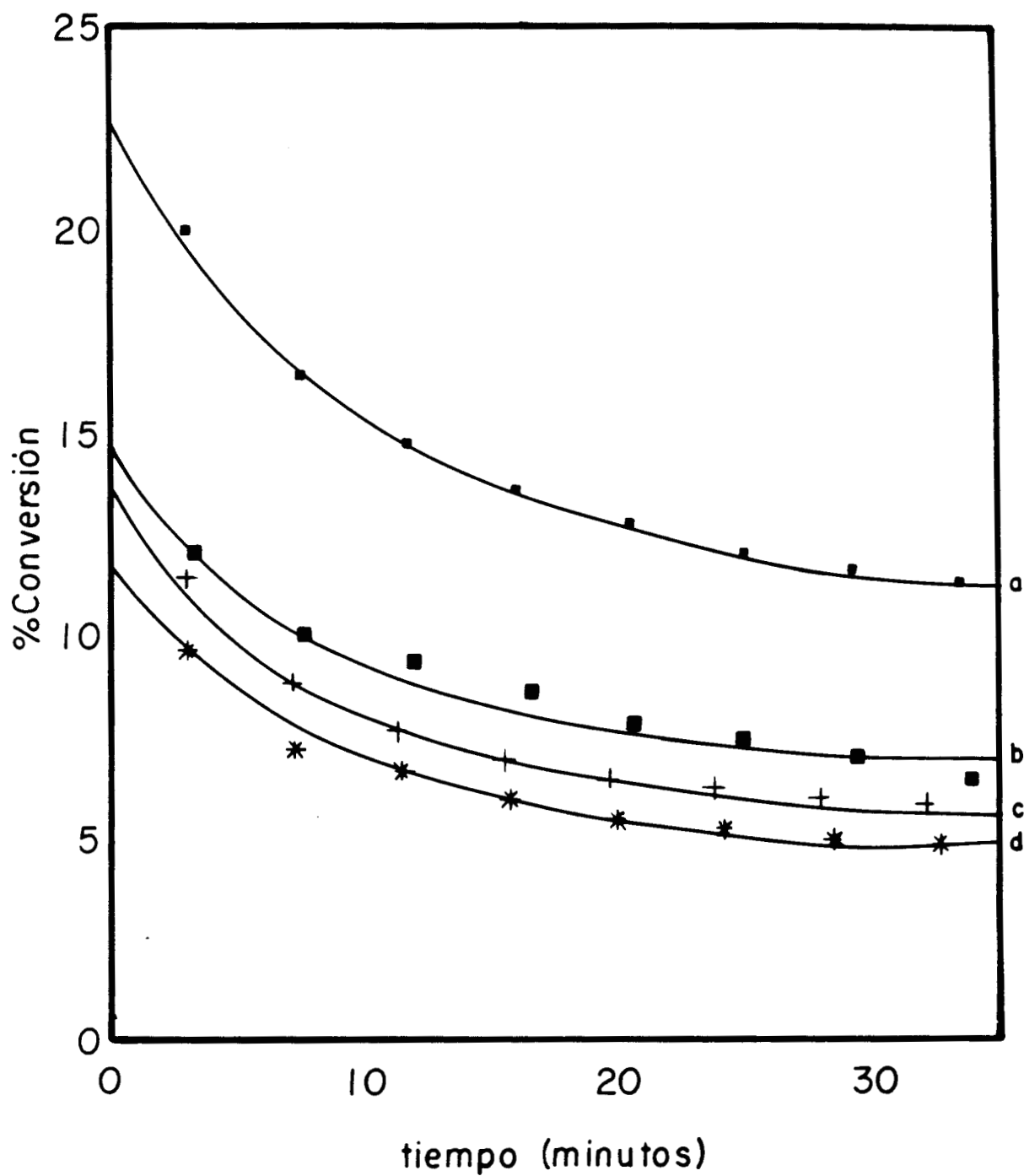


Figura IV.5 Curvas de %X vs. t de los catalizadores obtenidos con diferentes concentraciones de Cl^- en el medio de reacción a) B catalizador monometálico, b) B1 bimetalítico obtenido con un pCl^- de 0.2, c) B2, pCl^- de 1.0 y d) B3 pCl^- de 2.5.

TABLA IV.3
**COMPARACIÓN ENTRE LAS ENERGÍAS DE ACTIVACION APARENTE EN LA
 HIDROGENACIÓN DEL FENILACETILENO**

Catalizador	%D (Acc.)	Au(%peso)	Ea (Kcal/mol)
D	64.4	0.0	9.9
DII	12.1	0.0	7.04
D1	49.6	0.22	11.8
D2	39.3	0.21	12.3
COI	15.6	0.32	12.5

monometálico A, Tabla IV.1. Dichos catalizadores se obtuvieron sin adición del HCl al medio de reacción por lo que al parecer no se favoreció la interacción entre los dos metales: la respuesta del platino en la hidrogenación del fenilacetileno es semejante en los bimetálicos obtenidos a partir de él, en un medio relativamente libre de cloruros.

La Figura IV.5 muestra las curvas para los catalizadores obtenidos con diferentes cantidades de HCl sobre el catalizador B de 37.7% de dispersión. Se observa que los bimetálicos preparados a partir de éste presentan un comportamiento muy semejante entre ellos. Sin embargo presentan una actividad por sitio TOF menor que el monometálico B lo que puede explicarse considerando que el oro se encuentra depositado sobre el platino y que opera un efecto de tipo geométrico disminuyendo la disponibilidad de los sitios múltiples que suelen ser más activos.

El catalizador B3 preparado por oxidorreducción directa presenta una actividad ligeramente menor que el preparado por recarga B4, aún cuando los dos tienen aproximadamente la misma cantidad de Au (0.13 y 0.12%) lo que sugiere que el depósito se lleva a cabo de manera diferente. No obstante esta diferencia no se manifiesta en la selectividad, la cual no cambia con respecto a la del catalizador monometálico ni con el pCl⁻ de la solución del medio de la reacción redox. Por lo que respecta a sus constantes de desactivación, se tiene que éstas son menores en los bimetálicos comparadas con la de su catalizador de base B.

En la subserie de catalizadores bimetalicos C1-C3 preparados por oxidorreduccion directa con diferentes contenidos de oro sobre el monometalico C de 57.9% de dispersion que se muestra en la Figura IV.6, se observan pocas diferencias entre ellos y con respecto al catalizador de base. En la Tabla IV.2 tampoco existen diferencias importantes en lo que concierne a los TOF. Es notable el hecho de que la gran diferencia en cuanto al contenido de oro no parece influir drasticamente en los resultados de actividad y selectividad al estireno. El oro puede encontrarse en la superficie del platino, o sobre el soporte dado que en el catalizador original de pequenas particulas existe una mayor proporcion de sitios que tienen como segundos vecinos las especies oxigenadas de la alumina y que pueden interaccionar con el oro. En relacion a esto ultimo, se ha encontrado que en condiciones oxidantes, catalizadores de PtAu/Al₂O₃ (7) pueden experimentar rearrreglos dando como resultado la segregacion del oro.

En el perfil de TPD del catalizador C2 se pudo observar una pequena ondulacion a alta temperatura que se atribuy6 a especies de platino formadas por la reaccion directa con el oro, pero que de existir no contribuyen apreciablemente a modificar el comportamiento del platino en la hidrogenacion del fenilacetileno. No obstante, nuevamente se observa que la desactivacion de los catalizadores es funcion del contenido de oro, ya que a mayor concentracion de este, se tiene menor desactivacion.

Para los catalizadores bimetalicos de la subseries D preparados por oxidorreduccion y recarga a las mismas condiciones de pCl⁻ pero sobre catalizadores monometalicos de diferentes dispersiones, se tiene que la actividad por sitio TOF de los catalizadores preparados por recarga es mayor que la de aquellos preparados por oxidorreduccion directa, salvo el catalizador D1. Esta diferencia en comportamiento de los catalizadores preparados por recarga ya se habia sealado anteriormente en los bimetalicos B3 y B4 de la subserie B.

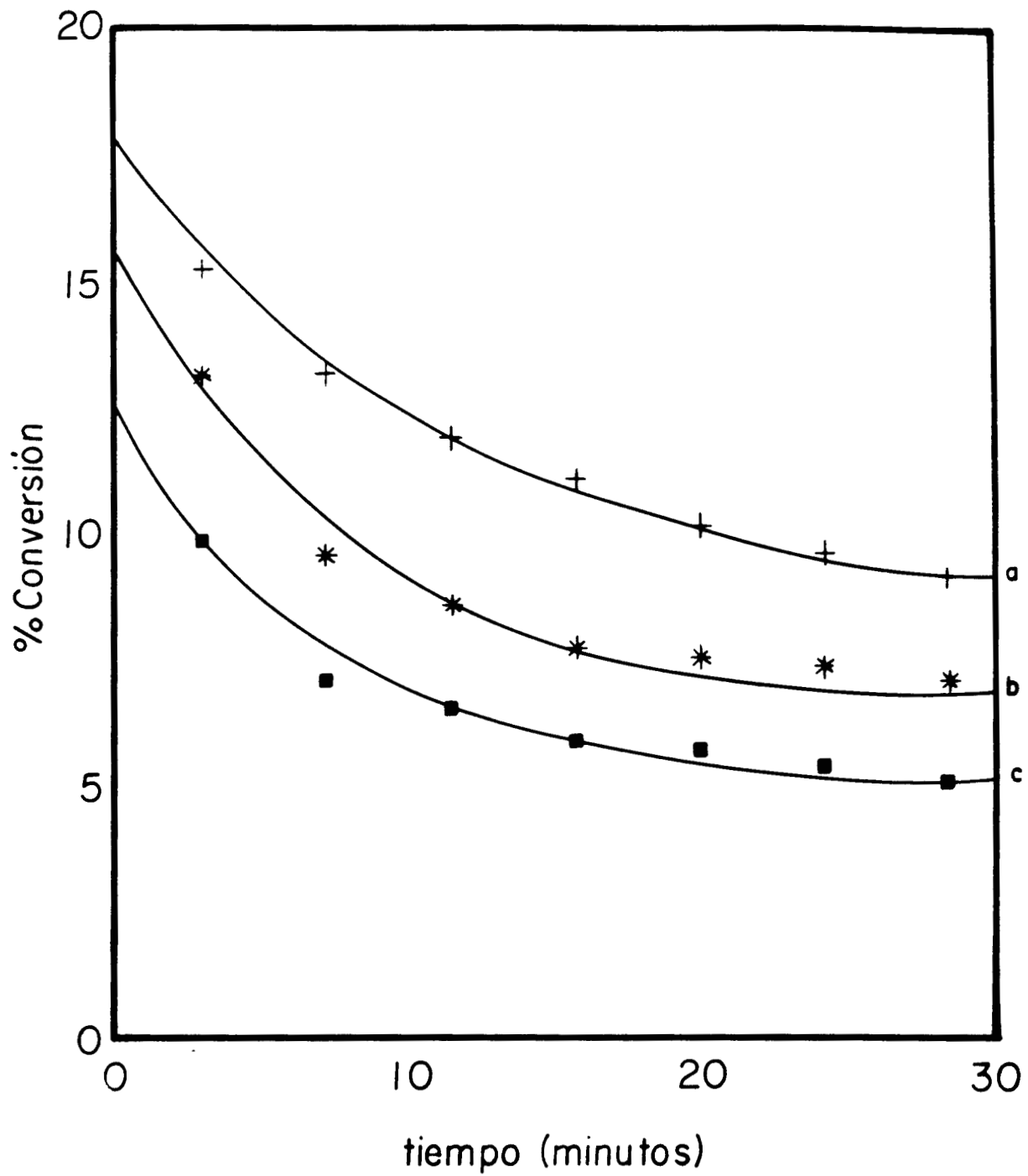


Figura IV.6 Curvas de %X vs. t de catalizadores con diferentes cantidades de Au: a) C monometálico de base, b) C1, bimetalico con 0.06% de Au, c) C2, 0.45% de Au .

La diferencia en la actividad por sitio podría explicarse considerando que por recarga se lleva a cabo un depósito más selectivo del Au en los sitios de baja coordinación del platino, dejando los planos relativamente libres para catalizar la reacción, mientras que por oxidorreducción el depósito quizás se lleve a cabo al azar, sobre sitios de alta y baja coordinación, como ha sido propuesto para el mismo sistema de PtAu soportado en SiO_2 (8).

La excepción que representa el catalizador D1 puede deberse a que éste se preparó por oxidorreducción sobre el monometálico de mayor dispersión, es decir de las partículas más pequeñas y para el que se observó que se forman grandes partículas de oro que no interaccionan con el platino (Figura III.8). Para los catalizadores bimetalicos C2 y C3 obtenidos con gran contenido de oro por oxidorreducción directa sobre un monometálico de partículas pequeñas se argumentó la separación entre el oro y el platino como una explicación de las diferencias poco importantes entre los resultados que presentan dichos catalizadores.

El catalizador bimetalico DII2 obtenido por recarga sobre un catalizador poco disperso muestra el valor más alto de TOF, que indica que la presencia del oro en catalizadores de partículas más grandes tiene un efecto esencialmente diferente del que se tiene sobre las partículas inicialmente pequeñas del platino.

En general los bimetalicos que se obtienen a partir de las partículas más grandes de platino (o de menor dispersión) resultan ser más activos que el resto de los catalizadores. Esta tendencia en el comportamiento de los catalizadores bimetalicos es análoga a la observada en los monometalicos. La mayor actividad de los catalizadores menos dispersos concuerda con lo reportado para los catalizadores de Pd (9) donde se presenta una disminución en la actividad para partículas de dimensiones menores a los 50\AA . Esta disminución se puede explicar considerando que ocurre un enlace más fuerte entre las moléculas insaturadas y los sitios de baja coordinación.

Por otra parte, las diferencias en la selectividad hacia estireno, son relativamente pequeñas en todos los catalizadores y con respecto a los monometálicos cualesquiera que sea su dispersión o contenido de oro. A este respecto se mencionó el antecedente de que el platino altamente activo en las reacciones de hidro-deshidrogenación promueve la formación de depósitos carbonáceos que tienen también el efecto de aumentar la selectividad por el estireno, por lo que quizás el efecto del oro sobre la selectividad sea enmascarado por esta situación en la comparación con los catalizadores monometálicos.

Si se comparan las tendencias generales de los bimetálicos obtenidos por reacciones redox con el catalizador de coimpregnación cuya accesibilidad es de 15.6%, se tiene que éste presenta una actividad intermedia así como una selectividad al estireno y constante de desactivación relativamente bajas que contrastan con el comportamiento de los catalizadores de partículas grandes que tienen mayor actividad y selectividad hacia estireno. La energía de activación que se determinó para este catalizador resulta muy similar a la del catalizador D2 que tiene mayor accesibilidad por lo que el catalizador COI presenta un comportamiento mixto que sugiere un mayor grado de heterogeneidad.

IV. 5 Conclusiones

- El precursor de platino de los catalizadores monometálicos muestra poco efecto sobre la actividad y selectividad hacia estireno, en la reacción de hidrogenación del fenilacetileno.
- Con relación a la dispersión, la actividad es ligeramente mayor en los catalizadores de partículas o ensambles de mayor tamaño así como la desactivación, pero no se observa efecto sobre la selectividad al estireno.
- Los catalizadores bimetálicos presentan las mismas tendencias en la actividad que los catalizadores monometálicos en lo que respecta al tamaño de los sitios activos.

- La concentración de cloruros en las reacciones de obtención de los bimetálicos (o la presencia de Cl en los catalizadores), no parece afectar drásticamente la actividad ni la selectividad al estireno.
- En el caso de los catalizadores de base de partículas pequeñas, los catalizadores con las concentraciones más altas de oro obtenidos por oxidorreducción, tampoco presentan cambios importantes en la actividad y selectividad en comparación con los que contienen menos oro.
- Los catalizadores bimetálicos obtenidos por recarga a partir de catalizadores monometálicos de media y baja dispersión, suelen ser más activos que los de oxidorreducción.
- Los catalizadores con mayor contenido de oro presentan las constantes de desactivación más bajas y a su vez se desactivan menos que sus catalizadores de base.

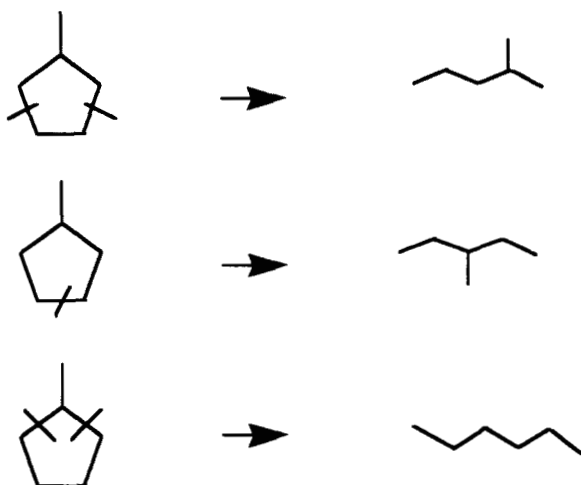
Bibliografía.

- (1) Aramendía M.A., Borau V., Jiménez C., Marinas J.M., Sempere M.G. and Urbano F.J., *Appl. Catal.*, 63 (1990) 375.
- (2) Polanji, M. and Horiuti, *J. Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 1164.
- (3) Cosyns J., *Catalyse par les metaux*, CNRS edition (1984) p. 371.
- (4) Denhortog A.J., Deng M., Jongerius and Ponec V., *J. Molec. Catal.*, 60 (1990) 99.
- (5) Levenspiel O., *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Ed. Reverté, (1987).
- (6) Davis S. M., Zaera F. and Somorjai G.A., *J. Catal.*, 77 (1982) 439.
- (7) De Jongste H.C. and Ponec V., *J.Catal.*, 64 (1980) 228.
- (8) Bertin V, Bosch P., Del Angel G., Gómez R., Barbier J., Marecot P., *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 120.
- (9) Del Angel G., Benítez J.L., *J. Molec. Catal.*, 94 (1994) 409.

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES
DE PtAu/Al₂O₃ OBTENIDOS POR MÉTODOS REDOX EN LA HIDROGENÓLISIS
DEL METILCICLOPENTANO**

V. 1 La reacción de hidrogenólisis del metilciclopentano

Se han realizado estudios sobre la reacción de hidrogenólisis de metilciclopentano sobre Pt (1-3). Los estudios más relevantes indican que la distribución de los productos principales, el 2-metilpentano, el 3-metilpentano y el n-hexano, depende de la microestructura del catalizador es decir, del grado de dispersión del Pt. Para las partículas más pequeñas, dicha distribución de los productos, que se forman por ruptura de los enlaces C-C del metil-ciclopentano, tiende a la distribución estadística, es decir: dos posibilidades para el 2-metil-pentano, (Csec-Csec); 2 para el n-hexano, (Cter-Csec) y una para el 3-metilpentano (Csec-Csec) de acuerdo con el siguiente esquema:



Las partículas más grandes; es decir sitios de mayor coordinación, promueven la ruptura hacia la formación del 2 y 3-metilpentano principalmente, es decir la hidrogenólisis es más selectiva.

En la mayoría de los trabajos se han reportado selectividades que son intermedias entre estas dos distribuciones límite. Asimismo se ha señalado (4) que el patrón de selectividades depende de la extensión del límite de fases entre las partículas de Pt y el soporte en experimentos efectuados con películas de platino y alúmina depositadas sucesivamente por evaporación.

Por otra parte, la dependencia de la selectividad con la temperatura de reacción está limitada a un estrecho intervalo de temperaturas ya que a baja temperatura (menores a 300°C) la reacción no procede, mientras que a temperaturas más altas se forma demasiado coque que inhibe la reacción. La variación de la presión de hidrógeno tiene relativamente poco efecto sobre la selectividad. Sin embargo, a presiones muy bajas de hidrógeno se puede observar (5) un incremento en la coquificación del catalizador y a presiones muy altas los cambios en la distribución de productos son muy pequeños.

V.2 Mecanismos de la hidrogenólisis del metilciclopentano

La hidrogenólisis del metilciclopentano (ó de ruptura del anillo) que produce como resultado la formación de los isómeros C₆, puede ser considerada hasta cierto punto como la inversa a la reacción de conversión del n-hexano, la cual produce al MCP, los isómeros C₆ y benceno principalmente. Es de suponerse entonces, que los mecanismos involucren el mismo tipo de intermediarios. En el capítulo que sigue se presentarán los resultados obtenidos en la reacción de conversión del n-hexano donde se retomarán algunos argumentos que aquí se presentan para explicar las diferencias en comportamiento de los catalizadores de PtAu/Al₂O₃.

A continuación se esbozan los aspectos más relevantes de los mecanismos usualmente citados para explicar las reacciones de moléculas de hidrocarburos en catalizadores metálicos, como son la conversión de cadenas lineales de parafinas y que básicamente explican también la reacción de apertura del anillo del MCP.

1. El mecanismo llamado *bond shift* (6). La principal característica de este mecanismo es que implica la ruptura de un enlace C-C y el hidrocarburo resultante debe ocupar por lo menos dos sitios de platino. Parte de este intermediario puede derivar a los productos de desintegración. En la Figura V.1(a) y (b) se muestra esquemáticamente el proceso.
2. Mecanismo vía el *intermediario cíclico* (7). El intermediario cíclico se forma por un cierre de anillo sobre uno o dos sitios de platino donde se adsorbe el hidrocarburo, como se representa en la Figura V.1(c). Los cristales más pequeños o sitios de baja coordinación propician este tipo de productos. Además, se ha propuesto (8) que la formación de los productos cíclicos se favorece en las partículas más pequeñas.
3. Mecanismo tipo ion carbonio para catalizadores de tipo ácido. En el caso del MCP los intermediarios propuestos (9) para este mecanismo se presentan en la Figura V.2. El razonamiento se basa en la estabilidad del ion carbonio intermedio, suponiendo que aquellas rutas que impliquen la formación de un ion carbonio primario a partir de uno secundario o terciario no se favorecen desde el punto de vista energético. De esta forma, se produciría el n-hexano en forma exclusiva.

En resumen si se considera que en un sistema real cada mecanismo contribuye en cierto grado a la formación de los productos finales, se pueden hacer las siguientes suposiciones:

- para que el mecanismo *bond shift* se lleve a cabo se requiere al menos de sitios dobles de platino y debe ser más probable en los cristales de mayor tamaño. Estos sitios múltiples también conducen a la mayor formación de productos de desintegración. Asimismo, este mecanismo contribuye en mayor medida a la ruptura “selectiva” del metilciclopentano que como ya se mencionó anteriormente, se favorece en los catalizadores de partículas o cristales de mayor tamaño donde existe una mayor proporción de sitios múltiples.

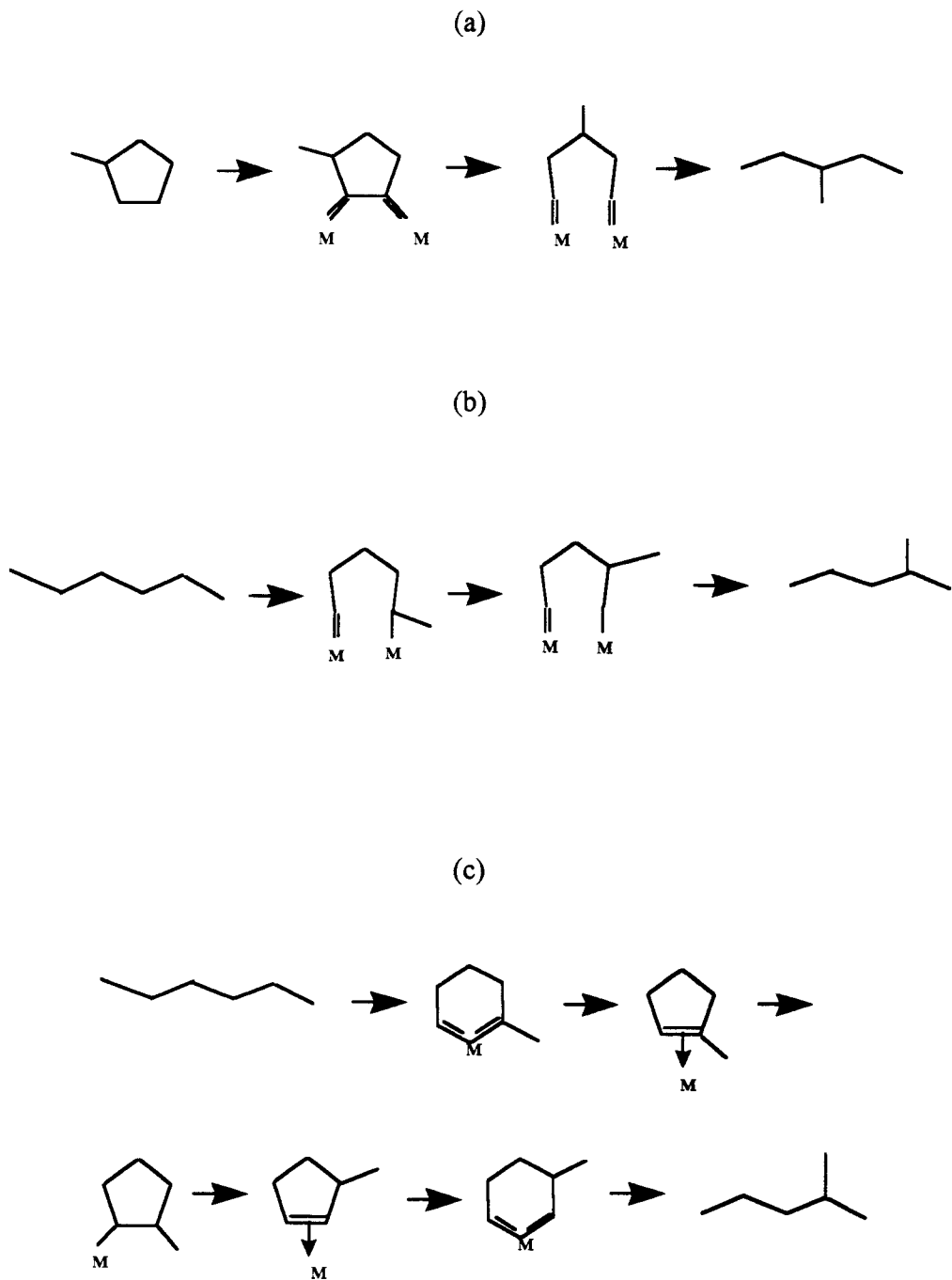


Figura V.1 Mecanismos generales de isomerización esquelética : Mecanismo Bond Shift : a) ruptura del anillo del MCP b) isomerización del n-hexano, c) Mecanismo cíclico sobre un sitio simple para explicar la isomerización del n-hexano y la ruptura no selectiva del MCP.

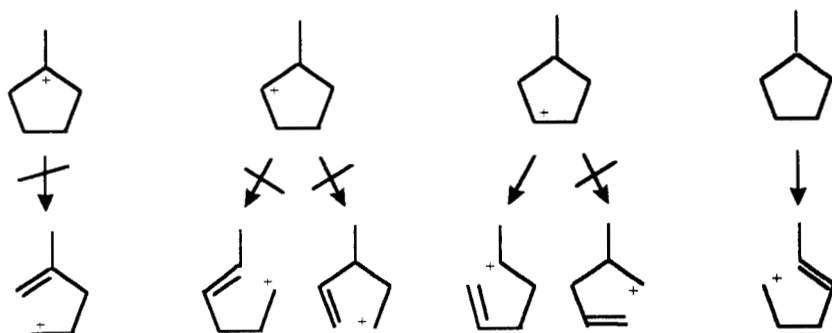


Figura V.2 Mecanismo vía ion carbonio

- El mecanismo cíclico opera sobre sitios simples de Pt por lo que es más factible en los catalizadores altamente dispersos donde existe un mayor número de sitios de baja coordinación. Su contribución a la ruptura estadística no selectiva del MCP debe ser mayor. En la conversión del n-hexano puede explicar la formación de los isómeros ramificados y los productos cíclicos.
- Y finalmente, el mecanismo ion carbonio que requiere de un sitio simple actúa en mayor medida si el catalizador tiene acidez considerable. La formación del n-hexano se puede incrementar por esta ruta, además del mecanismo vía intermediario cíclico.

Se considera adecuado hacer notar que el hecho de haber usado precursores clorados así como un medio de reacción rico en estas especies, implica que el soporte tiene una acidez incrementada que puede contribuir a orientar la selectividad, hecho en que se basan los catalizadores de reformación. La alúmina, cuya acidez se incrementa por la adición de halógenos, puede ser un catalizador efectivo para la isomerización esqueletal o estructural (10, 11). Sin embargo, también es un hecho de que el platino *per se* puede catalizar las reacciones de isomerización esqueletal de hidrocarburos (12).

En todo caso, la reacción de ruptura del anillo del MCP se emplea como una reacción prueba para elucidar la microestructura de los catalizadores de platino. A través de la comparación entre los patrones de selectividad en la hidrogenólisis del metilciclopentano de los catalizadores monometalicos de Pt/Al₂O₃ y los bimetalicos de PtAu/Al₂O₃, se pretende discernir los cambios que experimenta la microestructura del catalizador monometálico de base por efecto del oro.

V. 3 Experimental

V.3.1 Condiciones de la Hidrogenólisis del MCP

Se utilizó un microrreactor de lecho fijo. El MCP de 98% de pureza (Aldrich) se dosificó por medio de un saturador cuya temperatura se fijó en $-9.0 \pm 1^\circ\text{C}$. Esto corresponde a una presión de vapor del MCP de 20mm de Hg. El flujo de hidrógeno fue de 0.5ml/s ; presión atmosférica (585mm de Hg). La temperatura de reacción igual a 300°C . La masa del catalizador fue de 50mg.

El pretratamiento de los catalizadores consistió en reducción a 400°C bajo corriente de hidrógeno a razón de 40ml/min durante una hora. El análisis de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo Varian 3700 equipado con detector de ionización de flama y con una columna capilar de 25m empacada con Metil-Fenil-5%-silicón.

Por otro lado se encontró la formación de los productos de deshidrogenación del MCP, los Metilciclopentenos (MCP⁺), los cuales se identificaron por espectrometria de masas en un equipo JEOL (JMS AX505WA). Estos productos adicionales son dos de los cuatro posibles isómeros del MCP⁺, el 1-metilciclopenteno y 4-metilciclopenteno (o metilenciclopenteno) cuyas diferencias en sus puntos de ebullición explican el orden de aparición en los cromatogramas.

V.4 Resultados y Discusión

V.4.1 Catalizadores monometálicos

En la Tabla V.1 se resumen las velocidades específicas, los valores de TOF y las selectividades para los catalizadores monometálicos. Se debe recordar que de acuerdo a la distribución estadística -no selectiva- favorecida por las partículas pequeñas, la relación entre el 2-metilpentano y el n-hexano deber ser igual a la unidad (2-metilpentano:3-metilpentano:n-hexano: : 2:1:2 ó 40, 20 y 40).

Dentro de este esquema, mientras mayor sea esta relación, se puede considerar que se debe a la contribución de un mayor número de partículas grandes y a la inversa, si la relación es cercana a la unidad puede atribuirse a partículas pequeñas o a ensambles de átomos de Pt relativamente pequeños, como podría ser el caso de una superficie de platino parcialmente cubierta por los átomos del segundo metal o del coque que causa la desactivación del catalizador.

TABLA V.1
HIDROGENÓLISIS DEL MCP EN LOS CATALIZADORES DE Pt/Al₂O₃

Cat.	%Disp.	V _o x10 ⁶ (mol/s.g)	TOF (molec/ sitio.s)	%Se 2MeP	%Se 3MeP	%Se nHex	%Se MCP ⁺	2MeP/ nHex
B	37.7	3.84	0.205	53.49	21.53	24.56	0.41	2.18
C	57.9	0.93	0.031	55.91	22.69	20.14	1.26	2.78
D	64.4	2.02	0.061	53.49	23.38	22.52	0.67	2.37
DI	32.7	2.24	0.134	63.34	25.22	10.64	0.79	5.95
DII	12.1	0.37	0.060	65.61	28.33	6.06	0.00	10.83

El catalizador obtenido a partir del $\text{Pt}(\text{Acac})_2$ (Cat. B) es el más activo de forma análoga a lo que ocurre en el caso de catalizadores de paladio obtenidos por impregnación del $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ en la misma reacción (11). Sin embargo, su distribución de productos se asemeja más al de los catalizadores de mayor dispersión como son el C y el D.

La variación en los TOF de los catalizadores obtenidos por sinterizaciones y a partir del compuesto clorado, sugiere un máximo en la actividad para los catalizadores de mediana dispersión. La combinación de los efectos de sitios de baja y alta coordinación es evidente por la relación de productos de la apertura del anillo, que indica que ambos mecanismos operan y que, naturalmente, en los catalizadores menos dispersos se acentúa la contribución del mecanismo selectivo. Por otra parte, se descarta una contribución importante del mecanismo vía ion carbonio ya que como se mencionó anteriormente, ayudaría a incrementar la producción del n-hexano.

V.4.2 Catalizadores bimetálicos

En la Tabla V.2 se presentan los resultados de las evaluaciones de los catalizadores bimetálicos. En la Figura V.3 se muestra el aspecto típico de los gráficos del grado de conversión con respecto al tiempo de cada serie de catalizadores bimetálicos.

Los catalizadores obtenidos a partir de los monometálicos provenientes de la impregnación del $\text{Pt}(\text{acac})_2$, subseries A y B, son más activos que los bimetálicos preparados con los monometálicos impregnados con el H_2PtCl_6 al igual que lo observado en el caso de los catalizadores monometálicos. Los catalizadores A1 y A2 se obtuvieron sin adición del HCl al medio de reacción. En el caso de los catalizadores de la subserie B, obtenidos con diferentes concentraciones de cloruros también muestran valores de V_0 relativamente altos y muy similares entre sí al igual que los patrones de selectividad, lo que corrobora que la adición de diferentes concentraciones del HCl no influye en la respuesta de los catalizadores en la hidrogenólisis del MCP al igual que en la hidrogenación del fenilacetileno.

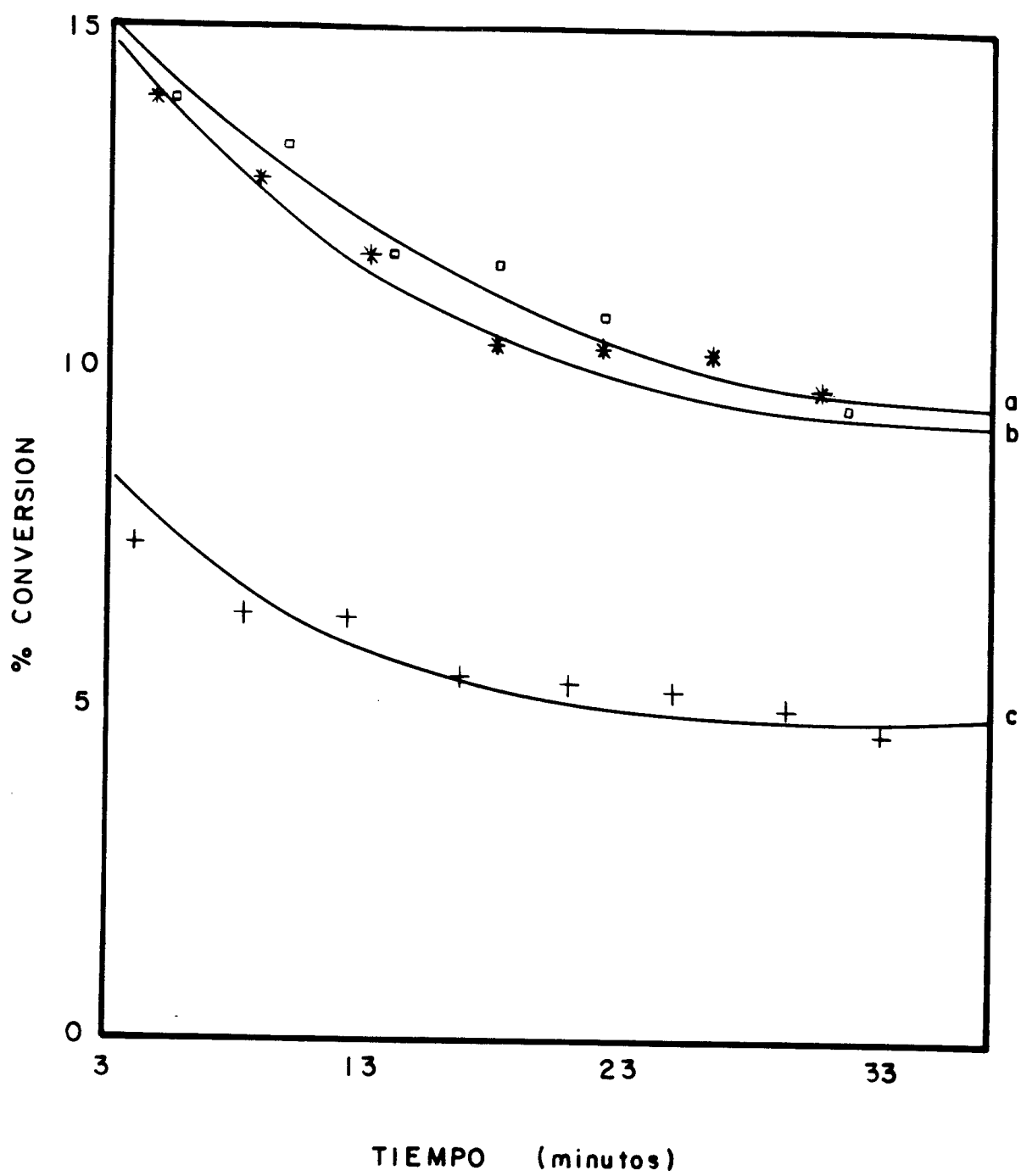


Figura V.3 Curvas de conversión vs. tiempo en la reacción de hidrogenólisis del MCP para los catalizadores a) D, b) D1 y c) D2

TABLA V.2.

**RESULTADOS DE LA HIDROGENÓLISIS DEL MCP
PRIMERA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS**

Cat.	%Au	pCl ⁻	método de obtención	V ₀ x 10 ⁶ mol/s.g	TOF molec/sitio.s	%Se 2MeP	%Se 3MeP	%Sen Hex	%Se MCP ⁺	2MeP/nHex
A1	0.14	sin HCL	Oxi.	4.54	0.22	52.83	22.93	23.94	0.30	2.21
A2	0.14	sin HCl	Rec.	4.82	0.24	53.74	22.61	23.29	0.35	2.31
B1	0.10	0.2	Oxi.	3.79	---	54.50	22.68	22.39	0.43	2.43
B2	0.21	1.0	Oxi.	3.73	---	55.48	23.31	20.87	0.33	2.66
B3	0.13	2.5	Oxi.	3.17	0.18	54.65	22.10	22.75	0.50	2.40
B4	0.12	2.5	Rec.	2.58	0.17	53.51	23.53	22.32	0.64	2.40
C1	0.06	0.2	Oxi.	2.59	0.12	57.31	22.95	18.63	1.10	2.45
C3	0.54	2.5	Oxi.	2.69	---	54.17	22.11	23.07	0.65	2.35
D1	0.21	2.5	Oxi.	2.55	0.12	59.01	24.35	16.00	0.64	3.69
D2	0.22	2.5	Rec.	3.02	0.17	60.42	21.74	17.26	0.57	3.50
DI1	0.11	2.5	Oxi.	2.35	0.23	61.79	24.36	13.05	0.80	4.73
DI2	0.11	2.5	Rec.	1.24	0.15	60.36	24.24	13.78	1.62	4.38
DII1	0.06	2.5	Oxi.	0.27	0.09	54.61	22.49	18.50	4.26	2.95
DII2	0.05	2.5	Rec.	0.20	0.05	55.91	21.19	10.06	12.84	5.56

Se puede considerar que la concentración de cloruros afecta sobre todo a la extensión o rendimiento del depósito del oro y, que como se vió en el capítulo de preparación, los catalizadores de dispersiones relativamente altas y/o preparados a partir del compuesto orgánico son más susceptibles a la oxidación, que implica la redisolución del platino.

Asimismo, en los catalizadores bimetálicos C1 y C3 con concentraciones muy diferentes de Au pero preparados a partir del catalizador C obtenido a partir del compuesto clorado y de 57.9% de dispersión, se tienen resultados muy semejantes, por lo que se repite el comportamiento de

estos catalizadores de pequeñas partículas en la hidrogenación del fenilacetileno, en el sentido de que la cantidad de oro depositada no afecta drásticamente su comportamiento. Incluso se puede observar que su actividad por sitio es mayor que la del monometálico C (comparar con la Tabla V.1). Lo anterior no implica que el Au tenga actividad en la reacción, lo cual se verificó probando el catalizador preparado por adsorción del AuCl_4^- sobre alúmina.

Las subseries obtenidas por ambos métodos redox (D, DI, DII) a partir de los catalizadores sinterizados también muestran una tendencia similar a tener mayores valores de TOF que los monometálicos respectivos. La cantidad de Au depositada en cada caso corresponde a una monocapa de hidrógeno adsorbida; sin embargo, se debe tener en cuenta que las partículas más pequeñas por tener una mayor proporción de sitios de baja coordinación que las partículas grandes, deben presentar asimismo una proporción más grande de oro depositado en tales sitios.

Los catalizadores bimetálicos provenientes del catalizador D de partículas relativamente pequeñas, presentan una distribución más selectiva que el catalizador D, Tabla V.1. Esto puede interpretarse ya sea porque el depósito de oro se lleva a cabo en los sitios de menor coordinación como se mencionó anteriormente o por el crecimiento de las partículas en el medio de la reacción redox. En estos catalizadores, no se empleó un exceso de Au como en el caso del catalizador C3.

En contraste, los catalizadores bimetálicos de las subseries DI y DII, comparados con sus catalizadores de base, presentan un patrón de selectividad orientado hacia el de pequeñas partículas, ya que es menor la relación $2\text{MeP}/n\text{-Hex}$, que puede deberse a que el oro se deposita también sobre los planos, formando nuevos sitios simples de platino que son activos para el mecanismo no selectivo.

El caso del catalizador DII2 es diferente por la formación relativamente alta del producto de la deshidrogenación del MCP. En la hidrogenación del fenilacetileno se encontró que este catalizador presenta la mayor actividad por sitio, ver la Tabla IV.2, lo que lo señala como un

catalizador eficaz para llevar a cabo reacciones de hidro-deshidrogenación. La explicación que se manejó es la relativa selectividad del depósito de oro efectuado por recarga en los sitios de baja coordinación. Sin embargo, en la hidrogenólisis del MCP esto se debería reflejar en una distribución de productos más selectiva, pero esta situación se encuentra modificada por la aparición del producto de la deshidrogenación.

Para los catalizadores bimetalicos más activos en la hidrogenólisis del MCP, se puede suponer la existencia de un mecanismo alternativo por la presencia de una especie formada por la interacción entre el Pt y el Au, favorecida por el método de preparación de los mismos sobre catalizadores monometalicos altamente dispersos. En éstos inicialmente existe un mayor número de sitios de Pt de baja coordinación, que pueden formar especies con el Au en la interfase con la alúmina y donde participa la mayor parte del platino.

La posibilidad de un mecanismo semejante ha sido sugerida (12) en el caso de la conversión del n-hexano en aleaciones de PtAu formadas por evaporación del oro en cristales simples de Pt orientados en el plano (111). En dicho trabajo se encontró que se incrementa la velocidad de isomerización con el aumento en la concentración del oro superficial. La velocidad de ciclización no aumenta de la misma forma por lo que se considera que la isomerización no se lleva a cabo solamente por el mecanismo vía intermediario cíclico. El mecanismo alternativo se podría efectuar en sitios bimetalicos triples en los que al menos uno de los átomos debe ser de Pt. Sin embargo no se especifican los intermediarios.

Por el contrario, en los catalizadores de baja dispersión o partículas grandes, el fenómeno de oxidorreducción se debe aproximar al del depósito de una capa de Au sobre una superficie de platino másico en el que especies superficiales de platino son bloqueadas parcialmente por el Au, dando lugar a una interacción esencialmente diferente de la que se tiene en los catalizadores de mayor dispersión donde cabe esperar una interacción fuerte con el soporte. Los sitios de baja coordinación presentes en los cristales grandes de platino no necesariamente tienen como segundos o terceros vecinos a las especies oxigenadas pertenecientes a la alúmina.

En el Capítulo VI se discutirán los resultados obtenidos de las evaluaciones en la ruptura del anillo del MCP efectuadas con la segunda serie de catalizadores bimetálicos en los que la mayoría se obtuvieron a partir de catalizadores monometálicos de partículas relativamente grandes y con diversas concentraciones de oro.

V. 5 Conclusiones

- Los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos más activos en la hidrogenólisis del MCP son los que se obtuvieron de la impregnación del $\text{Pt}(\text{acac})_2$.
- Los catalizadores bimetálicos obtenidos de la reacción con el oro en presencia de diferentes cantidades de cloruros, no muestran diferencias importantes en cuanto a actividad por sitio y patrones de selectividad.
- Los catalizadores monometálicos altamente dispersos, adicionados con cantidades importantes de Au presentan buena actividad en la reacción del MCP e incluso pueden incrementarla en relación al catalizador de base y su patrón de selectividad es prácticamente igual al de aquéllos con cantidades más bajas de oro.
- Los catalizadores de baja dispersión, por el contrario muestran baja actividad y la adición de pequeñas cantidades de Au modifica su patrón de selectividad hacia el de pequeñas partículas y se incrementa la formación de productos de deshidrogenación.
- Los parámetros estudiados como son el efecto del precursor, concentración de cloruros y, para los catalizadores de alta dispersión, la concentración del oro, no influyen significativamente en el comportamiento de los catalizadores bimetálicos comparados entre sí, en las reacciones de hidrogenación del fenilacetileno y de la hidrogenólisis del MCP.

- Los cambios más importantes en ambas reacciones ocurren en relación con el tamaño de partículas del catalizador de base y con respecto al método redox empleado.
- De este modo, en los catalizadores de pequeñas partículas, el comportamiento se modifica relativamente poco en lo que respecta a la selectividad, es decir el tamaño o configuración de los sitios activos cambia relativamente poco por la presencia del oro ya sea que éste se encuentre en pequeñas o grandes cantidades.
- En contraste, en los catalizadores de media y baja dispersión, el depósito del oro puede afectar en mayor grado el comportamiento de los catalizadores originales aun en pequeñas cantidades.

Bibliografía

1. Maire G., Plouidy G., Prudhomme J.C. and Gault F.G., *J.Catal.*, 4 (1965) 556.
2. Coq B., Chaqroune A., Figueras F. and Nciri B., *Appl. Catal. A. General* 82 (1992) 231.
3. Van Schaik J.R., Dessing R.P., Ponec V., *J.Catal.* 38(1975) 273.
4. Kramer R., Zuegg H., *J.Catal.*, 80 (1983) 446.
5. Vaarkamp M., Dijkstra P., van Grondelle J., Miller J.T., Modica F.S. Koningsberger D.C. and van Santen R.A., *J.Catal.*, 151 (1995) 330.
6. Anderson J.R. and Avery N.R., *J.Catal.*, 7 (1967)315.
7. Barron Y., Maire G., Muller J.M. and Gault F. G., *J.Catal*, 5, (1966) 428.
8. Anderson J.R. and McDonald R.J. and Shimoyama Y., *J.Catal.*, 20 (1971) 402.
9. Christoffel E. G. and Röbschläger K. H. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 17, No.4 (1978) 331
10. Barron, Y., Cornet D., Maire G. and Gault F.G., *J. Catal.* 2, (1963) 152.
11. Le Normand F., Kili K. and Schmitt J.L., *J. Catal.* 139 (1993) 234.
12. Yeates R.C. and Somorjai G.A., *J. Catal.* 103 (1987) 208.

CAPITULO VI

HIDROGENÓLISIS DEL MCP Y CONVERSIÓN DEL N-HEXANO
SEGUNDA SERIE DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS OBTENIDOS POR
REACCIONES REDOX

VI.1 Reformación de cadenas lineales

El proceso de reformación de naftas es uno de los más importantes para la producción de gasolinas de alto octano. En este proceso las moléculas de hidrocarburos son reconstruidas o reformadas sin un cambio en el número de sus átomos de carbono. Normalmente, las corrientes de bajo octano contienen relativamente bajas cantidades de parafinas ramificadas, naftenos, olefinas y aromáticos y grandes cantidades de parafinas de cadena larga por lo cual tienen que ser reformadas para incrementar su número de octano (1).

Las principales reacciones de reformación catalítica son: a) deshidrociclización de alcanos a hidrocarburos aromáticos b) deshidroisomerización de alquilciclopentanos a hidrocarburos aromáticos c) deshidrogenación de ciclohexanos a hidrocarburos aromáticos, d) isomerización de n-alcanos a alcanos ramificados y e) reacciones de fragmentación: hidrocracking e hidrogenólisis de alcanos y cicloalcanos a alcanos de bajo peso molecular (2).

Hasta la década de los 50, los catalizadores empleados en la refinación de naftas fueron óxido de cromo u óxido de molibdeno soportados en alúmina. Actualmente los catalizadores bimetálicos de Pt-Re/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ son comúnmente usados en reacciones de reformación. Estos modernos catalizadores despliegan una actividad mucho más alta que los óxidos metálicos soportados que fueron usados anteriormente.

En estudios fundamentales, las moléculas que se toman como modelo de las corrientes industriales son el n-hexano y/o el n-heptano. Con estas parafinas de cadena lineal, prácticamente se puede construir toda la gama de productos de alto octano como son las isoparafinas, naftenos o alquilciclopentanos, y aromáticos como benceno, y tolueno en el caso del n-heptano.

En este Capítulo se presentan los resultados de la hidrogenólisis del MCP efectuada con la segunda serie de catalizadores bimetalicos así como los resultados en la reacción de conversión del n-hexano. En los Capítulos IV y V los resultados que se encontraron con la primera serie de catalizadores bimetalicos muestran la mayor dependencia con respecto al contenido de oro en los catalizadores de dispersión baja a media. Por esta razón en lo que sigue de esta tesis, se concentran los estudios sobre los catalizadores de la segunda serie.

VI.2 Mecanismos de la conversión del n-hexano

En las reacciones de reformación típicas están involucradas varias etapas elementales, sin embargo, para simplificar se considera comúnmente que los catalizadores de reformación actúan en forma “bifuncional” separando la acción de la parte metálica correspondiente al platino como la responsable de la hidro-deshidrogenación; y, por otro lado a la función ácida del catalizador que se asigna a la alúmina, se le atribuye la isomerización esqueletal de las moléculas de hidrocarburos.

Así por ejemplo, para la formación de una parafina ramificada puede suponerse que primero debe ocurrir la deshidrogenación de la parafina lineal en la parte metálica para formar una olefina lineal que sufre ramificación por acción de la parte ácida, dando como resultado una olefina ramificada y finalmente, por hidrogenación en la parte metálica, se transforma en la parafina ramificada.

Por combinación de estos dos efectos se explica la formación de los productos de mayor octano. No obstante a lo anterior, se ha demostrado que el platino posee actividad *per se* para catalizar las reacciones de isomerización esqueletal y de apertura y cierre de anillo así como de desintegración, de manera que el proceso real debe ser mucho más complejo (3).

En el capítulo precedente se presentaron los rasgos mas generales de los mecanismos en los que participan estas moléculas de hidrocarburos y que pueden ocurrir en los catalizadores metálicos soportados. En este Capítulo se retoman las conclusiones en el sentido de que los sitios de baja coordinación de la parte metálica, propician el mecanismo cíclico -no selectivo en la hidrogenólisis del MCP- y, los sitios de mayor coordinación promueven el mecanismo Bond Shift.

VI. 3 Experimental

VI.3.1 Hidrogenólisis del MCP

La mayoría de los catalizadores bimetálicos preparados por recarga de la segunda serie (las condiciones de su obtención se mencionan en el Capítulo II), presentaron conversiones muy bajas en la hidrogenólisis del MCP a 300 °C. Con el fin de tener un cuadro más amplio de resultados, se efectuaron también las reacciones a 350°C.

Asimismo, la presión de vapor del MCP en tales corridas fue de 40mm de Hg manteniendo el saturador a 0°C; la presión global fue de 585mm de Hg. Esto modifica la relación H_2/H_c comparada con la que se mantuvo en las evaluaciones de la primera serie, de 24.4 a 13.6. Sin embargo, se ha reportado (4) que el patrón de selectividad en catalizadores de Pt/Al_2O_3 no se modifica por un cambio de esta magnitud en la presión parcial del MCP. El equipo empleado en las evaluaciones fue el mismo que ya ha sido mencionado en los Capítulos anteriores.

VI. 3. 2 Conversión del n-hexano

Los catalizadores seleccionados para la evaluación en la conversión del n-hexano fueron los de la subserie E, que como se recordará fueron obtenidos por recarga con diferentes concentraciones de oro sobre un catalizador monometálico de dispersión media, el EI. Como se mencionó en la sección introductoria, en la reacción de conversión del n-hexano sobre catalizadores metálicos soportados en

alúmina clorada cabe la posibilidad de un mecanismo bifuncional, por lo cual, para definir esta situación también se evaluaron el catalizador de referencia, el catalizador coimpregnado, el catalizador de Au/Al₂O₃, y la alúmina clorada.

Asimismo se determinó la concentración de cloro en dichos catalizadores por fluorescencia de rayos - X y se estimó la acidez total de los catalizadores más relevantes por termodesorción programada de amoníaco en un equipo AMI-3.

Los catalizadores se probaron en la conversión del n-hexano con el equipo de microrreacción en flujo continuo bajo las siguientes condiciones: temperatura de reacción de 450°C; relación molar H₂/n-hexano de 5; presión atmosférica; flujo de reactivos de 5.45ml/min. La masa de catalizador utilizada fue de 100mg. Los productos de reacción fueron analizados con una columna capilar de metilsilicón de 50m y un detector de ionización de flama.

VI. 4 Resultados y Discusión

En la Tabla VI.1 se resumen los resultados de la hidrogenólisis del metilciclopentano para la segunda serie de catalizadores.

En la Tabla VI.2 se muestran propiedades de los catalizadores evaluados en la conversión del n-hexano como son accesibilidad, y concentraciones de oro y cloro estimadas a partir de los análisis de fluorescencia de rayos-X.

Los perfiles de TPD de amoníaco de catalizadores seleccionados se muestran en la Figura VI.1. Los resultados de la evaluación en la conversión del n-hexano se presentan en las Tablas VI.3-4. Los productos de reacción se reportan en grupos; es decir, isómeros ramificados 2-metilpentano y 3-metilpentano en uno; olefinas C₆ en otro; naftenos por separado (prácticamente solo el MCP); en aromáticos solo el benceno; y en productos de desintegración son todos aquéllos con C₅ o menores.

TABLA VI 1
RESULTADOS DE LA HIDROGENÓLISIS DEL METILCICLOPENTANO A 300°C DE LA
SEGUNDA SERIE DE CATALIZADORES

CAT.	%Au	Método de obtención	Cat. de base	Vo x10 ⁶ mol/g.s	TOF molec/sitio.s	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz	2MeP/nHex
D3	0.11	Oxi.	D	3.33	N.D.	61.71	23.06	8.09	7.14	0.0	7.63
DI3	0.04	Rec.	DI	1.89	N.D.	66.48	24.00	5.35	4.17	0.0	12.43
DI4	0.38	Rec.	DI	0.07	N.D.	0.0	0.0	11.95	80.06	7.99	0.0
Ref.	0.00	---	EI	1.40	0.079	65.22	24.70	4.23	4.74	1.10	15.42
EI1	0.02	Rec.	EI	1.59	0.206	66.60	23.38	6.03	3.44	0.53	11.04
EI2	0.10	Rec.	EI	0.11	0.017	34.57	0.00	4.06	53.89	7.48	8.51
EI3	0.18	Rec.	EI	0.04	0.028	0.0	0.0	0.70	95.18	4.12	0.0
EI4	0.35	Rec.	EI	0.07	0.031	0.0	0.0	0.0	75.38	24.62	0.0
EI5	0.20	Oxi.	EI	0.10	N.D.	28.29	12.98	6.69	35.28	16.76	4.23
Coi	0.32	coim.	---	2.46	0.110	57.98	22.05	19.93	0.0	0.04	2.91

RESULTADOS A 350°C

CAT.	%Au	Método de obtención	Cat. de base	Vo x 10 ⁶ mol/g.s	TOF molec/sitio.s	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz	2MeP/nHex
D3	0.11	Oxi.	D	2.40	N.D.	50.28	22.62	11.50	15.59	0.0	4.37
DI3	0.04	Rec.	DI	2.36	N.D.	56.38	26.00	12.22	5.45	0.0	4.61
DI4	0.38	Rec.	DI	0.10	N.D.	23.78	9.91	2.24	59.96	4.11	10.62
Ref.	0.00	---	EI	3.11	0.176	53.97	24.94	12.52	7.60	0.97	4.31
EI1	0.02	Rec.	EI	2.66	0.345	53.11	24.73	11.97	9.55	0.63	4.44
EI2	0.10	Rec.	EI	0.25	0.037	47.93	15.13	4.81	32.36	0.0	9.96
EI3	0.18	Rec.	EI	0.14	0.110	18.39	7.60	1.78	62.89	9.35	10.33
EI4	0.35	Rec.	EI	0.16	0.068	8.00	2.92	0.0	82.43	6.65	---
EI5	0.20	Oxi.	EI	0.28	N.D.	33.03	15.55	9.19	29.92	12.31	3.59
Coi	0.32	coim.	---	5.94	0.266	50.20	23.59	23.53	0.0	2.68	2.13

N.D. No determinado.

VI. 4. 1. Hidrogenólisis del MCP

Como puede observarse, la actividad por sitio resulta grandemente incrementada para el catalizador con la mínima cantidad de oro depositada por recarga, el EI1 comparado con el catalizador de referencia. Es notorio que la presencia del oro pueda incrementar la actividad por sitio en bajas concentraciones. El depósito del Au puede ocurrir selectivamente en sitios de baja coordinación de los cristales del platino como son aristas, vértices, escalones, etc. La distribución de productos que tiene una relación 2MeP/nHex cercana a la del catalizador de referencia, confirma esta suposición.

En el otro extremo, el catalizador D3 que se obtuvo a partir del catalizador de 64.4% con 0.11% de oro y por oxidorreducción directa, muestra una distribución de productos orientada hacia la de partículas de mayor tamaño, comparada con el catalizador de base, Tabla V.1. Aquí también cabe la suposición de un depósito selectivo en los sitios de baja coordinación además del crecimiento de las partículas por efecto de las condiciones del método de preparación. Este comportamiento se había observado ya en la primera serie para los catalizadores D1 y D2, y se había especulado que la interacción Pt-Au en los sitios de baja coordinación de los cristales pequeños del platino podía estar influenciada también por el soporte.

Mientras que en los catalizadores D1 y D2 la cantidad de oro añadida es equivalente a una monocapa de hidrógeno Tabla II.3, Capítulo II, en el catalizador D3 sólo representa la mitad de dicha cantidad. Esto implica también que a bajos contenidos de oro, sobre catalizadores de alta dispersión se tienen resultados similares a los encontrados en partículas de mayor tamaño en cuanto a la microestructura de los sitios activos en el catalizador bimetálico.

Los catalizadores DI3 y DI4 se prepararon sobre el monometálico DI similar al EI en el sentido de haber recibido el mismo tratamiento de sinterización. Los contenidos de oro en dichos catalizadores son parecidos a los catalizadores EI1 y EI4 respectivamente y se prepararon con el fin de probar la reproducibilidad para dos concentraciones extremas de oro.

A 300°C la coincidencia en el patrón de selectividad para los catalizadores DI3 y EI1, que contienen las más bajas cantidades de oro (equivalente a media monocapa de hidrógeno adsorbido) es bastante buena, además de que es también muy semejante a la del catalizador de referencia, que no contiene oro. El patrón de selectividades se asemeja al de los catalizadores de baja dispersión por la relación 2MeP/nHex relativamente grande. Sin embargo a 350°C la distribución de productos parece haberse modificado en el sentido de las pequeñas partículas con mayor deshidrogenación que aparentemente ocurre a expensas del 2-metilpentano.

Para los catalizadores con los contenidos más altos de oro que son el DI4 y el EI4 (aproximadamente 4 monocapas), se tiene que la mayor diferencia a 300°C es la producción del n-hexano para el DI4 en contraste con el EI4 en el que no aparece. A 350°C se tiene asimismo una mayor deshidrogenación en el caso del EI4 a expensas de los productos típicos que aparecen en mayor concentración con el catalizador DI4.

Los catalizadores EI3 y EI5 se prepararon sobre el mismo monometálico EI, con una cantidad de oro comparable (2 monocapas relativas al hidrógeno adsorbido), pero por recarga y oxidorreducción directa con la finalidad de comparar los resultados probando las dos técnicas redox. Nuevamente se encuentra que la mayor diferencia es la formación de los productos de deshidrogenación a las dos temperaturas de reacción, siendo mayor en el catalizador EI3 que se preparó por recarga.

Finalmente, el comportamiento del catalizador de coimpregnación es muy semejante al que presentan los catalizadores de la primera serie preparados sobre los monometálicos de mayor dispersión, donde lo más importante es que se forman predominantemente los productos típicos de la ruptura de los enlaces C-C del MCP y que la distribución de productos está orientada hacia la de las partículas pequeñas sin formación de los metilciclopentenos, todo esto aunado a una actividad por sitio relativamente elevada. La accesibilidad que se determinó para este catalizador es de alrededor del 15%, es relativamente baja; y, en cuyo caso, para los catalizadores preparados por reacciones redox y con grandes cantidades de oro, es simultáneo a la aparición de los metilciclopentenos lo cual no ocurre en este catalizador.

VI. 4.2 Conversión del n-hexano

En la Tabla VI.2 se muestra que las concentraciones estimadas de cloro son menores al 1% en los catalizadores bimetalicos el cual es un valor cercano al que se maneja en catalizadores típicos de reformación (4). Los resultados de las determinaciones de la acidez total efectuadas por TPD de amoniaco a algunos catalizadores muestran que la acidez es comparable en todos ellos como cabe esperar por los niveles de cloro que son muy semejantes (5).

TABLA VI.2

CATALIZADORES EVALUADOS EN LA CONVERSIÓN DEL N-HEXANO

Catalizador	Método de obtención	Cat. de base	%Au*	Acidez total ($\mu\text{molNH}_3/\text{g}$)	%Cl*	% Acces.
Referencia	---	EI	---	202.0	0.45	34.4
EI1	Rec.	EI	0.01	---	0.54	17.1
EI2	Rec.	EI	0.10	---	0.42	14.9
EI3	Rec.	EI	0.18	---	0.82	2.9
EI4	Rec.	EI	0.35	217.9	0.77	6.5
AuAl	impregn.	---	0.4	218.8	0.5	---
AlCl	impregn.	---	---	219.0	1.0**	---
COI	coimp.	---	0.40	---	0.52	15.6

AuAl oro en alúmina; AlCl alúmina clorada

*Estimada por fluorescencia de rayos-X

**Nominal

En la Tabla VI.3, se observa que los valores de TOF son mayores para los catalizadores bimetalicos lo cual ya se ha observado anteriormente tanto en la hidrogenólisis del MCP como para algunos catalizadores en la hidrogenación del fenilacetileno.

Las constantes de desactivación no siguen una tendencia muy clara con respecto al catalizador de referencia aunque tienden a disminuir con el aumento en la cantidad de oro. En los bimetalicos, a

TABLA VI.3

RESULTADOS DE ACTIVIDAD EN LA CONVERSIÓN DEL N-HEXANO

Catalizador	$V_o \times 10^6$ (mol/s.g)	TOF (molec/sitio s)	$K_d \times 10^4$ (s ⁻¹)
Referencia	2.15	0.122	1.27
EI1	1.1	0.143	1.7
EI2	0.83	0.123	0.83
EI3	0.58	0.464	1.0
EI4	1.10	0.478	0.33
Coi	3.00	0.344	2.7
AuAl	0.39	---	0.04
AlCl	0.56	---	0.22

altos contenidos de oro, los catalizadores se desactivan menos quizás por un efecto similar al de la adición de azufre en catalizadores de platino (6).

El catalizador obtenido por coimpregnación es uno de los más activos, sin embargo, su desactivación es también la más alta. Otro resultado interesante es que las velocidades específicas que presentan los catalizadores AuAl y AlCl son comparables a las de los bimetálicos y sus constantes de desactivación son las más bajas. La mayor desactivación que presentan los catalizadores metal-soporte se debe a que la parte metálica promueve una mayor ruptura de enlaces C-H, es decir la mayor formación de precursores de coque.

Por lo que respecta a la selectividad, la tendencia en los bimetálicos obtenidos por recarga es hacia un aumento en la producción de olefinas a bajas cantidades de oro, pero que decae a las mayores concentraciones. La producción de isómeros C₆ es prácticamente igual en todos hasta el EI3. Como se recordará la isomerización se favorece también en los sitios de baja coordinación del platino por el mecanismo cíclico que requiere de sitios de baja coordinación. Este mecanismo también conduce a la producción de los compuestos cíclicos, sin embargo, éstos no aumentan en la misma medida sino que disminuyen gradualmente con el aumento en la cantidad de oro y al mismo tiempo se da un marcado

TABLA VI.4

RESULTADOS DE SELECTIVIDAD EN LA CONVERSIÓN DEL N-HEXANO

Catalizador	benceno	hexenos 1C ₆ ⁼ -2C ₆ ⁼	naftenos MCP	isómeros C ₆ 2MC ₅ -3MC ₅	Cracking C ₄ -C ₅
Referencia	28.67	13.93	22.53	16.85	18.03
EI1	20.12	40.95	6.66	13.61	18.66
EI2	12.50	46.37	2.80	17.04	21.28
EI3	12.54	29.84	1.56	17.14	38.92
EI4	6.86	7.73	0.00	0.00	85.41
Coi	53.33	18.00	3.68	5.63	19.96
AuAl	0.00	0.00	0.00	0.00	100
AlCl	0.00	0.00	0.00	0.00	100

incremento en la desintegración al aumentar el contenido de Au, sobre todo en el caso del catalizador EI4. Los productos de cracking son los únicos en el caso de los catalizadores AuAl y AlCl.

De la misma manera que en la reacción de hidrogenólisis de MCP se observa mayor selectividad hacia la formación de productos olefinicos en la reacción de n-hexano en catalizadores de contenidos bajos y medios de Au. Además al parecer el oro actúa en estos catalizadores como veneno para los sitios en los cuales se lleva a cabo la ciclización 1,5 del n-hexano disminuyendo la producción de MCP y favoreciendo la ciclización 1,6 del n-hexano. Una situación semejante se reporta para las aleaciones de Pt-Au obtenidas sobre cristales de platino orientados en los planos (111) (7), donde se encontró que la velocidad de isomerización aumenta con el contenido de oro, pero no así la formación de los productos cíclicos.

Se ha reportado (8) que el mecanismo de ciclización 1,6 del n-hexano se realiza por la formación de un intermediario ciclohexatrieno, el cual requiere quimisorberse en sitios particulares de la superficie

del platino. Por otra parte, (9) se ha sugerido que los átomos de Pt de baja coordinación o los átomos de Pt aislados, es decir sitios relativamente electrodeficientes son los más activos para la deshidrociclización. Ya se mencionó que la presencia del oro implica un efecto geométrico que consiste en una dilución de los átomos de platino, disminuyendo el tamaño de los ensambles que pueden actuar de forma análoga a las partículas pequeñas de platino de los catalizadores de mayor dispersión. Sin embargo, también se señaló que la influencia del soporte que se tiene en las pequeñas partículas constituye una diferencia importante con los ensambles pequeños de platino que se generan por la presencia del oro en partículas más grandes.

Adicionalmente, en estudios que se han reportado (10), se han obtenido aleaciones de PtAu en la región de bajas concentraciones de Pt de 10%atom, donde solamente existe una fase y el platino está altamente diluido por el oro. En esas condiciones se observa la formación de metilciclopentenos y de benceno en el caso de la hidrogenólisis del MCP; pero en el caso de la conversión del n-hexano se tiene el predominio de la reacción de isomerización a la temperatura de 400°C. En el trabajo referido, se obtuvo por coimpregnación, una aleación de PtAu soportada sobre sílice y estabilizada por un tratamiento de calcinación a 700°C. Los autores no mencionan explícitamente si el soporte tiene acidez y la posibilidad de su participación en la reacción.

A muy altos contenidos de Au, como es el caso del catalizador EI4, la actividad de la función metálica disminuye considerablemente, mientras que la reacción atribuible al soporte como es la reacción de cracking es la que se mantiene. Tanto la alúmina clorada como el catalizador AuAl presentan solamente cracking, lo cual descarta la posibilidad de contribución importante del soporte *per se* a las reacciones de reformación bajo las condiciones de la evaluación.

Cabe recordar que en la ruptura del MCP, el n-hexano no es el producto predominante como sería el caso si el mecanismo por ion carbonio se presentara en los sitios ácidos del catalizador. Por otra parte la acidez total en el catalizador EI4 es semejante a la del catalizador de referencia y a la del catalizador AuAl según la Figura VI.1. Este resultado no es sorprendente, en virtud de que todos los catalizadores se prepararon en un medio donde la cantidad de cloruros es casi 80 veces mayor a la

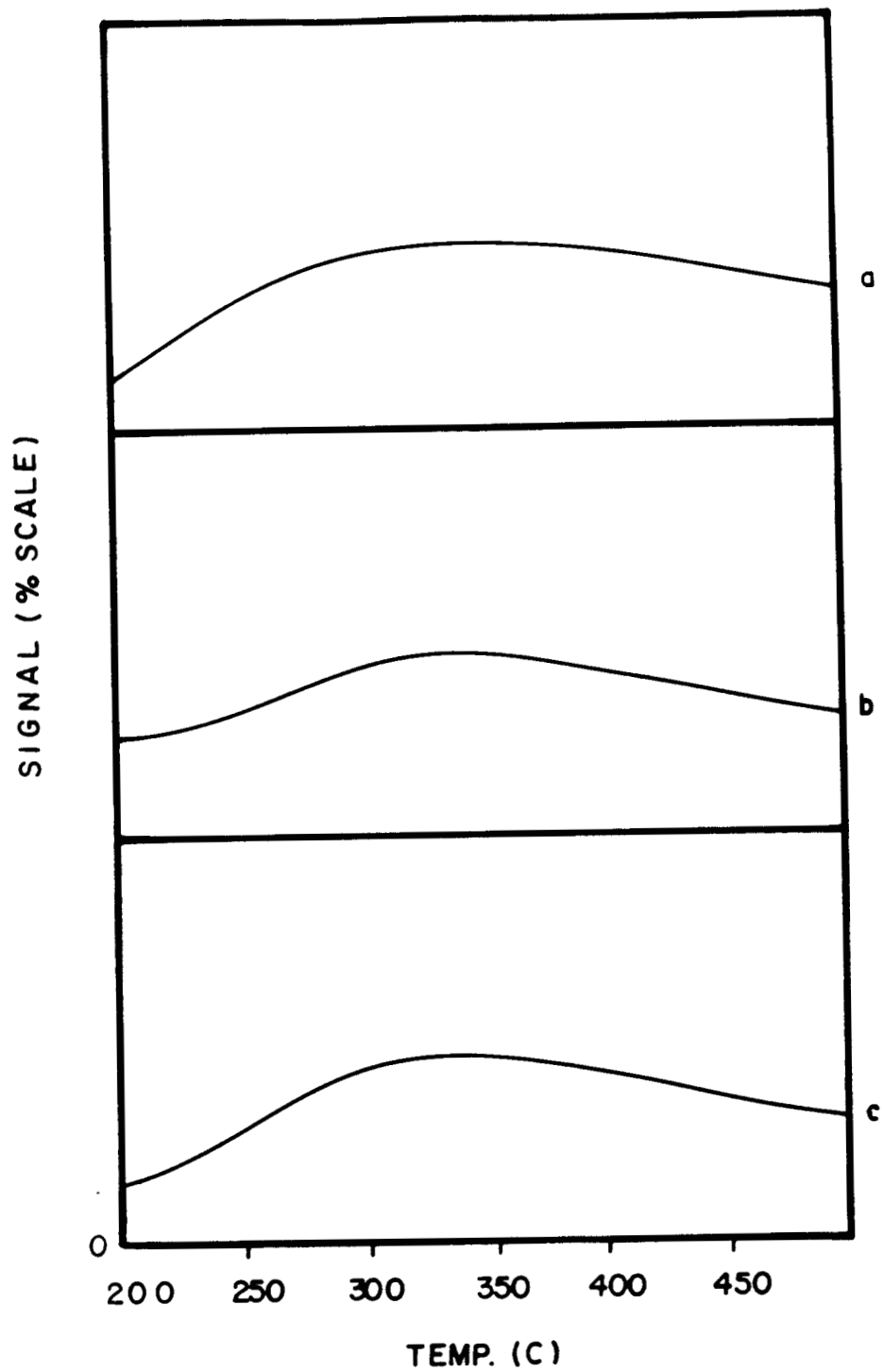


Figura VI.I. Perfiles de TPD de amoníaco de los catalizadores a) Referencia (Pt/Al₂O₃), b) AuAl (Au/Al₂O₃) y c) EI4 (Pt Au/Al₂O₃)

cantidad proveniente del AuCl_4^- por lo que deberían presentar un contenido semejante de Cl^- como se corroboró en el análisis por fluorescencia de rayos-X. Sin embargo, no se excluye la posibilidad del mecanismo bifuncional referida anteriormente, ya que la premisa en éste es la previa deshidrogenación de las moléculas del hidrocarburo en la función metálica. Si esta última se encuentra inhibida como en el caso del catalizador EI4, la reacción predominante es la del soporte y es la desintegración.

De nueva cuenta, el catalizador obtenido por coimpregnación muestra un comportamiento en selectividad que es completamente distinto a las tendencias que muestran los catalizadores obtenidos por recarga. Esto demuestra claramente la diferencia entre ambos métodos de obtención y que las técnicas basadas en reacciones redox pueden conducir a configuraciones que implican una mayor influencia del oro sobre el platino.

De esta forma, adicionalmente al efecto geométrico que puede tenerse de la interacción entre el Pt y el Au, existe la posibilidad de un efecto electrónico que modifica la fuerza de interacción entre los intermediarios y los sitios activos afectando la reactividad de las especies adsorbidas, lo que conduce a la desorción de los compuestos parcialmente deshidrogenados. Esto impide que se formen los productos típicos de la ruptura del MCP e inhibe la mayor deshidrogenación que conduciría a la aumentar la formación de benceno como en el caso del catalizador coimpregnado. Además también se inhibe un mayor depósito de los precursores del coque, lo que se refleja en la menor desactivación que tienen los catalizadores de la serie EI. En el Capítulo VIII se discutirá más ampliamente sobre el asunto de la autodesactivación por depósito de coque.

VI. 5 Conclusiones

- Los catalizadores monometálicos de baja dispersión adicionados con cantidades pequeñas de oro muestran poco cambio en sus patrones de selectividad en la hidrogenólisis del MCP con respecto al catalizador de referencia.

- En el extremo de altas concentraciones de oro se inhibe la formación de los productos típicos de la ruptura del anillo del MCP.
- A grandes concentraciones de oro se favorece la producción de metilciclopentenos, lo que indica que la actividad de los sitios de platino se modifica por su interacción con el oro.
- En contenidos bajos a medios el oro también favorece las reacciones de deshidrogenación en la conversión del n-hexano.
- Los sitios formados con un exceso de oro son capaces de catalizar la deshidrociclización, pero no la formación del alquilciclopentano.
- La desintegración en la conversión del n-hexano que se tiene a los contenidos más altos del oro se puede atribuir a la acción del soporte.

Bibliografía.

1. Menon G., Sieders J., Streefkerk F.J. and Van Keulen G. J. H., *J. Catal.* 29, (1973) 188.
2. Anderson J.R. and Baker B.G., *Proc. Roy. Soc. Ser., A* 271 (1963) 402.
3. Erhard G.C., Kart.H R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 17, No. 4 (1978) 331.
4. Vaarkamp M., Dijkstra P., Van Grondelle J., Miller J:T : Modica F.S., Koningsberger D.C. and Van Santen R.A. *J. Catal.* 151 (1995) 330.
5. Augustine S.M., Alameddin G.N. and Sachtler W.M.H. *J. Catal.* 115 (1989) 217.
6. Shum V.K., Butt J.B. and Sachtler W.M.H., *J. Catal.*, 99 (1986) 126.
7. Sachtler J.W.A. and Somorjai G.A., *J. Catal.*, 81 (1983) 77.
8. Gault F.G., *Advances in Catalysis*, Vol. 30 (1981) 1.
9. Anderson J. R. and McDonald, R. J., *J. Catal.* 20 (1971) 147.
10. Clarke J.K.A., Kane A.F. and Baird T., *J. Catal.*, 64 (1980) 200.

**EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LOS CATALIZADORES OBTENIDOS
POR REACCIONES REDOX**

VII.1 Introducción

En este capítulo se revisa con mayor detalle el comportamiento de los catalizadores bimetalicos de PtAu/Al₂O₃ en lo que respecta a su estabilidad ante los tratamientos térmicos y condiciones ambientales.

En este estudio, las concentraciones de platino y oro que se trabajaron están comprendidas en el “gap” de miscibilidad del diagrama de fases (1), ver Figura I.1 y Tabla III.1, lo cual teóricamente implica que en las partículas metálicas deben coexistir dos fases de diferente composición. En la sección de antecedentes se mencionó que para lograr el equilibrio termodinámico de una aleación consistente en una película delgada, es suficiente calentar durante una hora a la temperatura de 0.3T_m siendo T_m el punto de fusión en unidades absolutas (2).

De acuerdo al diagrama de fases, el punto de fusión de la aleación del platino y el oro en la región del gap, sería superior a los 1800K por lo que el tratamiento térmico a 773K durante 6 horas que se aplicó a todos los catalizadores bimetalicos debiera garantizar la estabilidad de las fases que se forman. Sin embargo, no se realizó un estudio relativo a la estabilización térmica porque la cuestión de la formación de una aleación bifásica en toda la extensión de las partículas metálicas de un catalizador soportado se considera hasta cierto punto irrelevante por las siguientes razones:

1. el método de preparación basado en reacciones redox se establece con el fin de lograr en principio una interacción en la superficie de las partículas de platino, más que al interior de las mismas;

2. Tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 773K durante tiempos prolongados producen también la sinterización de las partículas metálicas y la transición de fases del soporte, que en este caso es la γ -alúmina (4), hechos que se constataron por microscopía electrónica. En el caso de catalizadores soportados ambos efectos se consideran adversos para su funcionamiento.

Para lograr el equilibrio termodinámico de las dos fases de diferente composición de la aleación, se debe favorecer la interdifusión de ambos metales. En la obtención de películas de aleaciones por evaporación, la interdifusión ocurre más fácilmente ya sea porque existe una mayor concentración de defectos o porque las trayectorias de difusión son más cortas (3). Por otra parte, la composición superficial de la aleación, donde se espera el enriquecimiento en el componente con la energía de superficie más baja, a su vez puede ser diferente de la composición del interior del cristalito.

La interdifusión es posible hasta cierto punto durante la reacción redox solamente para los casos de una gran cantidad de oro, en exceso con respecto a la que puede depositarse por el platino (ó hidrógeno adsorbido) superficial.

Desde el punto de vista electroquímico, es perfectamente posible lograr el depósito de una película metálica sobre la superficie de otro metal o incluso sobre un sustrato no metálico. La necesidad de un tratamiento de estabilización de la estructura formada depende de la naturaleza del depósito y de las necesidades o usos finales.

En la obtención de catalizadores bimetálicos por reacciones redox, surge la necesidad de un tratamiento reductor adicional a alta temperatura en corriente de hidrógeno, dada la posibilidad de estados de oxidación diferentes a cero de los metales en virtud del medio ácido utilizado. La naturaleza de la atmósfera puede afectar la composición superficial de una aleación, ya que como se ha reportado (5) puede haber migración de los átomos del componente con mayor afinidad por el gas, a la superficie de la misma. Esta situación

plantea la posibilidad de una modificación de la microestructura superficial de los sitios creados por la interacción redox.

Los resultados en las evaluaciones de los catalizadores bimetalicos en la hidrogenólisis del MCP sugieren la posibilidad de un rearrreglo de la microestructura que ocurrió bajo condiciones ambientales por lo que se considera de interés mencionar las implicaciones de este efecto de “envejecimiento” que experimentaron algunos catalizadores.

VII.2 Resumen de la Experimentación

La primera serie de catalizadores bimetalicos se preparó variando parámetros del medio de la reacción redox, pH, concentración de AuCl_4^- , etc. Todos los catalizadores bimetalicos fueron tratados bajo condiciones similares después de la reacción redox: secado a 120°C ; reducción en flujo de hidrógeno durante 6 horas a 773K ; almacenados bajo idénticas condiciones ambientales de aire, humedad, temperatura, etc.

Estos catalizadores fueron evaluados en la hidrogenación del fenilacetileno en un lapso de 2 meses después. La hidrogenólisis del metilciclopentano se efectuó cerca de 6 meses más tarde. Posteriormente se preparó la segunda serie de catalizadores bimetalicos y se caracterizaron en un lapso de alrededor de un mes después de su obtención. Como se recordará los catalizadores fueron caracterizados por TPD de hidrógeno y evaluados en la hidrogenólisis del MCP y la conversión del n-hexano en este orden, dentro de los 4 meses siguientes a su obtención.

Como se mencionó en el Capítulo II referente a la preparación de catalizadores, se repitió la obtención de los catalizadores bimetalicos de menor y mayor contenido de oro a partir del catalizador DI, los etiquetados como DI3 y DI4. Estos catalizadores también se evaluaron en la hidrogenólisis del MCP y se les determinaron sus perfiles de TPD.

Los resultados en la reacción de la ruptura del anillo del MCP en cuanto a la selectividad fueron similares a los de los catalizadores EI1 y EI4, Tabla VI.1, sin embargo hubo ligeras diferencias con respecto a la formación de los productos de deshidrogenación del MCP, por lo que se repitieron las evaluaciones con toda la serie de los catalizadores bimetálicos obtenidos a partir del EI (EI1, EI2, el EI3, el EI4 y el EI5).

Los catalizadores de mayor contenido de oro, el EI4 envejecido y DI4 recién obtenido se caracterizaron por difracción de rayos-X , así como el catalizador monometálico de platino y el de oro en alúmina (AuAl) para determinar además sus funciones de distribución radial. Asimismo, se repitió el TPD de hidrógeno del catalizador EI4 naturalmente, en un tiempo mayor a los 6 meses después de su obtención.

VII.2.1 Determinación de los espectros de difracción de rayos-X

Los espectros de difracción de rayos-X fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-500 con un tubo ánodo de cobre acoplado. La radiación $K\alpha$ fue seleccionada con un monocromador. Para estimar los parámetros de celda de los catalizadores soportados se empleó como estándar interno el pico (400) de la γ -alúmina y el intervalo en 2θ de 45 a 47 grados, con barrido por pasos y a tiempos largos de conteo del pico de platino (200).

Los difractogramas también fueron medidos con un tubo anticátodo de molibdeno de rayos-X. La radiación del MoKa fue seleccionada con un filtro de zirconio. En esta forma fue posible alcanzar los valores más altos de los parámetros angulares ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ donde θ es el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda).

Los valores de intensidad tomados a intervalos de $\Delta 2\theta = (1/8)^\circ$ a partir de $2\theta = 4^\circ$ a $2\theta = 130^\circ$ fueron los datos de entrada para el Programa de Magini y Cabrini (6), para la obtención de las funciones de distribución radial que se interpretan en términos de las distancias interatómicas reportadas.

VII.3 Resultados en quimisorción

En la Figura VII.1 se comparan los perfiles de TPD de hidrógeno obtenidos con el catalizador EI4 fresco y envejecido. Se observa que para este último aparece un pico importante a baja temperatura (88°C), lo cual contrasta con el primer TPD corrido poco después de su preparación en el que solamente se observa un ligero abultamiento cerca de los 144°C y un pico achatado cuyo máximo se ubica en los 414°C . Este perfil se reporta en la Figura III.7.

El perfil del catalizador DI4 fresco que se preparó bajo las mismas condiciones que el EI4, se presenta también en la Figura VII.1, y al igual que el EI4 fresco no presenta ningún pico importante de desorción.

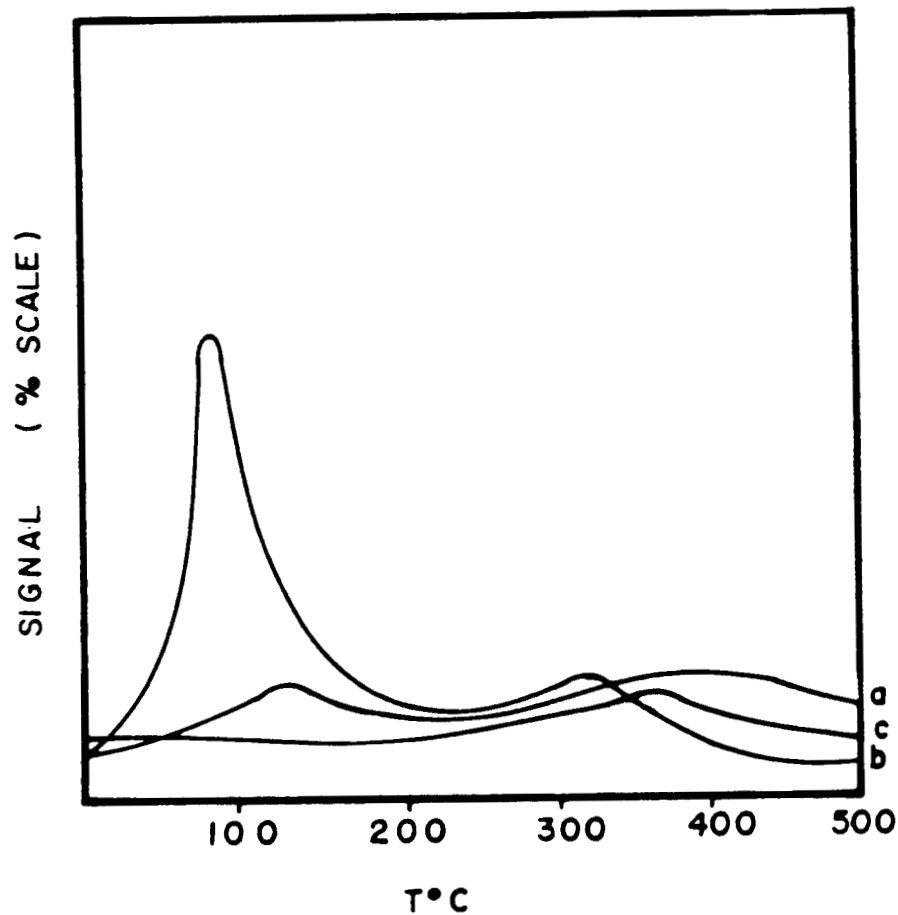


Figura VII.1 Perfiles de TPD de hidrógeno de los catalizadores a) EI4 fresco, b) EI4 envejecido y c) DI4 fresco.

Un efecto similar para la desorción del CO se ha observado (7) en las aleaciones de PtAu formadas por evaporación de Au para obtener depósitos epitaxiales. A mayor depósito del Au disminuye el pico correspondiente y se interpreta como la disminución de los sitios disponibles de Pt por efecto ensamble.

VII.4 Resultados en la hidrogenólisis del metilciclopentano

En la Tabla VII.1A se resumen los resultados de ruptura del anillo del MCP practicada poco después de la obtención de los catalizadores, en donde se observa la aparición de los dos productos adicionales que se identificaron como isómeros del metilciclopenteno, el 1-metilciclopenteno y el 4-metilciclopenteno que, por sus puntos de ebullición eluyen antes y después del metilciclopentano respectivamente (se reportan como MCP=). Estos productos de deshidrogenación del metilciclopentano, aparecen en mayor grado en los catalizadores con la mayor cantidad de oro que son los EI3, EI4 y DI4.

En la misma tabla se reportan los resultados de las evaluaciones practicadas con los catalizadores envejecidos, donde se observa que el grado de conversión de los mismos se ha incrementado y la distribución de productos se ha modificado hacia la disminución de los productos de deshidrogenación y aumento de los productos típicos de la hidrogenólisis en la relación ya conocida de $2\text{MeP} > 3\text{MeP} > n\text{Hex}$.

No se presentan los resultados de desactivación, dado que las conversiones iniciales de los catalizadores frescos preparados por recarga con los contenidos más altos de oro, son demasiado bajas, aunque se mantienen estables en el curso de la evaluación.

Por otra parte se observa que el cambio de temperatura de 300 a 350°C, influye en el patrón de selectividades. El cambio de una distribución que corresponde a partículas relativamente grandes (menor formación de n-hexano) hacia la de partículas pequeñas, en

los catalizadores de referencia y EI1. Esta situación ya fue discutida en el Capítulo anterior y se puede resumir considerando que puede deberse a dos causas: a) depósito de carbono que también diluye los sitios superficiales de Pt e influye para reducir la incidencia del mecanismo selectivo y b) cambio en el mecanismo de la reacción provocado por la elevación de la temperatura.

Los catalizadores envejecidos EI3 y EI5, obtenidos por recarga y oxidorreducción directa respectivamente, presentan distribuciones de productos muy similares, comparados con las obtenidas en las primeras evaluaciones donde se encontró que existían ciertas diferencias en el patrón de selectividades, que sugieren la mayor producción de olefinas para el catalizador obtenido por recarga.

Del examen de las tablas se observa que existe una tendencia a la igualación del patrón de selectividad que presentan los catalizadores envejecidos. Las diferencias con los resultados de las primeras evaluaciones son más acentuadas en el caso de los catalizadores bimetalicos de mayores contenidos de oro, desde el EI2 al EI5. Al parecer el catalizador de referencia al igual que el catalizador de menor contenido de oro, el EI1 no modifican su respuesta en forma significativa por efecto del añejamiento. Se ha reportado (8) que catalizadores de PtAu soportados en alúmina experimentan modificaciones en su comportamiento catalítico por tratamientos de calcinación/reducción a diferencia de lo que ocurre en catalizadores soportados en sílice en los que no se observa semejante efecto.

En esta tesis los catalizadores de mayor contenido de oro experimentaron el rearrreglo de su microestructura bajo condiciones ambientales, en virtud de que no se realizó ningún tratamiento de calcinación después de su obtención por las reacciones redox. Con el objeto de confirmar este efecto, se llevó a cabo un tratamiento de envejecimiento “acelerado” al catalizador recién preparado, el DI4 que consistió en la calcinación a 450°C durante 10 horas en flujo de aire y posterior reducción en hidrógeno a 500°C durante seis horas. Se llevó a cabo la evaluación y caracterización por FDR del mismo. Los resultados de las evaluaciones practicadas se resumen en la Tabla VII.2.

TABLA VII. 1A
RESULTADOS DE LA HIDROGENÓLISIS DEL MCP A 300°C
CATALIZADORES FRESCOS

Catalizador	%X	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz
300°C						
Referencia	6.52	65.22	24.70	4.23	4.74	1.10
EI1	7.37	66.60	23.38	6.03	3.44	0.53
EI2	1.06	34.57	0.00	4.06	53.89	7.48
EI3	0.31	0.0	0.0	0.70	95.18	4.12
EI4	0.46	0.0	0.0	0.0	75.38	24.62
EI5	0.94	28.29	12.98	6.69	35.28	16.76
DI3	8.78	66.48	24.00	5.35	4.17	0.0
DI4	1.66	0.0	0.0	11.95	80.06	7.99

CATALIZADORES ENVEJECIDOS

Catalizador	%X	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz
Referencia	6.71	67.26	23.27	4.49	3.32	1.65
EI1	6.86	65.43	24.80	6.56	3.21	0.0
EI2	2.27	49.41	21.40	13.56	15.62	0.0
EI3	5.95	43.25	16.78	17.23	22.69	0.0
EI4	5.67	39.51	19.93	9.44	31.11	0.0
EI5	3.41	46.27	20.29	18.84	14.60	0.0

TABLA VII. 1B
RESULTADOS DE LA HIDROGENÓLISIS DEL MCP A 350°C
 CATALIZADORES FRESCOS

Catalizador	%X	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz
Referencia	14.44	53.97	24.94	12.52	7.60	0.97
EI1	12.37	53.11	24.73	11.97	9.55	0.63
EI2	4.96	47.93	15.13	4.81	32.36	0.0
EI3	1.93	18.39	7.60	1.78	62.89	9.35
EI4	2.52	8.00	2.92	0.0	82.43	6.65
EI5	5.80	33.03	15.55	9.19	29.92	12.31
DI3	17.16	56.38	26.00	12.22	5.45	0.0
DI4	3.21	23.78	9.91	2.24	59.96	4.11

CATALIZADORES ENVEJECIDOS

Catalizador	%X	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz
Referencia	16.55	50.11	21.74	19.98	2.42	5.74
EI1	13.45	50.14	24.05	14.91	9.17	1.73
EI2	4.68	47.15	17.76	7.30	27.78	0.0
EI3	7.77	45.40	20.92	18.15	15.03	0.0
EI4	7.02	42.83	20.06	11.45	24.39	1.28
EI5	6.38	45.72	20.32	11.66	22.29	0.0

Aún cuando existen diferencias entre los resultados obtenidos para ambos catalizadores se aprecia la tendencia en el catalizador DI4, que fue sometido a un tratamiento severo de calcinación, a presentar un comportamiento que se asemeja al de los catalizadores con menor contenido de oro, al igual que el EI4 envejecido.

TABLA VII.2

**RESULTADOS DE LA HIDROGENOLISIS DEL MCP
COMPARACIÓN ENTRE LOS CATALIZADORES EI4 y DI4**

Catalizadores frescos

Catalizador	%X	2MeP	3MeP	nHex	MCP=	Bz
DI4*	1.66	0.0	0.0	11.95	80.06	7.99
EI4*	0.46	0.0	0.0	0.0	75.38	24.62
DI4**	3.21	23.78	9.91	2.24	59.96	4.11
EI4**	2.52	8.00	2.92	0.0	82.43	6.65

Catalizador EI4 envejecido y DI4 calcinado

DI4*	3.51	54.39	20.52	17.34	7.74	0.00
EI4*	5.67	39.51	19.93	9.44	31.11	0.0
DI4**	6.56	43.41	22.07	17.68	16.85	0.0
EI4**	7.02	42.83	20.06	11.45	24.39	1.28

* a 300°C

** a 350°C

VII.5 Resultados de los estudios de difracción de Rayos-X

En los difractogramas de las muestras que se presentan en la Figura VII.2 se presentan los picos de la γ -alúmina y se comparan con los de los catalizadores de platino monometálico y el correspondiente al bimetálico EI4 que se seleccionó por ser el catalizador con el mayor contenido de oro. El intervalo en 2θ seleccionado es de 45.0 a 47.5°. El primer pico importante es de la γ -alúmina y sirve como referencia, el segundo pico corresponde a $d=1.96\text{Å}$, del plano (200) del platino en la muestra del catalizador monometálico, el parámetro de celda es 3.92Å . En el espectro del catalizador EI4 se aprecia asimismo un pico en la misma posición por lo que el parámetro de celda también es de 3.92Å lo que indica que se trata del platino metálico y no existe una aleación de Pt-Au.

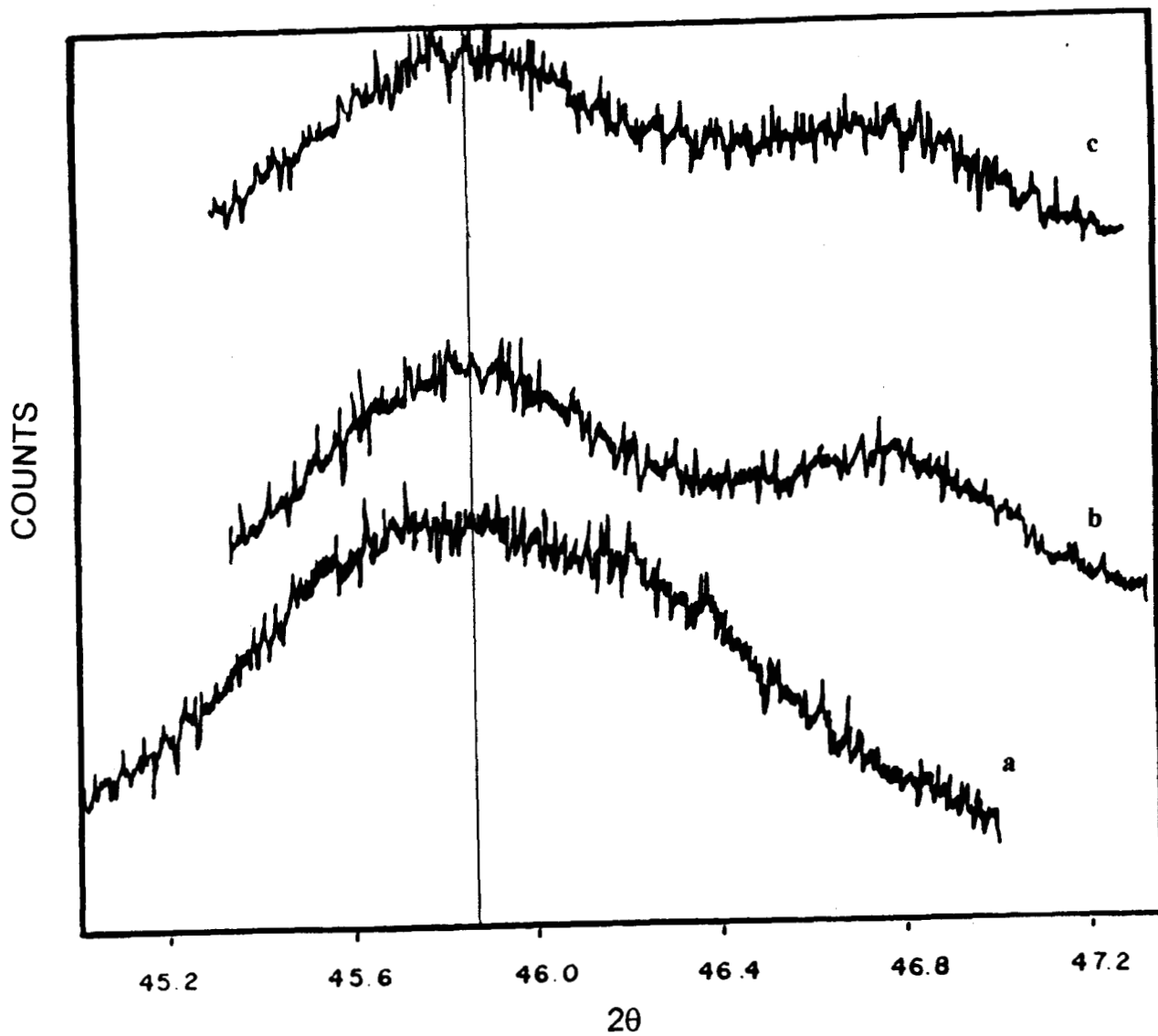


Figura VII.2 Espectros de difracción de rayos-X de a) γ -alúmina, b) Pt/Al₂O₃ (catalizador de referencia) c) EI4 añejado

En la Figura VII.3 se presenta la comparación entre las oscilaciones que corresponden a los catalizadores bimetálicos y las que se obtienen con muestras de los catalizadores monometálicos de platino y oro en alúmina y alúmina pura (referencia, AuAl y AlCl). Las oscilaciones del bimetálico, claramente pueden ser consideradas como la suma de las oscilaciones correspondientes a la muestra de Pt/Al₂O₃ y a la de Au/Al₂O₃ lo cual puede ocurrir si: a) el Pt y el Au se encuentran por separado en el soporte y b) el Au se encuentra cubriendo al Pt sin mezclarse con él (como tendría que ser el caso de la aleación). Este caso se asemeja al modelo de “cereza” para aleaciones de dos fases (9). Sin embargo, la diferencia es que en nuestro caso el oro cubre a las partículas de platino en lugar de una capa monofásica de la aleación recubriendo otra fase de la misma con diferente composición.

Sin embargo, en la Figura VII.4 en los espectros de difracción de rayos-X (corridos en la región de ángulos grandes y con tiempos largos de conteo) de las muestras de los catalizadores bimetálicos EI4 añejado y DI4 fresco, se puede observar un cierto grado de asimetría en el pico relativamente ancho cuyo máximo se ubica en los 46.8° y que corresponde al catalizador DI4 recién obtenido. Por su parte el catalizador EI4 añejado, presenta un pico más simétrico en la misma posición. Para comparar en la Figura VII.4 se presenta el espectro corrido bajo las mismas condiciones del catalizador DI4 sometido al tratamiento de calcinación, el cual al igual que el del EI4 es más simétrico.

La asimetría del pico del catalizador fresco puede deberse a dos causas: a) un traslape de 2 picos muy cercanos entre sí, en cuyo caso se debería de detectar en el espectro del catalizador añejo o bien b) la asimetría es resultado de esfuerzos en los cristalitos originados por la presencia del segundo metal. Por efecto del añejamiento, puede suponerse que ocurre un rearrreglo de la microestructura de los cristales liberando dichos esfuerzos y por lo tanto, los picos resultan más simétricos. En la Figura VII.5 se representa esquemáticamente el proceso.

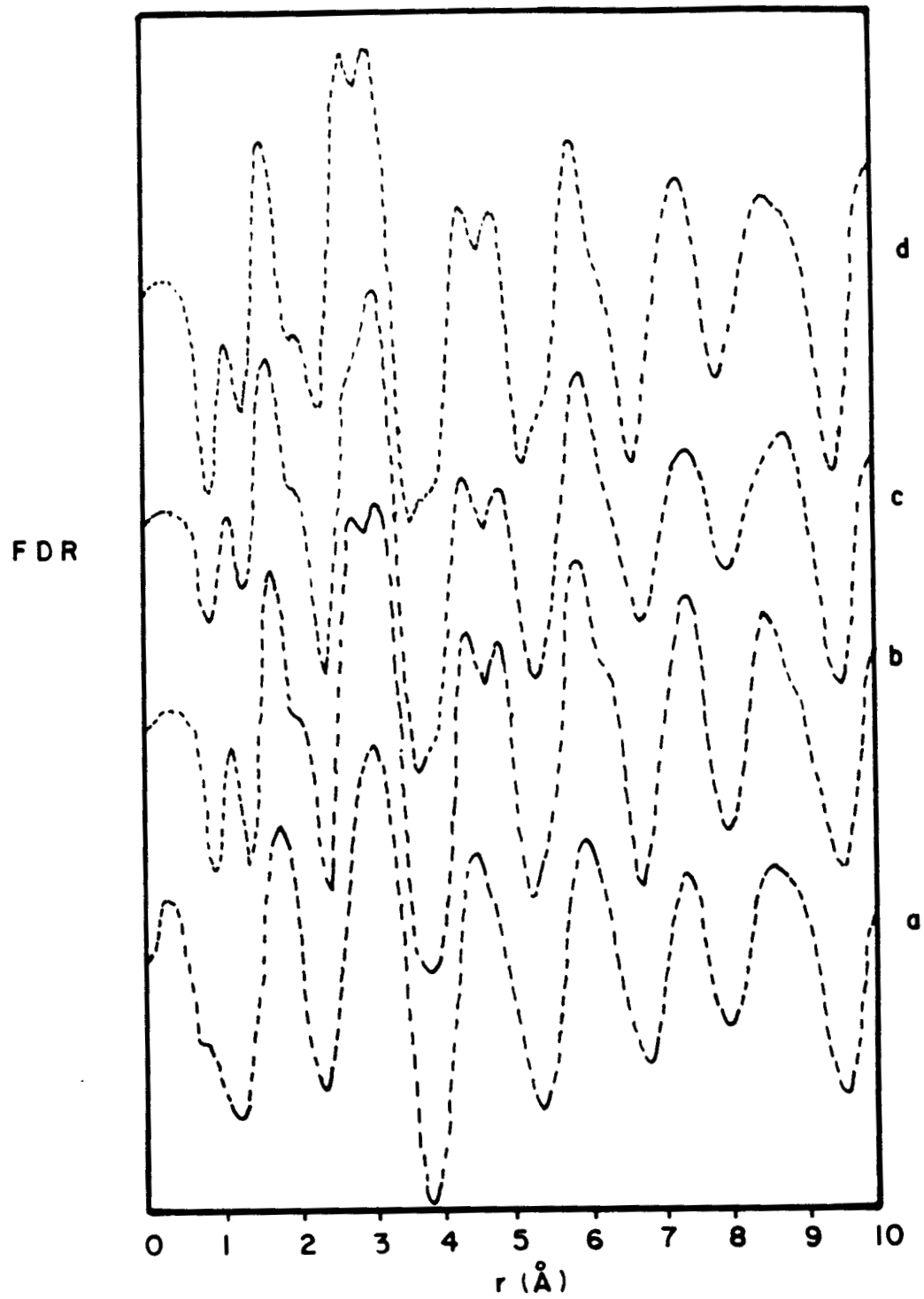


Figura VII.3 Funciones de distribución radial de los catalizadores a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y d) $\text{Pt-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (EI4).

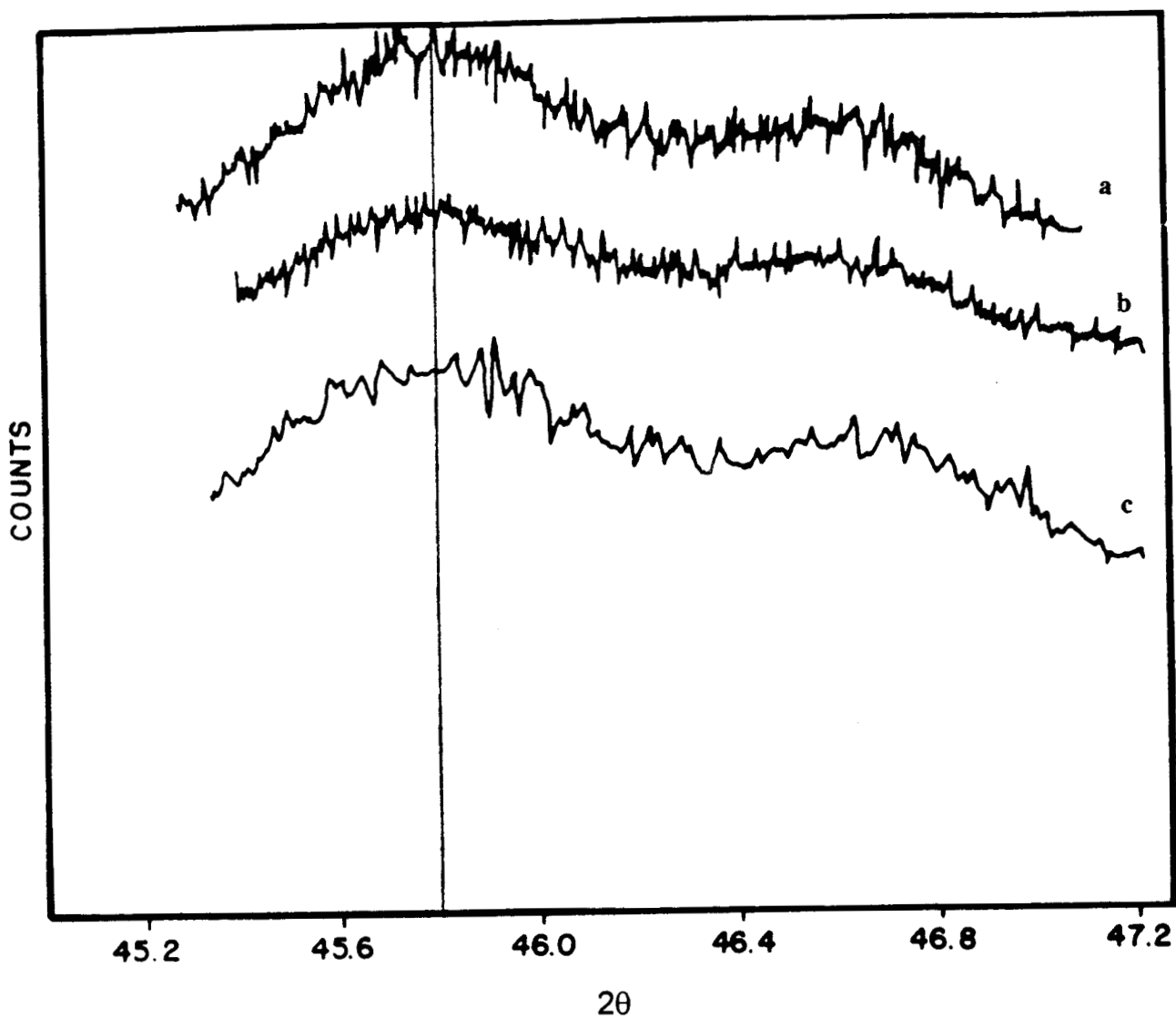


Figura VII.4 Comparación entre los espectros de difracción de Rayos-X de los catalizadores bimetalicos a) EI4 envejecido b) DI4 fresco y c) DI4 calcinado.

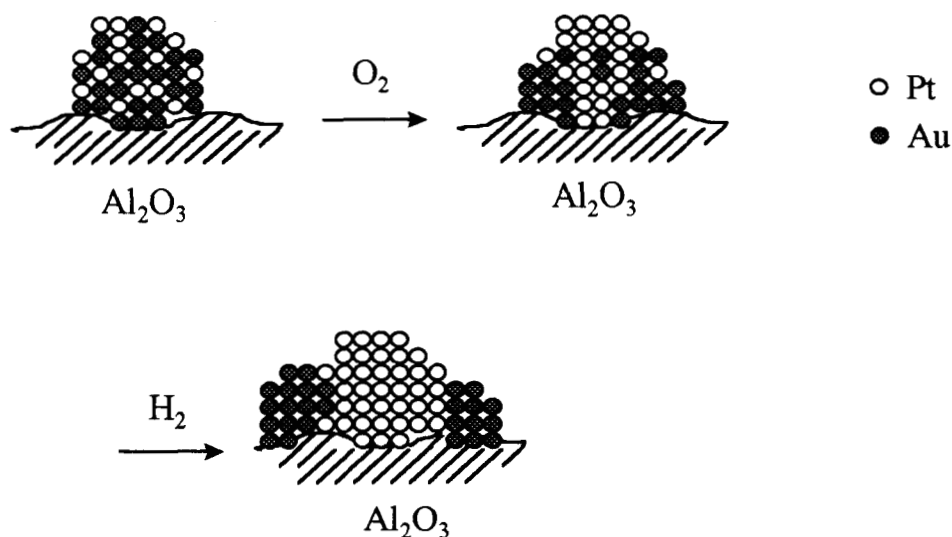


Figura VII.5 Representación esquemática del proceso de rearreglo que experimentan los catalizadores bimetalicos con las mayores concentraciones de oro.

VII.6 Conclusiones

- Los catalizadores bimetalicos con altos contenidos de oro, sufren rearreglos por envejecimiento bajo condiciones ambientales, lo cual se refleja en su respuesta a la adsorción de hidrógeno y su actividad en la hidrogenólisis del metilciclopentano.
- Los catalizadores bimetalicos con bajo contenido de Au modifican en menor grado su comportamiento catalítico en la hidrogenólisis del MCP.
- Los catalizadores con mayor contenido de oro, que inicialmente muestran patrones de selectividad en los que predominan los productos de deshidrogenación, cambian a una distribución de los isómeros C_6 semejante a la de los catalizadores de menor contenido de oro.

- Con el envejecimiento, el comportamiento de los catalizadores preparados por recarga y oxidorreduccion también tiende a igualarse.
- El tratamiento de calcinación en aire, acelera el rearrreglo de los sitios activos en esos catalizadores que debe conducir a una configuración más estable.

Bibliografía.

- 1 Pearson W.B., "*Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*", p.440, Pergamon Press, London, 1958.
- 2 Satterfield C.N. "*Heterogeneous Catalysis in Practice*" Mc Graw-Hill Book Company, New York 1980.
- 3 Marks L.D. and Smith D.J., *J.Cryst. Growth*, 54 (1981) 425.
- 4 Wefers K. and Bell G.M., *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Technical Paper No. 19, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1972, pp 1-51.
- 5 Anderson J.R., Foger K. and Breakspere R.J., *J. Catal.*, 57 (1979) 458.
6. M. Magini and A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 5, 14 (1972).
- 7 Sachtler J.W.A. and Somorjai G.A., *J. Catal.*, 81 (1983) 77.
- 8 De Jongste H.C. and Ponec V. *J. Catal.*, 64 (1980) 228.
- 9 Sachtler W.M.H. and Jongepier R. , *J. Catal.*, 4 (1965) 665.

ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Au /Al₂O₃ OBTENIDOS POR RECARGA

VIII.1 Introducción

La afinidad del azufre por metales como el platino es muy fuerte y origina el problema del envenenamiento de los sitios activos de platino superficial. Sin embargo si se lleva a cabo en poca extensión, tiene el efecto de inhibir la formación de compuestos precursores del coque. De esta forma, la actividad del catalizador de platino si bien es menor inicialmente, es estable en el transcurso del tiempo, lo cual resulta ventajoso a nivel industrial.

Se han realizado estudios que demuestran que la presencia de azufre en las cargas de reformación disminuye la velocidad de envejecimiento del catalizador y aumenta el rendimiento de las gasolinas (1). Otros estudios (2) llegan a las mismas conclusiones, estudiando el catalizador de Pt/Al₂O₃ sulfurado y no sulfurado con cargas como n-heptano, nafta y ciclohexano. El coque depositado en catalizadores sulfurados fue cerca de la mitad de la que se obtuvo con catalizadores sin azufre.

En el caso de la deshidrogenación del ciclohexano en catalizadores de Pt/Al₂O₃ con y sin azufre, la actividad por sitio disminuyó debido a que se requiere de más de un átomo de Pt para deshidrogenar la molécula y la presencia del azufre excluye los sitios múltiples. El catalizador de Pt/Al₂O₃ no sulfurado posee alta actividad de deshidrogenación y por lo mismo, facilidad de formación de coque debido a la excesiva deshidrogenación de las especies adsorbidas. El mismo catalizador no sulfurado llega a alcanzar un nivel de actividad menor que el nivel inicial, que se mantiene estable, del catalizador sulfurado (3).

Además se ha encontrado (4) que el efecto del azufre sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ puede ser benéfico pues minimiza la excesiva hidrogenólisis. Por dichas razones en operación industrial se

lleva a cabo una presulfuración de los catalizadores frescos antes de ponerlos en contacto con la carga. Naturalmente, se requiere optimizar el nivel de azufre para obtener la mejor actividad, rendimiento del producto y tiempo de vida útil de los catalizadores. Normalmente en la reformación a escala comercial el contenido de azufre se mantiene inferior a 20 ppm durante la presulfuración (5).

Con el fin de definir el papel del método de preparación en las propiedades de los sitios superficiales del sistema Pt-Au con respecto a la resistencia a la desactivación por coque y envenenamiento por azufre, se seleccionó la serie de catalizadores de EI1 a EI4 con diferentes cantidades de oro, se sulfuraron y se comparó la desactivación de los mismos antes y después de la sulfuración, en la reacción de hidrogenólisis del metilciclopentano.

VIII.2 Experimental

El envenenamiento con azufre de los catalizadores de referencia, EI1, EI2 y EI4 fue llevado a cabo por impregnación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para tener una concentración nominal de 1% en peso de azufre. Posteriormente fueron calcinados en flujo de aire a 450°C durante 4 horas y reducidos en corriente de hidrógeno a 500°C durante 6 horas. En dichas condiciones se favorece la formación de especies sulfuro preferiblemente a las de tipo sulfato. Por análisis de microscopía electrónica combinada con EDS se estimó la concentración del S en las muestras calcinadas y reducidas en el intervalo de 0.7 a 0.9%.

Las velocidades de reacción fueron determinadas en el reactor de flujo continuo. La hidrogenólisis del metilciclopentano fue llevada a cabo a la temperatura de 350°C a presión atmosférica; la presión de saturación del MCP fue de 40 torr.

donde k_d es la constante de desactivación, k_e es la constante de desactivación experimental; k_h la constante de velocidad de la reacción principal; C_A la concentración del MCP (mol/l); p el orden de la desactivación relativo al metilciclopentano; F_A es la velocidad de flujo de reactivo (mol/s) y w es el peso del catalizador (g). La velocidad de flujo, la concentración del MCP y el peso del catalizador son constantes en todos los experimentos por lo que se llega a:

$$k_d' = k_d(C_A)^p (F_A/w)$$

por lo que:

$$k_d' = k_e(k_h)$$

En la Figura VIII.1 se muestran también las gráficas del inverso de la conversión vs. tiempo, de donde se infiere que, en general, se tiene una buena concordancia con el modelo aplicado.

Por otra parte, los catalizadores envenenados con azufre presentan un decaimiento de la actividad en la hidrogenólisis del MCP que es de tipo lineal, Figura VIII.2. En este caso, corresponde un orden de 1, para el cual aplica la ecuación:

$$\ln X = \ln X_0 - k_d t$$

X es el grado de conversión y k_d es la constante de desactivación.

En la Figura VIII.2 se muestran asimismo las curvas del $\ln(X)$ vs. t , donde existe una buena coincidencia de los resultados experimentales con el modelo cinético para los catalizadores sulfurados. Los resultados de las constantes de desactivación se resumen en la Tabla VIII.1. En lo que se refiere a la selectividad, en la Tabla VIII.2 se resumen los resultados de la distribución de productos de los catalizadores probados con y sin azufre. Se debe mencionar que los resultados son los que corresponden a los catalizadores envejecidos o estabilizados.

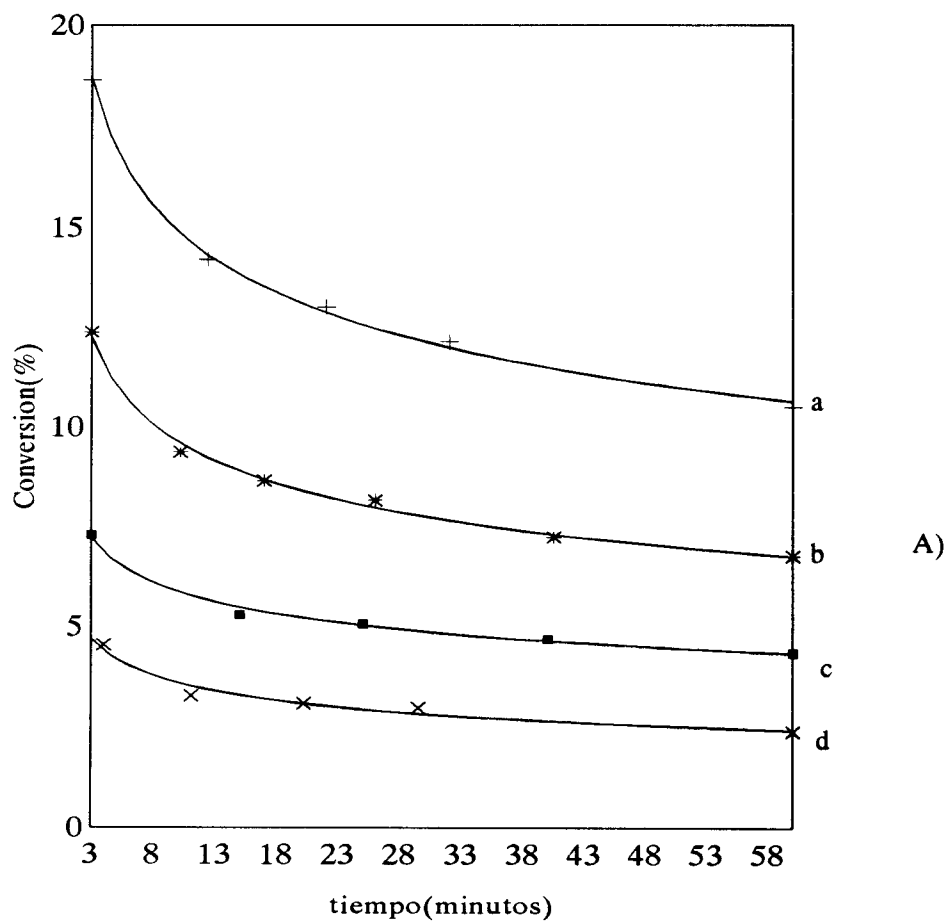
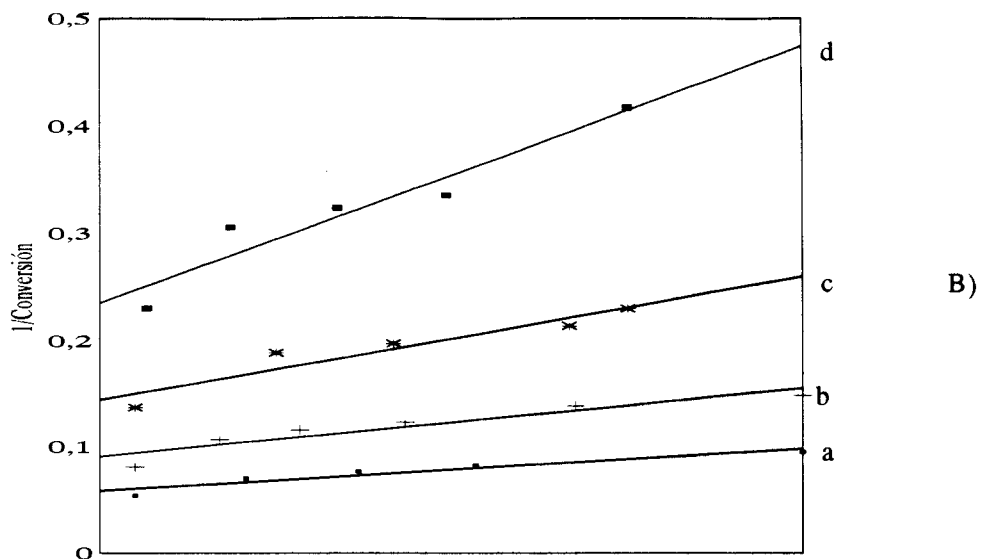


Figura VIII.1 A) Curvas del grado de conversión vs. tiempo de los catalizadores probados en la hidrogenólisis del MCP libres de azufre a) Catalizador de referencia, b) EI1, c) EI2 y d) EI4. B) Gráficos del inverso de la conversión vs. t a) Catalizador de ref., b) EI1, c) EI2 y d) EI4.

TABLA VIII.1.
**RESULTADOS EN LA HIDROGENÓLISIS DEL METILCICLOPENTANO DE LOS
 CATALIZADORES DE PtAu/Al₂O₃ LIBRES E IMPREGNADOS CON AZUFRE**

Catal.	%Au	sin azufre		con azufre	
		k _h	k' _d	k _h	k' _d
Ref.	0.00	1.03	2.1	0.37	0.75
EI1	0.02	2.99	7.4	0.15	0.15
EI2	0.10	0.60	1.62	0.13	0.03
EI4	0.35	0.27	0.81	0.05	0.00

k_h constante de velocidad 10⁶ (mol/s.g)

k'_d constante de desactivación 10¹⁰ (mol/g s²)

Con respecto a los catalizadores sin azufre se observa que el catalizador EI1 presenta la mayor actividad, comparado incluso con el catalizador que no contiene oro. Exceptuando éste, en general se observa la disminución de las constantes de velocidad y de las constantes de desactivación, que dependen del contenido de oro, en la serie de catalizadores de PtAu/Al₂O₃.

Existe una tendencia similar en los catalizadores sulfurados. Las constantes de velocidad y las constantes de desactivación son menores comparadas con las que presentan los catalizadores no sulfurados (estabilizados). También es notorio que el contenido de oro tiene un efecto sobre las tendencias señaladas. De esta forma el catalizador EI4 que tiene la concentración más alta de oro (0.35% en peso) en la serie, tiene una desactivación nula después de haber sido sulfurado.

En la Figura VIII.2 donde se muestran las curvas del decaimiento de la conversión en función del tiempo para los catalizadores sulfurados, se observa que la actividad para el catalizador EI4 se incrementa ligeramente, lo que indica que el azufre probablemente se pierde durante la evaluación, dejando libres los sitios activos del platino. El hecho de que las curvas no correspondan como antes al decaimiento hiperbólico, implica que el mecanismo del depósito de coque se modifica por efecto del azufre. Como se ha estudiado (7), el azufre disminuye la cantidad de coque que se deposita sobre la parte metálica de un catalizador bifuncional, por lo que se reduce la velocidad de decaimiento de la actividad, aunque no se logre impedir la desactivación por completo.

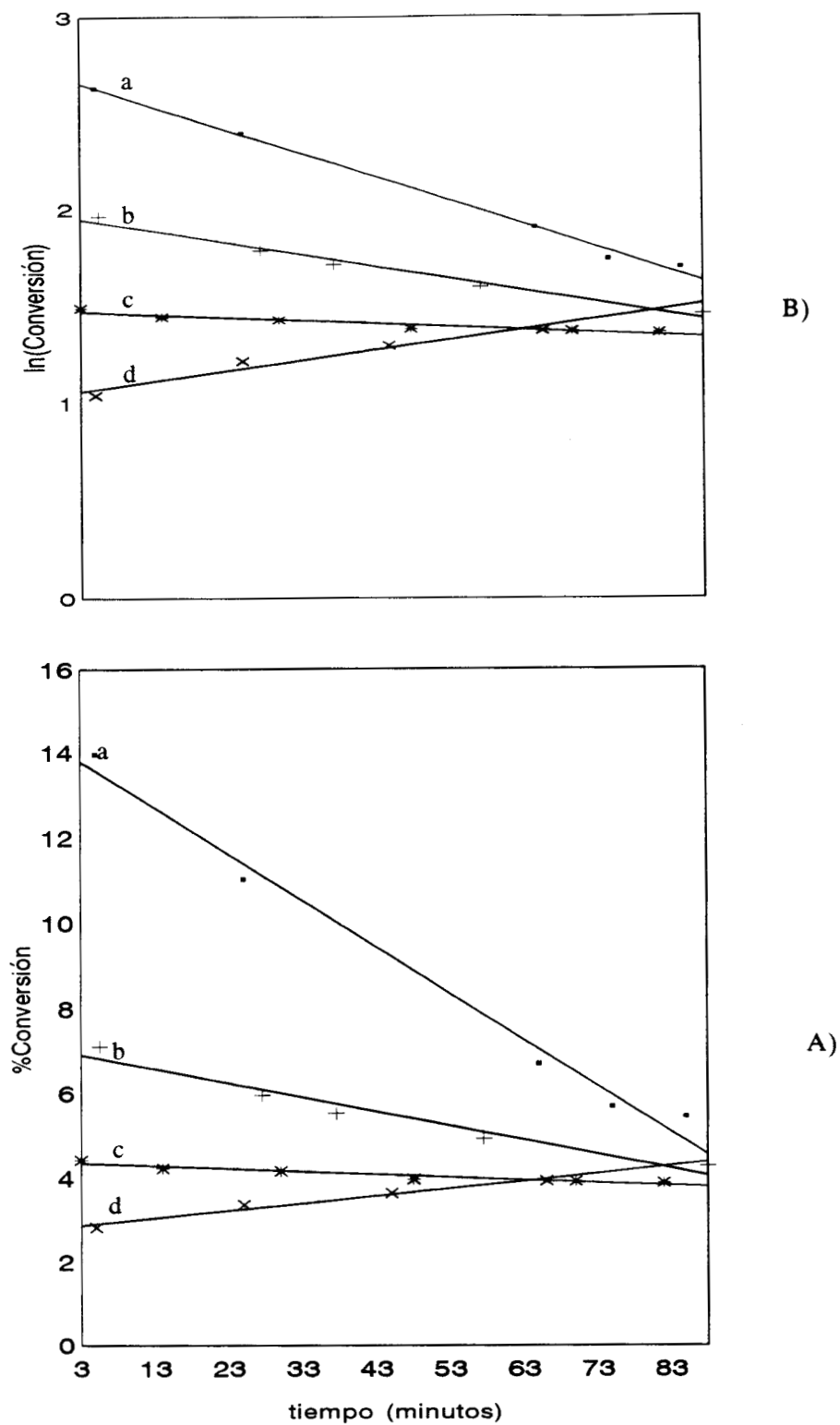


Figura VIII.2 A) Curvas del grado de conversión vs. tiempo de los catalizadores en la hidrogenólisis del MCP impregnados con azufre a) Catalizador de referencia, b) EI1, c) EI2 y d) EI4 B) Gráficos de lnX vs. t de: a) Catalizador de referencia, b) EI1, c) EI2 y d) EI4

TABLA VIII.2a

DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA HIDROGENÓLISIS DEL MCP DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS NO SULFURADOS A 350°C.

Catal.	2-MeP	3-MeP	nHex	MCP ⁼	Bz	V _o x (MCP=)
Referencia	50.11	21.74	19.98	2.42	5.74	2.5
EI1	50.14	24.05	14.91	9.17	1.73	27.4
EI2	47.15	17.76	7.30	27.78	0.0	16.6
EI4	42.83	20.06	11.45	24.39	1.28	6.6

V_o x(MCP=) es la velocidad de formación de los metilciclopentenos 10⁸ (mol/sg)

TABLA VIII.2b

DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA HIDROGENÓLISIS DEL MCP DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS SULFURADOS A 350°C

Catal.	2MeP	3MeP	nHex	MCP ⁼	Bz	V _o x (MCP=)
Referencia	61.98	20.62	10.06	7.34	0.0	2.7
EI1	57.99	18.32	3.81	19.88	0.0	3.0
EI2	39.98	14.86	6.26	38.90	0.0	5.0
EI4	21.04	0.0	1.68	77.27	0.0	3.9

V_o x(MCP=) es la velocidad de formación de los metilciclopentenos 10⁸ (mol/sg)

En lo que concierne a la selectividad, en la Tabla VIII.2a. se reporta el patrón de distribución de productos para todos los catalizadores envejecidos o estabilizados que, como se mencionó en el capítulo anterior tiende a igualarse en esta serie. La última columna que se incluye muestra que la velocidad de formación del MCP= es muy diferente en los catalizadores y, tiende a disminuir con respecto al contenido de oro, lo cual coincide con la tendencia señalada en las constantes de desactivación. Se asume que el MCP= es un intermediario de los residuos carbonáceos que se depositan en el catalizador.

Los resultados de la Tabla VIII.2b muestran que la distribución de productos de los catalizadores adicionados con azufre, vuelve a presentar las tendencias de los catalizadores frescos, es decir

una mayor producción de metilciclopentenos comparada con los productos de la ruptura del anillo del MCP, y que es mayor en el caso de los catalizadores con los mayores contenidos de oro. En esta tabla, los valores del producto de la velocidad de reacción por los productos olefinicos, son muy semejantes en todos los catalizadores lo cual refleja el efecto del azufre en los catalizadores bimetalicos, que como se mencionó anteriormente, reduce el depósito de coque sobre el metal.

Por otra parte el catalizador de referencia que contiene azufre presenta un incremento en la selectividad hacia el 2MeP y a los productos de deshidrogenación. En forma análoga en los catalizadores bimetalicos se tiene una mayor proporción de olefinas. El rompimiento del enlace Csec-Cter que da lugar al n-hexano se inhibe en mayor medida.

Se ha reportado (9) que la adición del azufre a catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃ contribuye a mejorar la estabilidad de la actividad en el transcurso del tiempo y que este efecto es mas pronunciado con el catalizador bimetalico de Pt-Re/Al₂O₃ que con el monometalico de platino soportado en alúmina. Asimismo, se reporta que el azufre envenena en mayor medida la actividad hacia la hidrogenólisis. Estos resultados coinciden con la tendencia que presentan los catalizadores bimetalicos de PtAu/Al₂O₃, de tal modo que el bimetalico de mayor contenido de oro sulfurado no presenta desactivación en el curso de alrededor de una hora de reacción y el rompimiento de los enlaces C-C se ve grandemente afectado. La distribución de productos se modifica en el transcurso de la reacción, lo cual es análogo a lo reportado en el trabajo sobre catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃ (9).

Si se asume que la formación de coque se debe a la deshidrogenación y condensación exhaustiva que experimentan las olefinas cíclicas adsorbidas, la menor desactivación en los catalizadores con oro y azufre puede ser atribuida a la disminución de la afinidad del platino por las olefinas en tales circunstancias. En otras palabras al formarse los metilciclopentenos no llegan a romperse los enlaces C-C, para dar lugar a la formación de los productos típicos de la ruptura del anillo del MCP, por el envenenamiento de la actividad para la hidrogenólisis, y además se desorben en

lugar de permanecer como precursores de coque en los sitios de platino, modificados por la presencia del oro y azufre.

Los resultados de esta tesis señalan que el oro *per se* tiene el efecto de inhibir la ruptura de los enlaces C-C, favoreciendo la formación de olefinas, además de disminuir la desactivación en el caso de la hidrogenólisis del MCP. La adición del azufre tiene un efecto similar, por lo que puede concluirse que los efectos combinados del oro y azufre se suman.

Por otra parte es evidente que existe una dependencia con respecto al contenido de oro y como se vio en el Capítulo VII, los catalizadores de PtAu/Al₂O₃ tienden a experimentar rearrreglos en su microestructura originando cambios en el patrón de selectividad. En el caso del azufre, también se observa un cambio en el patrón de selectividad en el curso de una misma reacción, pero puede ser atribuido al desplazamiento del azufre por formación de compuestos volátiles.

Estos hechos pueden ser explicados si se considera que el azufre tiende a ubicarse en las posiciones ocupadas originalmente por el oro (sitios selectivos hacia la hidrogenólisis) y, que en el proceso de envejecimiento al dejar este último tales sitios “vacantes” son aprovechados por los átomos de azufre. El catalizador de referencia sulfurado, que no contiene oro, muestra la mayor constante de desactivación así como la menor producción de metilciclopentenos. Esto puede ser un indicio de que el efecto de tipo electrónico que implica un cambio en la adsorción de las olefinas, se debe necesariamente a la presencia del oro a pesar de haber experimentado un rearrreglo por efecto del envejecimiento en los catalizadores de mayor contenido de oro.

El problema de la estabilidad de los sitios de PtAuS, que pueden sufrir modificaciones, complica la interpretación de los resultados en términos de una correlación simple entre la microestructura de los sitios activos y la frecuencia de algún mecanismo en particular. La postulación de un mecanismo de reacción queda fuera del alcance de este estudio, sin embargo sí es posible aseverar que la formación de los productos de la deshidrogenación se incrementa relativamente por la presencia del oro y que este efecto depende de la concentración del mismo.

VIII. 4 Conclusiones

- En los catalizadores bimetalicos de platino-oro, la desactivación disminuye con el incremento en el contenido de oro en la hidrogenólisis del MCP.
- En forma análoga, en los catalizadores sulfurados también disminuye la desactivación en función del contenido de oro.
- Los catalizadores de PtAu/Al₂O₃ sulfurados presentan la tendencia a incrementar la selectividad por las olefinas a mayores contenidos de oro.
- Sin embargo, la velocidad de formación de los compuestos olefinicos se ve considerablemente disminuída por efecto del azufre, lo que explica la desactivación más baja que presentan los catalizadores sulfurados.

Bibliografía

1. Pfeferle W. C., *Amer. Chem. Soc. Prepr.*, 15 (1970) A21.
2. Hayes J. C., Mitsche R. T., Pollitzer E. L., *Amer. Chem. Soc. Prepr.*, 19 (1974) 334.
3. Lin Tao-Yu, Chang Yen Ching, *Chem. Abstr.* 54, 55987 (1960).
4. Menon P. G., Prasad J., *Proc. of the 6th Intl. Congress on Catalysis* (1977).
5. Hayes J.C, Mitscher T. and Pollitzer I., *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, 19 (1974) 334.
6. Levenspiel O. *Cinética de las Reacciones Químicas*, Ed. Reverté 1984.
7. Del Angel G.A., Coq B., Figueras F., Fuentes S. and Gómez R. *Nov. J. de Chimie*, Vol. 7 No.3 (1983) 173.
8. Fuentes S., Figueras F., *J. Catal.* 54 (1978) 397.
9. Augustine S.M., Alameddin G.N. and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* 115 (1989) 217.

Es generalmente aceptado que el método de preparación de un catalizador determina en gran parte la configuración de los sitios superficiales que actúan en una reacción y que definen la trayectoria de la misma, en caso de que puedan existir varias rutas alternas que conduzcan a diferentes productos. Del estudio de las implicaciones de utilizar un método de preparación de catalizadores de platino-oro soportados en γ -alúmina, basado en reacciones de oxidorreducción desarrollado en esta tesis, se ha podido poner en relieve que esta técnica ofrece la oportunidad de formar de manera controlada especies bimetalicas.

Recapitulando, en la primera serie de catalizadores que se prepararon, en la que se variaron factores tales como el tipo de precursor de platino, la concentración de cloruros y de oro en el medio de la reacción redox y el grado de dispersión del platino, se puso de manifiesto que el tamaño de las partículas del metal es determinante en la respuesta catalítica del catalizador bimetalico, es decir en la configuración de los sitios activos del mismo, creados por la interacción con el metal que se usa como modificador que es el oro.

Las variables de la reacción redox, como el pH, cloruros, influyen principalmente en la extensión del depósito de oro y en la estabilización del platino en la solución, como se constató del análisis practicado a las soluciones residuales. Sin embargo, en cuanto al comportamiento catalítico, estos parámetros no tienen una influencia directa, resaltando principalmente el tipo de reacción redox -reducción directa o por hidrógeno preadsorbido- y el tamaño de partícula como los factores que tienen mayor influencia.

De esta forma, en las reacciones evaluadas en esta primera serie que fueron la hidrogenación del fenilacetileno y la hidrogenólisis del metilciclopentano, los cambios más importantes que se observaron en relación al catalizador monometalico de base, se tuvieron con aquellos catalizadores bimetalicos que se prepararon a partir de los monometalicos que tenían originalmente las partículas mas grandes, es decir con los de baja dispersión. Los resultados pueden resumirse en lo siguiente:

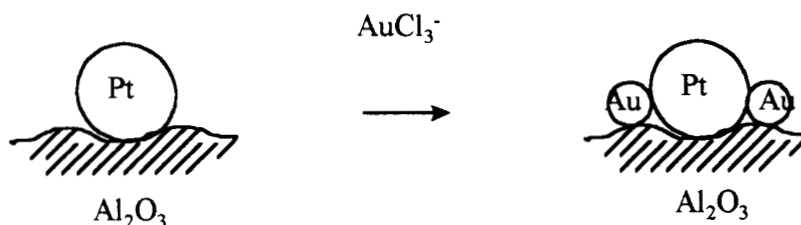
- Los catalizadores más eficientes en la reacción de hidrogenación del fenilacetileno fueron los que se obtuvieron con los catalizadores de baja y media dispersión y que se modificaron con una cantidad relativamente baja de oro que equivale aproximadamente a la tercera parte de los sitios que estaban expuestos en el catalizador de platino original.
- En la hidrogenólisis del metilciclopentano, los mismos catalizadores de media y baja dispersión con cantidades bajas de oro mostraron las mayores tendencias hacia la formación de productos de deshidrogenación, confirmándose en parte la mayor aptitud de tales sistemas para efectuar este tipo de reacciones.

Es bien sabido que el efecto de la adición de un metal, en cantidades moderadas, del grupo IA a uno activo del grupo VIII B como es el caso del oro añadido al platino, es de inhibir relativamente las reacciones de hidrogenólisis -ruptura de enlaces C-C- pero no así las de hidrodeshidrogenación que implican enlaces C-H.

Sin embargo lo anterior no implica que en los catalizadores de dispersiones relativamente grandes no pueda existir un cierto grado de interacción entre ambos metales como se observó en la hidrogenólisis del metilciclopentano donde se tuvieron actividades considerables e incluso superiores en comparación con los catalizadores de base, aunque los patrones de distribución de productos no se modifiquen significativamente. Se debe mencionar que con catalizadores de pequeñas partículas, en condiciones de la reacción redox por reducción a través de hidrógeno adsorbido, surge la complicación de un cierto grado de sinterización del platino que no ocurre con los catalizadores de bajas dispersiones.

Es interesante que el efecto del incremento de la actividad fue observado también en los catalizadores de pequeñas partículas en presencia de un gran exceso de oro sobre la cantidad reducible estequiométricamente por los átomos superficiales del platino. Estos resultados sugieren que cabe la posibilidad de la formación de especies de platino-oro en estrecho contacto con el soporte, ya que la alúmina puede estabilizar ambos metales por contar con sitios relativamente básicos. El platino en tales circunstancias no se encontraría cubierto o rodeado por

el oro sino más bien podría darse el caso de la formación de aglomerados de pequeñas entidades de uno u otro metal en estrecho contacto. En la siguiente figura se muestra un esquema para ilustrar este punto.



Modelo de interacción del oro con las partículas relativamente pequeñas de platino.

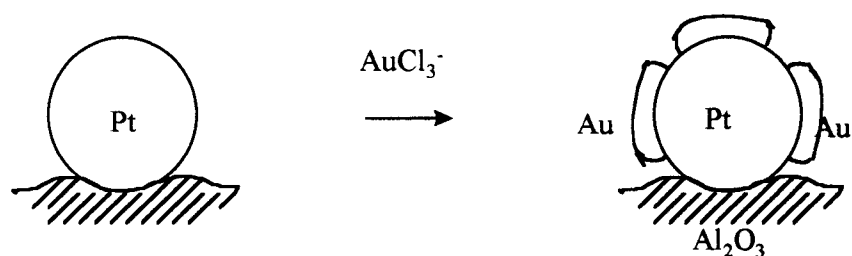
Este mismo efecto puede ser el responsable de la separación del oro para formar grandes partículas aparte del platino como se observó en el caso de una de las muestras de catalizador bimetálico preparado con un monometálico de pequeñas partículas, por lo que, en tal caso no se lograría una interacción fuerte entre ambos metales.

Por todo lo anterior, la segunda serie de catalizadores bimetálicos se preparó tomando como catalizador de base un catalizador de dispersión media sobre el cual se depositaron diferentes cantidades de oro a través de reducción del mismo por hidrógeno preadsorbido. Se prepararon algunos catalizadores por oxidorreducción directa con fines de comparación, así como un catalizador obtenido por coimpregnación de los precursores ácidos del platino y oro. Los resultados que cabe resaltar son:

- De los estudios de caracterización por microscopía electrónica se pudo apreciar por un lado, que no existen grandes partículas de oro; y por otro, estudios de termodesorción programada de hidrógeno demostraron la gradual disminución del pico de desorción del platino en la serie preparada con diferentes cantidades de oro.

- En la evaluación de la hidrogenólisis del metilciclopentano se observaron asimismo cambios importantes en la distribución de productos comparados con un catalizador monometálico que se tomó como referencia. Lo más sobresaliente fue nuevamente el aumento relativo en la formación de los productos de deshidrogenación del metilciclopentano.
- Este mismo efecto fue observado aunque en menor medida, en la reacción de conversión del n-hexano. Sin embargo, en esta última reacción fue claramente demostrado que la presencia de grandes cantidades de oro bloquea la acción del platino y, en el extremo de una cantidad equivalente a 4 monocapas de hidrógeno adsorbido, prácticamente no se observa la formación de los productos típicos que requieren de la función del platino.

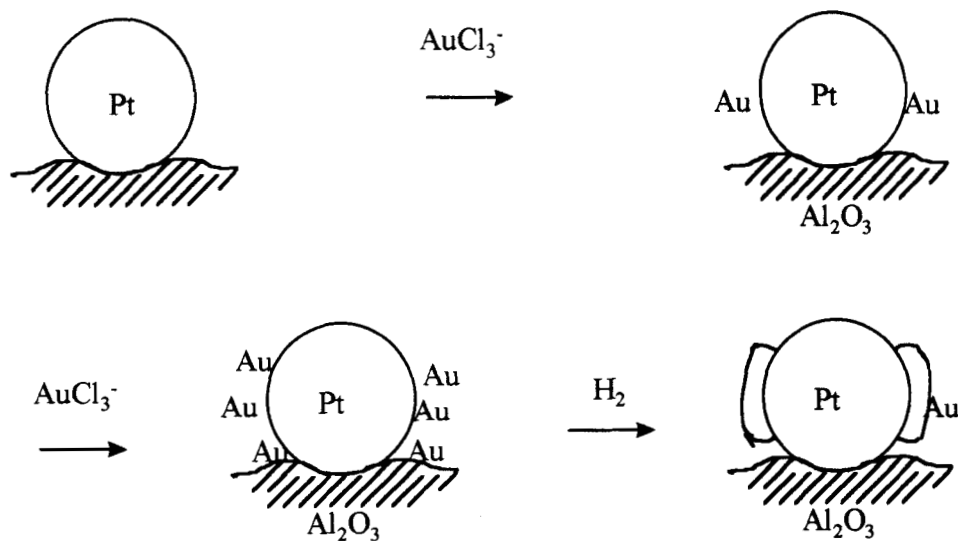
Los resultados anteriores sugieren que a partir de partículas relativamente grandes de platino el depósito del oro se lleva a cabo de forma análoga a un depósito sobre una barra de metal, es decir el oro recubre al platino, aunque tal cobertura depende naturalmente de la cantidad de oro. En la siguiente figura se muestra el modelo para este caso:



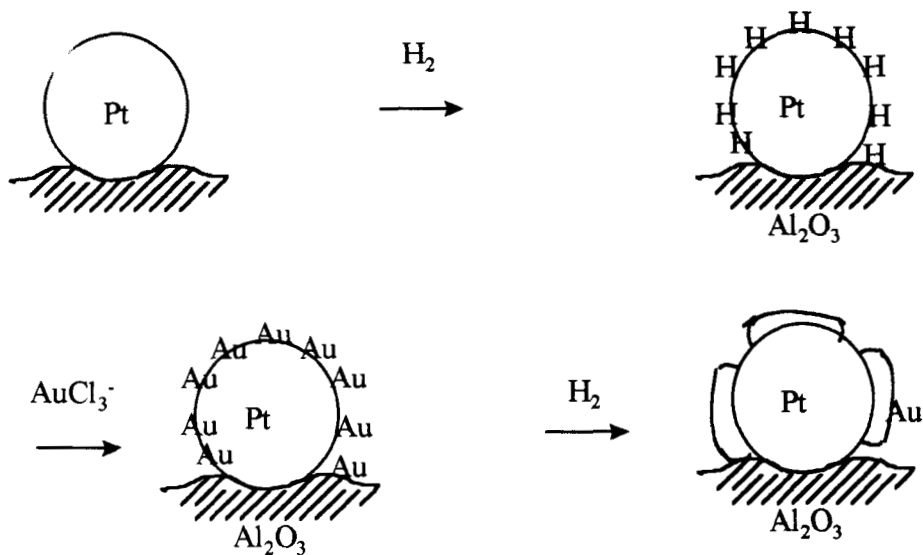
Modelo de interacción del oro con las partículas grandes de platino.

La comparación de los resultados obtenidos entre el método de reducción por hidrógeno adsorbido y el de oxidorreducción directa con el platino, sugieren que existen diferencias en ambos tipos de métodos que se manifiestan en general en la mayor formación relativa de los productos de deshidrogenación en el caso de aquellos bimetalicos obtenidos por recarga, lo cual es un índice del grado de interacción entre ambos metales. Efectos similares aunque más sutiles

se habían obtenido en la hidrogenación del fenilacetileno con los catalizadores de la primera serie, en los que los catalizadores preparados por recarga, tienden a mostrar mayores actividades por sitio. De forma análoga se muestra esquemáticamente la diferencia en los dos métodos redox :



Oxidorreducción directa: el depósito de oro tiende a crecer sobre el oro depositado inicialmente.



Recarga: el oro se deposita sobre el hidrógeno que se encuentra en toda la superficie del platino

Por otra parte el efecto de las condiciones ambientales, es decir del aire (oxígeno) principalmente, tiende a llevar el sistema platino-oro a configuraciones más estables. De esta forma, se observó que con el paso del tiempo, los catalizadores almacenados experimentaron cambios en su comportamiento catalítico en la hidrogenólisis del metilciclopentano. Asimismo en pruebas de termodesorción programada de hidrógeno efectuadas con el catalizador de mayor contenido de oro, se observó la aparición de un pico importante en la posición en la que, recién preparado, no mostró desorción de hidrógeno.

En estudios de difracción de rayos-X con el mismo catalizador, sólo se pudo observar una diferencia sutil en los espectros corridos en la región de ángulos grandes y se atribuyó a un rearrreglo de la estructura cristalina del platino en la que esfuerzos generados por su interacción con el oro se liberan y conducen a estructuras más estables.

Los resultados anteriores fueron confirmados por repetición del catalizador de mayor contenido de oro (4 monocapas) el cual mostró básicamente el mismo tipo de comportamiento en la desorción de hidrógeno y en la hidrogenólisis del metilciclopentano. Un tratamiento de calcinación en aire a alta temperatura aceleró el efecto de rearrreglo de la estructura que fue confirmado por la evaluación en la reacción mencionada.

El efecto de envejecimiento se observa en mayor medida en función del contenido del oro de tal forma que los catalizadores con los contenidos más bajos de oro no muestran cambios drásticos en su comportamiento catalítico, y además, tiende a darse una igualación en el comportamiento de los catalizadores preparados por recarga y oxidorreducción.

Este efecto de rearrreglo puede ser un factor que influye en los resultados obtenidos con la primera serie de catalizadores en los que no se observaron diferencias muy marcadas en el comportamiento de los catalizadores. Además en los catalizadores de pequeñas partículas, si el oro tiene una mayor interacción con el soporte, como se ha propuesto anteriormente, este hecho implica una configuración esencialmente semejante a la que se supone en los catalizadores envejecidos de la segunda serie.

Con respecto a la resistencia a la autodesactivación por depósito de coque y al efecto que sobre el mismo fenómeno tiene la adición de azufre, los resultados en las constantes de desactivación, nuevamente son función del contenido de oro, de tal forma que el catalizador con el mayor contenido del mismo, no presenta desactivación y, con el paso del tiempo su actividad puede incrementarse ligeramente quizá por desplazamiento del azufre durante la reacción.

Como se mencionó arriba los sitios de platino rodeados de una gran cantidad de oro presentan características muy particulares y, como se pone de manifiesto en estos resultados, el efecto del azufre se combina con el del oro en estos catalizadores.

El efecto no sólo se puede atribuir a efectos geométricos de bloqueo de sitios activos de platino por los átomos de oro. Aún cuando no se han reportado efectos importantes de tipo electrónico en el sistema de Pt-Au, los resultados en este trabajo sugieren que en estos catalizadores se da un efecto de tipo electrónico que modifica la fuerza de interacción entre el platino y las olefinas.

Finalmente, el catalizador obtenido por coimpregnación que se tomó para comparación presenta un comportamiento marcadamente diferente de los catalizadores preparados por reacciones redox. Este catalizador no muestra selectividad por los productos de deshidrogenación en la hidrogenólisis del metilciclopentano y, en la conversión del n-hexano presenta como principal diferencia una gran producción de benceno que implica la mayor deshidrogenación que puede experimentar el anillo de seis carbonos en catalizadores de platino. Esta es una prueba indirecta de la interacción más fuerte que ocurre entre el platino y el oro en los catalizadores obtenidos por reacciones redox, ya que la deshidrogenación ocurre en estos últimos en forma incompleta.

La relativa selectividad por la hidrogenación selectiva o semihidrogenación en el fenilacetileno y la inversa que es la deshidrogenación incompleta, que lleva a un incremento en la selectividad por compuestos olefinicos en la ruptura del anillo del MCP y en la conversión del n-hexano, es una de las características de la interacción entre ambos metales y que se favorece por el método de preparación vía reacciones redox.

Del estudio realizado en esta tesis sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos de PtAu/Al₂O₃ preparados por reacciones redox, se desprenden los siguientes aspectos esenciales:

- El efecto del depósito del oro vía reacciones redox depende principalmente del tamaño de partícula del catalizador de base y de la cantidad del oro añadida.
- La interacción entre el platino y el oro queda de manifiesto por los cambios en la selectividad en las reacciones de hidrogenación del fenilacetileno, hidrogenólisis del metilciclopentano, y la conversión del n-hexano y la tendencia general que se observa es hacia el aumento en la selectividad por las olefinas.
- Los catalizadores obtenidos vía reducción por hidrógeno preadsorbido presentan los cambios más importantes en la producción de olefinas a contenidos comparables de oro con respecto a catalizadores preparados por oxidorreducción, por lo que se deduce que se llega a un mayor grado de interacción por este método.
- Por oxidorreducción directa sobre catalizadores de base de alta dispersión, no se observan cambios importantes en selectividad, pero sí se observa un relativo incremento en la actividad en la hidrogenólisis del metilciclopentano; y, la tendencia a la disminución de las constantes de desactivación en función del contenido de oro en la hidrogenación del fenilacetileno.
- En resumen, se propone el siguiente orden en el grado de interacción entre ambos metales que depende del método de preparación:

Recarga > Oxidorreducción directa > Coimpregnación

- Los métodos de preparación de catalizadores bimetalicos de platino y oro por reacciones redox permiten una interacción fuerte entre ambos metales, sin embargo con el paso del tiempo, en condiciones ambientales, las partículas bimetalicas experimentan reestructuración a configuraciones termodinámicamente más estables, lo que se traduce en cambios en la actividad y selectividad de los catalizadores.