



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACION DE MOLECULAS
 α , β -INSATURADAS EN CATALIZADORES MONOMETALICOS
DE Rh Y BIMETALICOS DE Pt SOPORTADOS.**

TESIS DE DOCTORADO

PRESENTA

EFRÉN RONZÓN TINAJERO

MÉXICO, D. F., DEL 2001.

Jurado:

Dr. Ricardo Gómez Romero.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Presidente.

Dra. Gloria Del Ángel Montes.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Secretaria.

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Dr. Armando Cabrera Ortiz.

Instituto de Química de la UNAM.

Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

Instituto de Química de la UNAM

Esta tesis se desarrolló en los laboratorios del área de Catálisis del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Gloria A. Del Ángel Montes.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Gloria A. Del Angel Montes, directora de esta tesis.

Al Dr. Ricardo Gómez Romero, por sus comentarios.

A la Dra. Virineya Bertín, por sus sugerencias.

A mis compañeros y amigos del área de Catálisis.

AI CONACYT.

AI COTEPABE-IPN.

“ POR AMOR A LA VIDA ”

A mi esposa, J. Azalia por su apoyo y comprensión.

A mis hijas, Ale y July por su cariño y confianza.

A mi hermano, Sergio por creer en mí.

EN MEMORIA.

De mi madre, Julia Tinajero B., por su tenacidad.

De mi padre, Ramón Ronzón P., por su fuerza de voluntad.

De mi hermano, Javier., por sus enseñanzas.

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACION DE MOLECULAS α,β -
INSATURADAS EN CATALIZADORES MONOMETALICOS DE Rh Y
BIMETALICOS DE Pt SOPORTADOS.**

	Contenido	pag.
	Objetivos.	1
	Resumen.	2
	Introducción general.	5
	Parte Experimental.	16
Capitulo A.	Preparación, caracterización y medida de la actividad catalítica de catalizadores monometálicos de Rh y bimetálicos de Pt.	16
Al.	Preparación de Catalizadores.	16
Al.1	Soportes	16
Al.1.1	Características de los soportes.	17
Al.1.2	Calcinación de los soportes.	18
Al.2	Precursores.	20
Al.3	Identificación de los catalizadores.	20
Al.4	Activación de los catalizadores.	21
Al.5	Preparación de catalizadores monometálicos de Rh/SiO ₂ .	21
Al.5.1	Precursor Acetilacetato de rodio.	22
Al.5.2	Precursor tricloruro de rodio. (RhCl ₃ ·3H ₂ O).	24
Al.5.3	Monometálicos de rodio en diferentes soportes: ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, C activado y SiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	25
Al.6	Preparación de catalizadores bimetálicos de platino.	26
Al.6.1	Bimetálicos Pt-Sn/SiO ₂ .	26
Al.6.2	Bimetálicos Pt-Sn, Pt-Al, Pt-Pb y Pt-Ge soportados en Al ₂ O ₃ .	27
Al.6.3	Bimetálicos Pt-Sn en diferentes soportes: SiO ₂ , TiO ₂ , MgO, ZrO ₂ .	29
All	Caracterización de catalizadores.	30
All.1	Quimisorción de hidrógeno, titulación O ₂ -H ₂ y Quimisorción de monóxido de carbono.	30

AII.2	Quimisorción de H ₂ .	33
AII.3	Microscopía electrónica de transmisión (MET).	35
AII.4	Difracción de rayos-x.	40
AII.5	Espectroscopía Infrarroja.	42
AIII.	Determinación de la actividad catalítica.	45
AIII.1	Medición de la actividad catalítica en fase líquida.	45
AIII.1.1	Sustratos, reacción fase líquida.	48
AIII.1.2	Solventes.	49
AIII.1.3	Parámetros difusionales en fase líquida.	50
AIII.2	Mediciones de la actividad catalítica en fase gas	50
AIII.2.1	Sustrato, reacción fase gas.	53
AIII.2.2	Parámetros difusionales en fase gas.	54
Capítulo B.	Efecto de la dispersión, precursor, tratamientos térmicos y del soporte en catalizadores de Rh/SiO₂ en la actividad de la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.	55
BI.	Preparación de los catalizadores de Rh.	61
BI.1.	Caracterización de la fase metálica.	61
BII.	Determinación del área superficial específica de catalizadores Rh/SiO ₂ .	64
BIII.	Efecto del solvente.	65
BIV.	Efecto de la masa de catalizador (w) y estudio de las limitaciones difusionales	66
BV.	Efecto de la cantidad de sustrato.	68
BVI.	Efecto de la presión de hidrógeno.	70
BVII.	Efecto de la temperatura.	71
BVIII.	Efecto de la dispersión, precursor, y tratamiento térmico de catalizadores Rh/SiO ₂ , en la actividad y selectividad, en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.	72
BVIII.1	Con precursor tricloruro de rodio.	72

BVIII.2	Con precursor acetilacetonato de rodio.	74
BIX.	Efecto del precursor, dispersión y tratamiento térmico de catalizadores Rh/SiO ₂ , sobre la actividad en la hidrogenación del ciclohexeno.	76
BX.	Efecto del precursor, dispersión y tratamiento térmico de catalizadores Rh/SiO ₂ , sobre la actividad en la hidrogenación de la isoforona.	78
BXI	Discusión de resultados.	80
BXII .	Efecto del soporte en la actividad y selectividad en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores soportados de Rh.	88
BXII.1	Resultados y discusión.	88
Capitulo C.	Efecto en la actividad y Selectividad de catalizadores bimetalicos soportados de Pt en Al₂O₃ y SiO₂ y del soporte en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal.	92
CI.	Introducción.	92
CII.	Efecto de la adición de Sn, Al, Ge y Pb a catalizadores Pt /Al ₂ O ₃ en la hidrogenación del 2- butenal.	99
CII.1	Resultados y discusión.	99
CIII.	Actividad y selectividad en catalizadores bimetalicos Pt-Sn/ SiO ₂ en la hidrogenación del 2-butenal.	103
CIII.1	Resultados y discusión.	103
CIV.	Efecto del soporte en la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación del 2-butenal sobre catalizadores bimetalicos Pt-Sn/soporte.	108
CIV.1	Resultados y discusión.	108
	Conclusiones.	117
	Referencias.	119

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Establecer los efectos catalíticos de catalizadores monometálicos de Rh y bimetálicos de Pt sobre las reacciones de hidrogenación selectiva de compuestos α,β insaturados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Determinar:

- el efecto del precursor metálico en catalizadores de Rh silice en la reacción de hidrogenación selectiva de la 2-ciclohexen-1-ona.
- el efecto del tratamiento de reducción de los catalizadores de Rh silice con hidrógeno y vapor de agua a altas temperaturas en la hidrogenación selectiva de la 2-ciclohexen-1-ona.
- efecto del soporte en catalizadores de Rh en la reacción de hidrogenación selectiva de la 2-ciclohexen-1-ona.
- efecto de la adición de los metales Sn, Al, Ge y Pb en catalizadores de Pt soportado en gamma alúmina, en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal.
- efecto del Sn en catalizadores de Pt soportado en silice sobre la reacción de hidrogenación del 2-butenal.
- efecto del cambio del soporte y de la relación Sn//Pt en catalizadores bimetálicos Pt-Sn en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal.

RESUMEN.

Se llevó a cabo el estudio de catalizadores monometálicos de Rh y bimetálicos Pt soportados, en reacciones de hidrogenación de compuestos α,β insaturados.

En el capítulo A se presenta la preparación de los catalizadores. Los monometálicos de Rh se prepararon por impregnación, a partir de precursores de acetyl-acetonato de Rh y de tricloruro de Rh soportados en óxidos metálicos como la sílice, alúmina, circonia y otros. Mientras que los catalizadores bimetálicos se prepararon por co-impregnación y por reacción de superficie controlada, con precursores de acetyl-acetonato de Rh y Pt, compuestos clorados de Pt y Sn y organometálicos de Sn, Pb, Ge y Al.

Los catalizadores preparados para este estudio, se caracterizan por métodos del tipo químico (Quimisorción de gases y actividad catalítica) y físico (Microscopía Electrónica de Transmisión y la Difracción de Rayos-x).

Para medir la Actividad y selectividad de los catalizadores de Rh soportados, se utilizó la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en fase líquida, mientras que para los catalizadores bimetálicos soportados de Pt-Sn y Pt-M (M = Sn, Pb, Ge y Al) se utilizó la reacción de hidrogenación del 2- butenal en fase gas.

En el capítulo B se presenta el estudio de la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores de Rh/SiO₂ a 298 K en fase líquida. Los órdenes cinéticos que se encontraron para la cetona y el hidrógeno fueron cero y uno respectivamente. La velocidad de hidrogenación del doble enlace C=C fue afectada por la presencia del grupo carbonilo. Esto puede interpretarse como sigue: la función carbonilo C=O de la cetona insaturada se adsorbe sobre la superficie del metal, incrementando el tiempo de permanencia de la molécula sobre el sustrato.

En catalizadores preparados con precursores de RhCl₃·3H₂O o con acetyl-acetonato de Rh se encontró que la reacción de hidrogenación es insensible a la estructura. Se observó un efecto del precursor porque los catalizadores clorados mostraron mayor actividad que los no clorados. También se observó un importante

aumento en la actividad por sitio, cuando los catalizadores de Rh/SiO₂ se trataron térmicamente con hidrógeno más vapor de agua a temperatura alta (≥ 1073 K). El incremento en la actividad se relacionó con formación de hidrógeno débilmente adsorbido sobre la superficie metálica debido a la presencia del vapor de agua.

Se estudió el efecto del solvente usando 2-propanol, acetona, metanol y n-hexano bajo idénticas condiciones de reacción.

También se estudió el efecto del soporte en una serie de catalizadores de Rh soportados en MgO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, C y SiO₂-Al₂O₃, en la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona. Se observó la modificación del comportamiento catalítico al cambiar la interacción metal-soporte.

En el capítulo C se hizo el estudio de una serie de catalizadores bimetalicos de Pt/Al₂O₃ para observar el efecto en las propiedades catalíticas de la adición de metales como el Sn, Al, Ge, y Pb al Pt, sobre la reacción de hidrogenación del 2-butenal, llevada a cabo en un sistema continuo en fase gas, con un flujo del reactivo saturado con hidrógeno a temperatura de reacción de 353 K, donde se observó que la adición de un segundo metal al Pt actividad la actividad (TOF) y la selectividad sobre la hidrogenación del grupo carbonilo (C=O).

La velocidad de hidrogenación del doble enlace etilénico fue mayor cuando se utilizaron catalizadores monometálicos de Pt. Cuando se le adicionó Sn al Pt se observó un cambio significativo de la hidrogenación selectiva hacia los alcoholes crotilico y butílico, viéndose modificada de esta forma su actividad catalítica. Los cambios que se observaron en la actividad y selectividad sobre estos catalizadores se explican por la modificación que sufre el Pt en su banda *d* por la presencia del Sn, concluyéndose que hay un efecto electrónico muy bien definido debido a la carga positiva que promueve el Sn al Pt como se reportó en las bandas de los espectros Mössbauer.

Se presenta el estudio del efecto de la adición de Sn a catalizadores Pt/SiCl₂, sobre la reacción de hidrogenación del 2-butenal. Se observaron incrementos tanto de la actividad por sitio (TOF), como en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo (C=O), por la adición del Sn. La actividad catalítica presenta un

máximo a una relación Sn/Pt de 1, mientras que la selectividad presenta un máximo en la formación del alcohol insaturado a una relación Sn/Pt de 3

También se presenta el estudio del efecto del soporte en catalizadores bimetalicos sobre la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal, para producir alcohol crotilico. Se utilizaron dos series de catalizadores preparados por impregnación sobre diferentes soportes. En la primera serie se utilizó una relación Sn/Pt de 1 y para la segunda la de 3. En la primer serie se pudo observar que los catalizadores manifestaron alta actividad, mientras que en el segundo caso la actividad disminuye, pero la selectividad se vio favorecida hacia la formación del alcohol crotilico como se puede ver para los catalizadores Pt-Sn soportados en TiO_2 (de 15,80 a 58.31 en %).

INTRODUCCIÓN GENERAL.

La necesidad en la industria química de catalizadores que sirvan para la hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, oxidación, etc., hace importante contar con una tecnología propia para la preparación de los catalizadores metálicos soportados que se utilizan para este tipo de procesos.

La importancia que tienen los catalizadores de metales soportados en la industria química, ha hecho que se generen nuevas tecnologías de preparación y desarrollo. En catálisis heterogénea, son importantes los estudios sobre la velocidad de las reacciones químicas que se presentan entre el catalizador y los reactantes, los cuales se encuentran en diferentes fases que pueden ser líquido-sólido y gas-sólido.

Básicamente, los catalizadores se consideran como compuestos químicos capaces de orientar y acelerar termodinámicamente reacciones factibles, permaneciendo inalterables al final de la reacción y que en el equilibrio termodinámico no cambian.

Las reacciones de hidrogenación que se llevan a cabo en química fina se desarrollan en etapas muy precisas, por lo que se requiere partir de reactivos puros, como sucede en síntesis orgánicas. La hidrogenación catalítica de moléculas que contienen grupos funcionales como los alquenos y grupos carbonilo, hace que se tenga gran interés en el desarrollo de catalizadores del tipo metálico soportados en superficies sólidas, con amplios intervalos de dispersión. La habilidad que presentan los metales nobles, utilizados en la preparación de catalizadores para activar y adicionar hidrógeno se correlaciona directamente con el carácter electronegativo y con su afinidad electrónica.

Estas observaciones llevan a un planteamiento muy discutido y aún sin solución en la catálisis heterogénea, que es el de poder diferenciar los efectos de naturaleza electrónica (efecto ligando), como es el caso de la modificación de propiedades electrónicas del metal por acción del soporte, de los efectos de naturaleza geométrica provocados, por el tamaño de partícula.

La conversión catalítica de compuestos orgánicos es de lo más actual en la industria química. Pocos compuestos orgánicos se producen hoy en día, sin que éstos no hayan sido tocados directa o indirectamente por catalizadores en el proceso de su síntesis. El estudio de reacciones orgánicas catalizadas está limitado a la catálisis heterogénea y principalmente a la química. La importancia industrial sobre este tema va más lejos que simples hidrogenaciones de olefinas y aromáticos.

Los metales del grupo VIII comprenden a la mayoría de los catalizadores usados en la industria química. Podemos distinguir entre metales soportados, metales promovidos y catalizadores bifuncionales. En el primer tipo de catalizadores, el metal es soportado en un portador catalíticamente inactivo y que interactúa poco o nada con el metal, aunque esto no es ciertamente seguro. En general, los catalizadores soportados contienen menos del 20 % en peso del metal. Un catalizador promovido contiene pequeñas cantidades, generalmente menos del 10 % de aditivos que pueden tener o no tener actividad catalítica, pero que aumentan la actividad catalítica del metal. La verdadera acción de un promotor todavía no ha sido explicada por completo, puede ocurrir alguna interacción química entre el metal y el promotor o puede producir solamente un efecto puramente físico.

En los catalizadores bifuncionales el metal y el soporte tienen actividad catalítica. Por ejemplo, en catalizadores de platino para reformación, este metal se soporta sobre un óxido acidificado, usualmente sílice-alúmina, alúmina fluorada o clorada. El platino adsorbe a los hidrocarburos que luego emigran a los sitios acidificados del soporte donde se isomerizan y forman luego ciclos vía iones carbónio.

La selección de un sólido que sirva como soporte se debe hacer tomando en cuenta el área o superficie y la porosidad del mismo.

Acercas del área de los soportes sólidos, se dice que aquéllos que tienen áreas grandes sirven como absorbentes. Por ejemplo, el carbón suele tener una área de 1200 m²/g se le conoce como un buen sistema de absorción. Los óxidos de aluminio (alúminas) además de servir como soporte presentan propiedades catalíticas ya que tienen carácter tanto ácido como básico, que producen reacciones tipo ácido-base

como son: la hidratación y la isomerización. Las alúminas, para que presenten propiedades deshidratantes, necesitan ser neutras, para esto se les adiciona hidróxido de sodio. Los sílico aluminatos (Si-Al), tienen una estructura amorfa a diferencia de las zeolitas (Si-Al) que tienen una estructura bien definida como sólidos cristalinos. Acerca de la sílice (SiO_2) sabemos que se comporta como un soporte neutro.

Respecto al rol del soporte tenemos, por ejemplo, que cuando se hidrogena selectivamente el acetileno a la olefina correspondiente, si el catalizador de Pt se soporta sobre α -alúmina se alcanza una selectividad del 98%, mientras que si se soporta en sílice se alcanza un 50%.

Efectos similares se han encontrado en función de la dispersión del metal, así se tiene que la mayor selectividad a la olefina corresponde a los catalizadores del grupo del platino que presentan mayor dispersión en el soporte y poseen un tamaño de partícula menor de 15 \AA .

Los catalizadores bimetálicos han sido de gran interés para investigar los llamados "factores electrónicos" por metales en catálisis. Los metales de transición, especialmente los metales del grupo VIII, son utilizados para preparar catalizadores activos para algunas reacciones específicas. En términos de la teoría de bandas electrónicas, los metales del grupo VIII, tal como el níquel, se caracterizan por tener en su última capa electrónica un llenado incompleto de la banda d . Sin embargo los metales del grupo IB tal como el cobre tiene su banda d llena.

De acuerdo al punto de vista de Mott y Jones una aleación de un metal del grupo VIII con un metal del grupo IB se caracteriza por una banda d , la cual está llena en mayor grado que la de un metal del grupo VIII puro. En el caso de la aleación de Ni-Cu la sustitución de los átomos de níquel por átomos de cobre en la red del metal, adiciona electrones extras a la red. Los electrones extras introducidos por el cobre entran en la banda d del níquel hasta su llenado. Por variación en la composición de la aleación se puede cambiar el grado de fijación con electrones de la banda d y observar el efecto en la actividad catalítica.

El modelo de la estructura electrónica descrita para aleaciones, se le conoce como el modelo de la banda rígida. Este modelo de estructura electrónica de aleación metálica del grupo VIII y del grupo IB ha sido puesto a prueba en años recientes.

De acuerdo a la más reciente información hay características de la banda d diferentes en cada uno de los componentes de la aleación. En algunos casos, los datos experimentales en quimisorción y catálisis indican que los diferentes tipos de átomos en la superficie de la aleación de Ni-Cu retienen sus diferencias químicas. Así las propiedades de enlace de los átomos se altera probablemente en algunos grados: esfuerzos recientes para elucidar los factores electrónicos en catálisis por aleaciones se estudian desde un punto de vista que asemeja la idea de efecto ligando en la química de los complejos organometálicos.

Así el progreso en el uso de aleaciones ha elucidado los factores electrónicos en catalizadores metálicos que han sido de poco interés en sistemas. Estos factores han gradualmente reavivado el interés del llenado de la banda d y de una probable modificación en los factores electrónicos. Estos factores incluyen:

- a) La realización de sistemas bimetálicos que puedan exhibir mejores efectos de selectividad en catálisis, comportamientos marcadamente por la transferencia de electrones entre los diferentes tipos de reacción y
- b) El desarrollo de la idea de sistemas bimetálicos altamente dispersos de "cluster" bimetálicos en catalizadores.

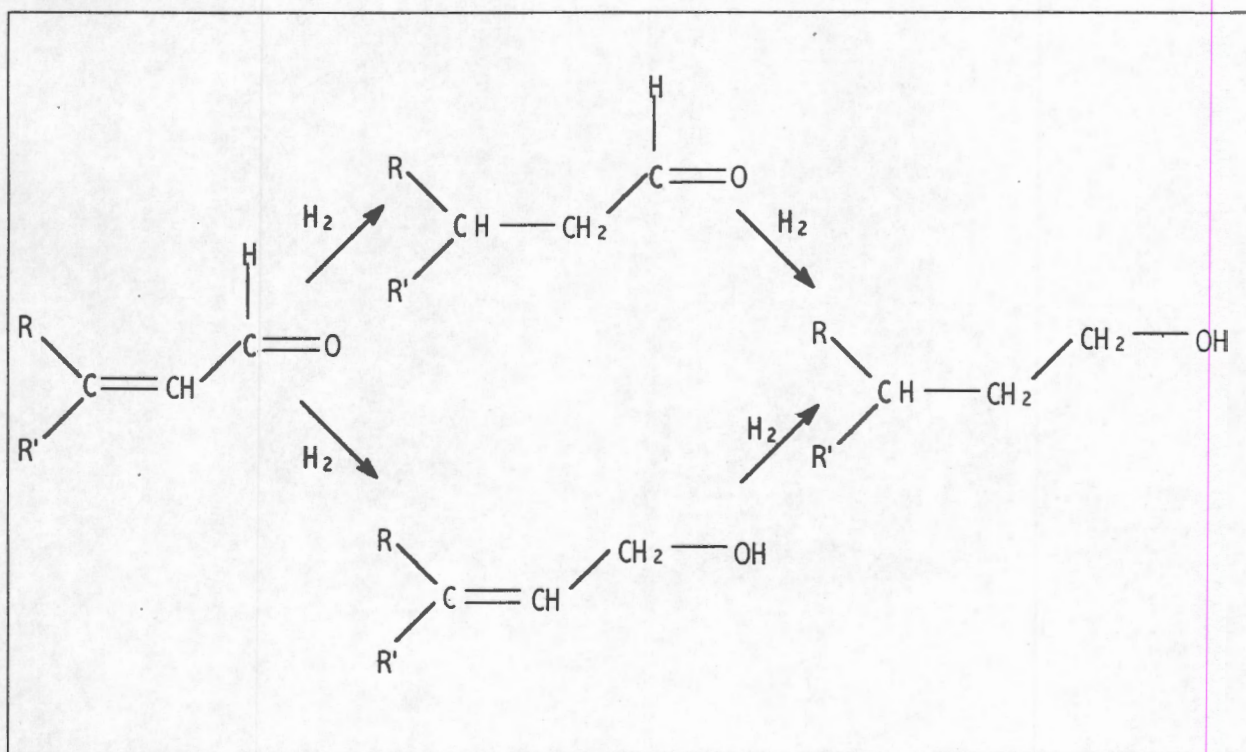
La selectividad de los catalizadores bimetálicos recientemente ha recibido mayor atención. Se han llevado a cabo estudios de los factores electrónicos sobre la composición de la aleación y la actividad catalítica para reacciones de hidrogenación de compuestos α , β insaturados.

Se investigaron reacciones típicas como la hidrogenación del benceno a ciclohexano y etileno a etano. Esto ha demostrado que la adición de un metal del

grupo IB a un metal del grupo VIII hace decrecer marcadamente la actividad, pero en cambio puede favorecer la Selectividad hacia los productos de interés.

Hay un gran interés en la hidrogenación de los aldehídos α,β -insaturados sobre catalizadores metálicos promovidos, como lo demuestra la publicación de una gran cantidad de artículos [1-4]. La hidrogenación de la acroleína es un modelo usual de estas reacciones de interés comercial. Para conseguir una alta selectividad hacia alcoholes alílicos, se ha hecho un gran esfuerzo para contestar la pregunta definitiva de cuál es el factor determinante de la selectividad hacia alcoholes insaturados o de qué forma la selectividad puede ser manejada.

La hidrogenación selectiva de los aldehídos α,β -insaturados es una reacción bien documentada con importantes aplicaciones en el campo industrial. Esta da tres tipos diferentes de productos como se ve en el **Esquema 1**, el doble enlace C=C es hidrogenado para dar un aldehído saturado, el doble enlace C=O da un rendimiento hacia el alcohol insaturado, finalmente si la hidrogenación es total se obtiene el alcohol saturado.



Esquema 1. Reacción global para la reducción de los compuestos α,β -insaturados.

Los productos más importantes desde un punto de vista industrial son los alcoholes insaturados ^[5]. Estos son los más difíciles de obtener. El doble enlace etilénico C=C generalmente se hidrogena más fácilmente que el doble enlace carbonilo C=O ^[6].

Por estas razones se han dedicado estudios, para mejorar la selectividad hacia el alcohol insaturado, especialmente por el cambio del soporte ^[7], por la adición de promotores a metales del grupo VIII ^[8] o por el uso de aleaciones metálicas ^[9]. Es importante identificar el parámetro que orienta la hidrogenación hacia uno u otro doble enlace de la molécula; se asume que el enlace reactivo es el involucrado en la quimisorción sobre la superficie. Así el problema sobre la hidrogenación selectiva puede ser reducido a la determinación de los factores electrónicos que controlan los modos de adsorción de los aldehídos α,β -insaturados sobre la superficie.

Los metales del grupo VIII soportados sobre sílice se sabe que hidrogenan preferentemente el doble enlace C=C de los aldehídos α,β -insaturados. Solamente para unos pocos metales como el Os y el Co, una significativa actividad fue reportada para la hidrogenación del grupo C=O ^[10]. Una selectividad mejorada para la hidrogenación del grupo carbonilo se reportó para la hidrogenación del Pt modificada por el Sn ^[11].

Marinelli y col. ^[12] estudiaron la hidrogenación de la acroleína, un aldehído α,β -insaturado con catalizadores de Pt y de Cu soportados en SiO₂ y Al₂O₃. Estos catalizadores se usaron para estudiar los efectos de varias modificaciones superficiales. En la sulfurización por tiofeno, los catalizadores de Pt/SiO₂ fueron modificados por acetileno, por la adición al de metales inactivos (Sn, Cu) y por la modificación con gas (CO). Además, se estudió el efecto de la modificación de la superficie del catalizador por la mezcla de reacción al inicio de ésta.

Parece que la selectividad en la hidrogenación en los aldehídos α,β -insaturados es influenciado principalmente por la presencia de sitios activos sobre el catalizador, los que activan el oxígeno del aldehído y permiten una fácil demanda de los átomos de hidrógeno. El efecto del tamaño del conjunto de átomos es de menor importancia. La sulfurización como lo muestra los autores de este artículo causa sólo

un efecto marginal sobre la selectividad. Efectos de pequeña selectividad pueden ser también causadas por modificación con gas CO.

La selectividad de los catalizadores de Pt promovidos por otro metal evitan el envenenamiento de la superficie del catalizador por sulfuros o por depósitos de capas carbonaceas, así como las modificaciones de la superficie del catalizador por la misma mezcla de reacción, en particular cuando los catalizadores de Pt-Sn son usados y envenenados por inyección de CO. Los resultados reportados en artículos recientes ofrecen una base sobre los intentos que se pueden hacer para explicar estas observaciones.

Raab y col. ^[13] estudiaron la hidrogenación selectiva del crotonaldehído sobre cinco catalizadores con Pt como el mejor componente catalíticamente activo. La actividad catalítica para la hidrogenación del doble enlace C=O decrece en el orden Pt-Ga/ SiO₂ > Pt/TiO₂ > Pt-Sn/ TiO₂ > Pt-Ni/ SiO₂. El Pt/ SiO₂ es un orden de magnitud menor de actividad que los otros catalizadores investigados y cataliza solamente la hidrogenación del enlace C=C. Dos diferentes tipos de sitios se encontraron para tener actividad para la hidrogenación del enlace C=O, la interfase óxido-metal (Pt-TiO_x y Pt-GaO_x) y bimetálicos como en el Pt-Sn y Pt-Ni con una pequeña carga positiva sobre el constituyente menos noble. Se concluyó que la hidrogenación del enlace C=C ocurre primeramente sobre la superficie del metal puro.

Hubaut y col ^[14] estudiaron la hidrogenación selectiva de aldehídos y cetonas α,β -insaturados sobre catalizadores de cromita de cobre. La reacción de hidrogenación del crotonaldehído, la metil vinil cetona y meta-acroleína se estudiaron sobre un catalizador de cromita-cobre a 313 K bajo una atmósfera de presión de hidrógeno. La alta polarización de estas moléculas dirigen principalmente hacia un proceso de adición 1,4, sin embargo, las adiciones de hidrogenación 1,2 se observaron con dienos. Se encontró que la formación de los alcoholes alílicos es el responsable para la baja selectividad de la mono y dihidrogenación. El decremento de la actividad se cree puede ser relacionada a la formación de aniones estables (carboxilatos o alcolatos).

Nitta y col. ^[15] estudiaron la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β insaturados sobre catalizadores cobalto sílice obtenidos desde la crisolita de cobalto $\text{Co}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$. La hidrogenación selectiva de cinamaldehído y crotonaldehído se han estudiado bajo condiciones suaves con catalizadores de cobalto sílice uniformemente dispersos preparados por la reducción de crisolita de cobalto, $\text{Co}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ y éstos preparados a partir de carbonato de cobalto básico soportados en sílice, precipitados bajo diferentes condiciones. La selectividad hacia el alcohol insaturado se encontró que incrementa con el aumento de los tamaños de los cristalitos de cobalto en el catalizador.

La estructura sensitiva de esta reacción ha sido explicada en términos de la fuerza de adsorción de los compuestos iniciales e intermedios sobre las diferentes superficies del metal de cobalto, sobre la base de los resultados para la hidrogenación competitiva entre el aldehído saturado y el alcohol insaturado. Satisfactoriamente la alta selectividad hacia el alcohol insaturado se obtuvo con un catalizador teniendo un tamaño de los cristalitos de cobalto relativamente grandes y con un apropiado cambio de las condiciones de reacción.

La hidrogenación selectiva de los aldehídos α,β -insaturados para dar alcoholes insaturados, es un problema mucho más complicado que para producir aldehídos o alcoholes saturados. Varios catalizadores de platino se han utilizados por décadas, pero trabajos reportados de níquel o cobalto han sido limitados. Los catalizadores de níquel son conocidos para catalizar la reducción de aldehídos saturados, sin embargo catalizadores de cobalto son apropiados para la reducción selectiva a alcoholes insaturados. En recientes trabajos de hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores Raney cobre-cadmio, se ha demostrado que el pretratamiento del catalizador con hidrógeno o nitrógeno alrededor de 573 K lleva a cabo incrementos en el tamaño del cristalito cobre y en la selectividad hacia el alcohol crofílico.

También se demostró que los pretratamientos de los catalizadores de platino bajo presión de hidrógeno favorecen en un incremento en el rendimiento al alcohol insaturado.

En la hidrogenación selectiva del cinamaldehído sobre Pt/grafito Richard y col. ^[16] han reportado una buena selectividad hacia el alcohol cinamílico, el cual es obtenido sobre partículas grandes de platino.

Los resultados para la hidrogenación del aldehído insaturado, muestran que ésta es una reacción sensible a la estructura, sin embargo, todavía no es bien conocida la correlación de la selectividad hacia la estructura o al estado de la superficie del catalizador.

Sánchez y Segovia ^[17] estudiaron la hidrogenación del etileno como una reacción prueba, utilizada para caracterizar catalizadores de PtSn/Al₂O₃. Se estudio el efecto de la cantidad de estaño y del orden de impregnación de platino y estaño en la actividad para la hidrogenación, el número de hidrógeno y el hidrógeno consumido. Los resultados pueden ser relacionados a un cambio químico debido al platino por la presencia del estaño por la formación de los cluster Pt-Sn o por la interacción entre los iones platino y estaño en la superficie de la alúmina.

Blackmond y col ^[18] estudiaron los efectos geométricos y electrónicos en la hidrogenación selectividad de aldehídos α,β insaturados sobre metales soportados en zeolitas. La hidrogenación de dos α,β insaturados cinamaldehído y el 3-metilcrotonaldehído se investigaron sobre catalizadores de rutenio, platino y rodio. Se comparó el uso de zeolitas soportadas con carbón activado para rutenio y el efecto del cambio de la neutralización catiónica en la zeolita Y por los tres metales. La selectividad para el alcohol insaturado podría ser influenciado por ambos efectos geométricos y electrónicos y se encontró que la importancia relativa de estos efectos son una dependencia sobre la naturaleza de sustratos orgánicos.

Englich M. y Jentys ^[19] han estudiado la estructura sensible en la hidrogenación del crotonaldehído sobre Pt/SiO₂ y Pt/TiO₂. Vannice y col. ^[20] han estudiado el efecto metal-soporte en la selectividad intramolecular de platino sobre la hidrogenación del crotonaldehído en fase vapor a baja temperatura y baja conversión sobre catalizadores de Pt soportados en SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂. Las energías de activación fueron un poco más altas en los catalizadores Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃ que la de los catalizadores Pt/TiO₂. Este comportamiento es muy similar al observado

previamente para la hidrogenación del CO y acetona sobre estos mismos catalizadores y esto siendo consistente con lo propuesto con los sitios creados en la interfase Pt-titania son responsables para la activación de los enlaces carbonílicos.

Delbecq y col. ^[21] estudiaron mediante una aproximación teórica, la adsorción competitiva de las moléculas de hidrógeno entre los enlaces C=C y C=O sobre superficies de platino y paladio, en la selectividad en reacciones de hidrogenación de los aldehídos α,β -insaturados.

El modelo de adsorción del aldehído α,β etilénico sobre la superficie del metal muestra que esta aproximación es dependiente de la superficie del metal, de la naturaleza del mismo y del tipo de cara del cristal expuesta en la hidrogenación. Este modelo de adsorción es de gran importancia para el entendimiento de la hidrogenación de aldehídos α,β insaturados. De cálculos se concluyó que los ácidos de Lewis promueven la actividad del grupo carbonilo, así como el enriquecimiento de la superficie del metal por interacción con soportes activos como el grafito y el TiO₂.

Después del análisis de la información bibliográfica acerca de la hidrogenación catalítica de moléculas conteniendo dos funciones reducibles como son, la del doble enlace etilénico y la del doble enlace del grupo carbonílico con catalizadores monometálicos y bimetálicos. Se estudian los efectos geométricos que dan los tratamientos térmicos con hidrógeno e hidrógeno saturado con vapor de agua, en la reducción de la superficie metálica del rodio. Para analizar los efectos electrónicos se estudia la adición de un metal noble sobre el catalizador activo de platino así como la del cambio de soportes que son fácilmente reducible que participan en la formación de nuevas características en el catalizador bimetálico de platino.

Los objetivos de este trabajo son de observar los efectos que sufren los catalizadores monometálicos de rodio soportados con la preparación, el precursor, el soporte, el tratamiento térmico así como el tratamiento de la reducción del catalizador con hidrógeno saturado con vapor de agua, en la modificación de sus características físicas en la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.

Así como la de estudiar en catalizadores de Pt/soportado, la adición de otro metal no noble como el estaño, aluminio, germanio y plomo en el cambio de sus

propiedades catalíticas por la modificación de la banda d del platino, la dilución del platino por el estaño, además de estudiar, el cambio de soportes fácilmente reducibles en catalizadores Pt-Sn en las relaciones Sn/Pt de 1 y 3.

CAPITULO A. PARTE EXPERIMENTAL.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y MEDIDA DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Rh Y BIMETÁLICOS DE Pt.

Se conoce que la composición química de un catalizador define sus propiedades catalíticas. Las características de un catalizador se comienzan a determinar desde el momento que empieza su preparación. La selección del metal activo, del soporte y de los aditivos así como el método de preparación seleccionado intervienen en las características que definen al catalizador.

También se sabe que los factores que modifican la actividad catalítica son: el precursor, el tamaño de partícula, el soporte, aditivos (como los agentes dopantes), así como la aleación con otros metales.

AI. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

AI.1. SOPORTES.

Los soportes que fueron utilizados para preparar los catalizadores que se estudiaron en este trabajo son del tipo comercial, a continuación se reportan sus áreas específicas:

- SiO_2 Química ARZO, de área superficial de $430 \text{ m}^2/\text{g}$.
- SiO_2 comercial, de área superficial de $670 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Al_2O_3 Ketjen comercial, de área superficial de $267 \text{ m}^2/\text{g}$.
- TiO_2 Degussa, de área superficial de $52 \text{ m}^2/\text{g}$.
- ZrO_2 comercial, de área superficial de $73 \text{ m}^2/\text{g}$.
- MgO comercial, de área de $61 \text{ m}^2/\text{g}$.

- SiO₂-Al₂O₃ Ketjen comercial, de área de 552 m²/g.
- C activado comercial, de área 100 m²/g.
- C activado comercial, de área 1200 m²/g.

AI.1.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS SOPORTES.

Tabla 1A. Características físicas de los soportes empleados en la preparación de los catalizadores.

Soporte	T calc. K	A BET ^a m ² /g	V mp. ^b cc/g	A mp. ^c m ² /g	Tamaño p. ^d A ⁰
SiO ₂	673	431	-0.0091	-7.1381	77.71
SiO ₂	1073	373	-0.0111	-1.4906	79.71
SiO ₂	1073	670	---	---	---
ZrO ₂	723	73	---	---	67.00
Al ₂ O ₃	723	256	-0.0084	-15.4635	66.08
MgO	723	61	0.0031	7.8007	81.70
Si-Al * 3 % Al	723	552	-0.0110	-8.5531	47.00
TiO ₂	450	52	-0.0010	-0.8347	69.04

* SiO₂-Al₂O₃. ^a área BET, ^b volumen de microporo, ^c área de microporo,

^d tamaño de poro.

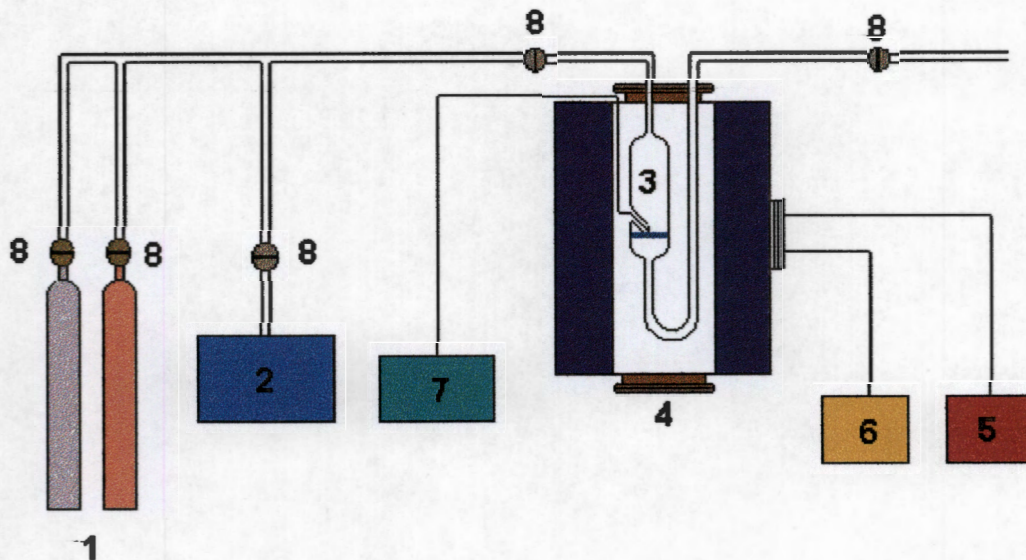
Las principales características que debe tener un soporte para que pueda servir en la preparación de catalizadores metálicos soportados son: el área superficial, el volúmen de poro, el tamaño de poro y gran resistencia a los cambios de temperatura. Las características de los soportes se muestran en la **Tabla 1A**, las que fueron determinadas en un equipo ASAP Micromeritis volumétrico automático 2000. Los métodos BET y el BJH fueron utilizados para calcular el área superficial específica y el tamaño de diámetro de poro respectivamente.

AI.1.2. CALCINACIÓN DE LOS SOPORTES.

El soporte tiene una función específica en un catalizador, que es la de colocar en su superficie al metal activo y definir el tamaño del cristal donde estarán ubicados los centros activos.

El soporte se trató térmicamente con el objetivo específico de tener una superficie libre de materia orgánica, de azufre y de eliminar el agua adsorbida en su superficie, así como la de definir una estructura estable en el soporte.

La muestra fue expuesta a una corriente de aire a temperaturas de (673-773 K) para limpiar su superficie. Esta operación se llevó a cabo en un sistema de calcinación como el que se muestra en la **Fig. 1A**, en donde la muestra del soporte se coloca dentro del reactor diferencial y éste a su vez es colocado dentro del horno. La calcinación se llevó a cabo en presencia de aire, con flujo de 1 ml/s. La temperatura se elevó de temperatura ambiente hasta llegar a 453 K con una velocidad de calentamiento de 1 K/min, se mantuvo 1 h a esta temperatura. Después la temperatura se incrementó a 723 K con una velocidad de calentamiento de 3 K/min, bajando el flujo de aire a 0,5 ml/s manteniendo la muestra a esta temperatura por 1,2 h, cumplido el tiempo se disminuye la temperatura a la ambiente bajo atmósfera del gas oxidante.



SISTEMA DE TRATAMIENTO TERMICO DE SOPORTES Y CATALIZADORES

- | | |
|---|--|
| 1 Cilindros (Aire y N ₂). | 5 Fuente de poder del horno. |
| 2 Generador de H ₂ . | 6 Programador de temperatura del horno. |
| 3 Reactor diferencial de lecho fijo. | 7 Medidor digital de temperatura. |
| 4 Horno Starton-Redcroft
(Temperatura máx. 2500 °C). | 8 Válvulas de aguja de acero inoxidable. |

Fig. 1A. Sistema para calcinación de soportes, oxidación y reducción de catalizadores.

AI.2. PRECURSORES.

Los precursores que se eligieron para la preparación de los catalizadores monometálicos a estudiar son el acetilacetonato de rodio, así como el clorado de rodio. Para los bimetálicos se utilizaron precursores clorados y organometálicos de Sn, Al, Ge y Pb. Estos son enlistados a continuación:

- Acetilacetonato de Rh (Aldrich, 99.8 % de pureza).
- Acetilacetonato de Pt (Aldrich).
- $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICN).
- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Aldrich).
- $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (Aldrich).
- $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$. (Merck, >95% de pureza).
- $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$. (Alfa, >98% de pureza).
- $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Ge}$. (Alfa).
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$. (Alfa).

AI.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Para su identificación los catalizadores serán nombrados como "A", cuando se preparen con acetilacetonato de rodio y "C", cuando sean preparados con precursores de rodio clorados.

Algunos catalizadores se trataron con hidrógeno saturado con vapor de agua (95 +5 % vol.), a temperaturas altas (de 673 a 1273 K) en orden al estudio del efecto sobre la reactividad estos serán nombrados con la letra "a", así los catalizadores se identificarán como Aa y Ca. Los catalizadores de rodio clorados sobre diferentes soportes se nombrarán como C/Soporte (ejemplo: C/ Al_2O_3). Así los catalizadores Pt-Sn/ SiO_2 conservarán sus formulas completas al igual que los bimetálicos de Pt-M/ Al_2O_3 (M = Sn, Al, Ge y Pb). Los catalizadores de Pt-Sn soportados serán

nombrados como PtSn/Soporte así el soporte conservará completa su fórmula química por ejemplo, Pt-Sn/Al₂O₃.

AI.4. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

La activación de un catalizador es un proceso donde la superficie del metal y soporte se limpian por medio de una corriente de gas de hidrógeno. Una cantidad de catalizador es colocada en un micro-reactor de lecho fijo, a la que se le pasa un flujo de hidrógeno de 0,5-1.0 ml/s, seguido se elevó la temperatura a una velocidad de 3 K/min hasta llegar a la temperatura de activación (473-673 K) manteniéndose por 4 h a estas condiciones, después se disminuye la temperatura a la ambiente sin quitar el flujo de hidrógeno. En la activación de los catalizadores es importante controlar la velocidad de calentamiento ya que esta velocidad define en parte la dispersión del catalizador, además previene del fenómeno de sinterización.

La temperatura, los flujos del gas oxidante o reductor se manejan de acuerdo a la dispersión que se desea obtener. La temperatura de reducción conocida también como de activación será característica del metal activo a utilizar.

El uso de flujos de gas de hidrógeno saturados con agua así como de una alta temperatura harán que los catalizadores bajen su dispersión, aumentando el área del cristal metálico. La activación de los catalizadores se lleva a cabo en un sistema de oxidación y reducción como se muestra en la **Fig. 1A**, donde se trabaja con diferentes gases a lo largo del tratamiento.

AI.5. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Rh/SiO₂.

Es conocido que el método de preparación del catalizador es de gran importancia para definir sus propiedades finales. La naturaleza del precursor, del soporte, así como el procedimiento de activación, tienen una marcada influencia sobre el tamaño, morfología y estado electrónico de las partículas metálicas soportadas.

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda sobre sílice SiO_2 , de $431 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial BET, con soluciones conteniendo los precursores de Rh: acetilacetato de rodio en benceno y $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua. El contenido del metal sobre el soporte se determinó por el método de espectroscopía de adsorción atómica.

AI.5.1 PRECURSOR ACETILACETONATO DE RODIO.

Los catalizadores de Rh/SiO_2 se prepararon a partir del precursor de acetilacetato de Rh empleando benceno como solvente. Se tomaron las alícuotas requeridas para obtener una concentración de metal entre 0.3 a 4.385 en % pesc en los catalizadores. La solución metálica se puso en contacto con el soporte previamente calcinado, manteniendo la mezcla en agitación de 50 rpm en un rotavapor por 4 h a temperatura ambiente.

El solvente se evaporó de la mezcla en el mismo equipo con vacío hasta sequedad, terminada esta etapa, el sólido se introdujo en una estufa, manteniendo la temperatura a 383 K por 12 h para su secado, posteriormente el catalizador se redujo en un flujo de hidrógeno de 1 ml/s por 4 h a temperaturas entre 673-1273 K, se utilizó el mismo sistema que es utilizado en la calcinación del soporte **Fig. 1A**.

Para obtener partículas pequeñas se utilizan concentraciones bajas del metal a depositar, tiempos largos de exposición del precursor y el soporte y condiciones suaves de reducción. Para obtener partículas grandes se utilizan concentraciones altas del metal, tiempos cortos de impregnación y condiciones más drásticas en el tratamiento térmico en la reducción. Los resultados son mostrados en la **Tabla 2A**. De esta manera se pueden estudiar los efectos que sufren las partículas metálicas soportadas.

Tabla 2A. Características de catalizadores de Rh/SiO₂ preparados con precursor acetilacetato de rodio.

Cat.	% Rh	% D (O ₂) ^a	% D (CO) ^b	H ₂ O en H ₂ %	T red. K	t agit. h
A1	0,500	37	37	0	673	3*
A2	0,853	31	33	0	673	3*
A3	2,000	30	31	5	773	3*
A4	4,387	21	21	5	773	3*
A5	0,300	62	62	0	673	24*
A6	0,300	68	71	0	673	72*
A7	0,300	76	76	0	673	24**
A8	1,000	37	37	0	673	12**

*agitación con el rotavapor, ** agitación mecánica (Agitador Caframo).

^a titulación H₂ – O₂, ^b quimisorción de CO; ^{a,b} expresado en % molar.

Algunos de los catalizadores de Rh/SiO₂ se trataron en flujo de hidrógeno saturado con vapor de agua (5%) y temperatura alta (1073 K), con la finalidad de estudiar su efecto en las propiedades catalíticas de la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.

La presencia de vapor de agua y altas temperaturas orienta a la formación de cúmulos de partículas metálicas de Rh, como se puede observar en los datos de %D en la **Tabla 3A**.

Tabla 3A. Características de catalizadores preparados con Rh(Acac)^a tratados con hidrógeno en presencia de vapor de agua.

Cat.-i*	Cat.-f**	% Rh	% D (CO)l	% D (CO)f	H ₂ O en H ₂ %	T red. K
A3	A9	2,000	31	25	---	1273
A3	Aa10	2,000	31	20	5	1273
A4	Aa11	4,387	20	8	5	1273

^a acetil-acetonato de Rh; * inicial, ** final

En la **Tabla 3A**, se puede observar el cambio que sufre el catalizador A3 en el porcentaje de dispersión cuando se somete este a tratamiento térmico directo con hidrógeno puro para dar el catalizador A9, que se ve reflejado en la disminución de un valor de 31 a 25 unidades de %D, mientras que cuando se trata el mismo catalizador con hidrógeno saturado con vapor de agua, la disminución del porcentaje de dispersión a las mismas condiciones de reducción es de 31 a 20 unidades de %D (catalizador A10). Llevando a cabo el tratamiento al catalizador A4 con hidrógeno saturado con vapor de agua y mismas condiciones de reducción, la disminución en el porcentaje de dispersión pasó de 20 a 8 unidades (catalizador Aa11), teniendo disminución semejante en el %D que el catalizador Aa10.

AI.5.2. PRECURSOR TRICLORURO DE RODIO (RhCl₃·3H₂O).

Se prepararon catalizadores de Rh/SiO₂ a partir del precursor RhCl₃·3H₂O, teniendo información de que este tipo de precursor tiene buena dispersión en superficies sólidas. Así una solución acuosa de tricloruro de rodio se puso en contacto con el soporte de sílice previamente calcinado y humedecido con agua.

El sólido se mantuvo en agitación por 4 h. El contenido metálico de los catalizadores se mantuvo con una variación de 1.5 a 5 % en peso de rodio. Se evaporó el agua de la mezcla en un sistema con vacío y se seco en una estufa por

12 h a 383 K. La reducción de los catalizadores se llevó a cabo con hidrógeno y con hidrógeno saturado con un 5% de vapor de agua, las temperaturas de reducción se manejaron entre 673-1273 K para observar el efecto de estos tratamientos. Los resultados se muestran en la **Tabla 4A**.

Tabla 4A. Características de catalizadores de Rh/SiO₂ preparados con precursor RhCl₃·3H₂O y variación de la temperatura.

Cat.	% Rh	% D (CO)	% H ₂ O en H ₂	T red. K
C1	1,63	67	—	673
C2a	1,63	51	5	873
C3a	1,63	18	5	1073

AI.5.3. MONOMETÁLICOS DE RODIO EN DIFERENTES SOPORTES: ZrO₂, Al₂O₃, MgO, C activado y SiO₂-Al₂O₃.

Los soportes ZrO₂, Al₂O₃, MgO, C activado y SiO₂- Al₂O₃ con 13,2 en % de Al se calcinaron previamente a 723 K con aire como agente oxidante. La preparación de los catalizadores se llevó a cabo por impregnación. El soporte se impregno con una solución de RhCl₃·3H₂O en agua desionizada variando concentraciones de metal de 0,5 a 4 %. El sólido se mantuvo en agitación por 4 h a temperatura ambiente, después evaporación del agua y seguido secado en una estufa por 12 h a 383 K.

La reducción se llevó a cabo a 723 K durante 4 h con hidrógeno para los catalizadores de 0,5 y 2 % de rodio, el rango de temperatura para otros fue entre 673 y 1073 K en flujo de hidrógeno. Para los catalizadores conteniendo 4% de rodio, la reducción se llevó en flujo de hidrógeno e hidrógeno más vapor de agua, como se reporta en la **Tabla 5A**.

Tabla 5A. Características de catalizadores de rodio en diferentes soportes.

Cat.	% Rh	% D (CO)	H ₂ O en H ₂ %	T red. K
C1/MgO	0,50	50	0	723
C2/MgO	2,00	21	0	723
C/ZrO ₂	0,50	64	0	723
Ca/ZrO ₂	2,00	30	5	873
C/Al ₂ O ₃	2,00	90	0	723
Ca/Al ₂ O ₃	4,00	29	5	873
C/SiO ₂	1,63	67	0	623
Ca/SiO ₂	1,63	18	5	1073
C1/Carbón	2,00	100	0	723
C2/Carbón	2,12	14	0	773
C/Si-Al*	2,00	58	0	723
Ca/Si-Al*	4,00	38	5	773

*SiO₂-Al₂O₃ al 3% Al.

AI.6. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE PLATINO.

AI.6.1. BIMETÁLICOS Pt-Sn/SiO₂.

La preparación de los catalizadores bimetálicos soportados se llevó a cabo por el método de co-impregnación, utilizando como soporte sílice comercial de área superficial de 670 m²/g, previamente se calcino a 1073 K. Se emplearon H₂PtCl₆·6 H₂O y SnCl₄ como precursores en soluciones acuosas. El contenido molar se mantuvo constante en 250 μmol en todos los catalizadores. De esta manera, los contenidos específicos de platino y estaño varían de 0 a 4.9 y de 0 a 2.97% en peso respectivamente, como se muestra en la **Tabla 6A**.

Las soluciones de los precursores metálicos se mezclan antes de ponerse en contacto con el soporte. La preparación se llevó a cabo en un rotavapor a 333 K por

una h, posteriormente se evaporó el agua a vacío a la misma temperatura, manteniendo el vacío por 4 h. Después de secar las muestras en una estufa a 383 K, los catalizadores se calcinaron a 573 K por 2 h, posteriormente se redujeron con flujo de gas de hidrógeno por 2 h a 723 K.

Tabla 6A. Por ciento en peso de platino y estaño en catalizadores bimetálicos y por ciento de accesibilidad de hidrógeno en platino.

Catalizador	% peso Pt	% peso Sn	Pt/Sn mol	% H/Pt
Pt-Sn1	0,00	2,97	—	—
Pt-Sn2	1,22	2,22	0,33	13,63
Pt-Sn3	2,44	1,48	1,00	10,12
Pt-Sn4	3,66	0,74	3,01	8,40
Pt-Sn5	4,60	0,15	18,19	8,68
Pt-Sn6	4,90	0,00	—	23,96

Al.6.2. BIMETÁLICOS DE Pt-Sn, Pt-Al, Pt-Pb y Pt-Ge SOPORTADOS EN Al_2O_3 .

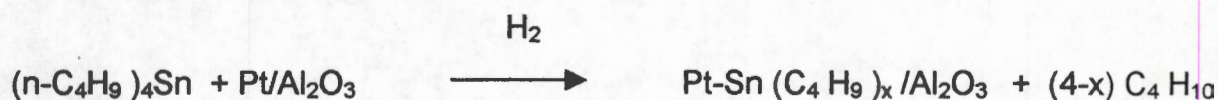
Los catalizadores estudiados se diseñaron a fin de que tuvieran relaciones metálicas semejantes (0,21-0,25) manteniendo constante el contenido de platino en 1,4 % en peso. La preparación de los catalizadores se llevó a cabo por el método de reacción de superficie controlada, utilizando como catalizador base al Pt/Al_2O_3 y como precursores, compuestos organometálicos de $(n-C_4H_9)_4Sn$, $(n-C_4H_9)_4Pb$, $(n-C_4H_9)_4Ge$ y $(C_2H_5)_3Al$. **Tabla 7A.**

El catalizador monometálico de base se preparó por impregnación húmeda por adsorción de $Pt(Acac)_2$ en $\gamma-Al_2O_3$. La cantidad requerida de $Pt(Acac)_2$ se disolvió en tolueno y se puso en contacto con la $\gamma-Al_2O_3$ durante varias horas a temperatura ambiente, después la solución se evaporó. El sólido se secó a 298 K en vacío y se redujo a temperatura de 623 K por toda la noche.

Los catalizadores bimetalicos Pt-M/ Al₂O₃ (M = Sn, Pb, Ge y Al) se prepararon de acuerdo al método de reacción de superficie controlada, por la reacción del catalizador de base Pt/ γ Al₂O₃ con la cantidad deseada de (n-C₄H₉)₄Sn, por ejemplo: en solución de n-heptano y bajo burbujeo de hidrógeno. Primero el Pt/Al₂O₃ fue reactivado in-situ bajo flujo de hidrógeno a 623 K por toda la noche.

El catalizador entonces se dejó enfriar a temperatura ambiente en atmósfera de hidrógeno, y la solución de (n-C₄H₉)₄Sn en n-heptano se envió a la superficie del catalizador través del gas de hidrógeno. La reacción de superficie controlada se llevó entonces a cabo en atmósfera de hidrógeno a 363 K con una relación sólido/líquido de 1 g por cada 10 ml.

La reacción formal es:



Los catalizadores se secaron a vacío a temperatura ambiente y seguidos reducidos con hidrógeno a 623 K por 4 h.

Tabla 7A. Cantidad del metal M de la aleación con el platino en % en peso, así como la accesibilidad metálica de hidrógeno en platino.

Catalizador	% peso Pt	% peso M ^a	Rel M/Pt	% H/Pt
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	1,4	0,35	0,25	64,0
Pt-Al/Al ₂ O ₃	1,4	0,29	0,21	69,0
Pt-Ge/Al ₂ O ₃	1,4	0,31	0,22	67,0
Pt-Pb/Al ₂ O ₃	1,4	0,29	0,21	65,0
Pt/Al ₂ O ₃	1,5	—	—	85,0

^a M corresponde a Sn, Al, Ge y Pb.

El porcentaje de metal sobre el soporte de los catalizadores se determinó por el método de espectroscopía de absorción atómica.

AI.6.3. BIMETÁLICOS Pt-Sn EN DIFERENTES SOPORTES: SiO₂, TiO₂, MgO y ZrO₂.

Tabla 8A. Características de catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados.

Catalizador	Rel. mol	% peso Pt	% peso Sn	% D
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	1:1	2,44	1,48	6,0
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	1:3	1,22	2,22	12,0
Pt-Sn/TiO ₂	1:1	2,44	1,48	17,0
Pt-Sn/TiO ₂	1:3	1,22	2,22	11,0
Pt-Sn/MgO	1:1	2,44	1,48	8,0
Pt-Sn/MgO	1:3	1,22	2,22	7,0
Pt-Sn/ZrO ₂	1:1	2,44	1,48	16,0
Pt-Sn/ZrO ₂	1:3	1,22	2,22	49,0

La preparación de los catalizadores bimetálicos de platino se llevó a cabo en cuatro soportes diferentes: SiO₂, TiO₂, MgO y ZrO₂, por el método de co-impregnación utilizando las relaciones Sn/Pt 1 y 3, siguiendo las mismas técnicas de preparación que para los catalizadores Pt-Sn. La incorporación de los elementos activos se hace a partir de las soluciones acuosas de H₂PtCl₆·6H₂O y SnCl₄·5H₂O a los soportes antes mencionados, los que previamente se calcinaron a 723 K, se mezclan los componentes por 1 hora a 333 K, para después evaporar el solvente a vacío a la misma temperatura. La reducción se llevó a cabo con gas hidrógeno a 723 K por 2 h. Los resultados se muestran en la **Tabla 8A**.

AII. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Para la caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetálicos fueron utilizados los métodos gravimétrico y volumétrico de adsorción de gases así como el de microscopía electrónica de transmisión (TEM), a partir de la información generada por estas técnicas se determinaron el % de dispersión metálica sobre el soporte en los catalizadores monometálicos, así como el % de accesibilidad metálica en el caso de los bimetálicos.

Para la caracterización de los catalizadores monometálicos de rodio se utilizó la técnica de quimisorción de hidrógeno, monóxido de carbono y titulación O_2-H_2 empleando una balanza gravimétrica CAHN. Los catalizadores bimetálicos de platino fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno el cual se llevó a cabo en un aparato volumétrico convencional. Para la comprobación de los resultados obtenidos por las técnicas antes mencionadas los catalizadores se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (MET).

Otras técnicas que nos proporcionaron información sobre las características de los catalizadores monometálicos y bimetálicos fueron la difracción de rayos-x, la espectroscopía Mössbauer, la microscopía Infrarroja y la termodesorción programada de hidrógeno (TPD).

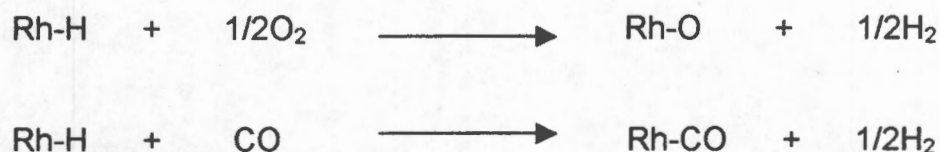
AII.1. QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO, TITULACIÓN O_2-H_2 Y QUIMISORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO.

Gases utilizados en la medida de la dispersión metálica.

- Hidrógeno de alta pureza (Infra con 99.9990 % de pureza).
- Oxígeno grado ultrapuro (Matheson 99,9999 % de pureza).
- Monóxido de carbono de alta pureza (Matheson 99.9999 % de pureza).

Las medidas de quimisorción se llevaron a cabo en un aparato convencional gravimétrico tipo CAHN, las muestras analizadas fueron de 300 mg de catalizador previamente reducidas en hidrógeno por 1 h a temperatura de reducción (473-673 K) y desgasificadas a alto vacío ($P_v = 10^{-5} - 10^{-7}$ torr) a la misma temperatura en un sistema como el que se muestra en la **Fig. 2A**.

El cálculo de la dispersión metálica se realizó tomando en cuenta la cantidad de oxígeno quimisorbido por reemplazo de hidrógeno a partir de la titulación H_2-O_2 en la superficie metálica y por la quimisorción irreversible del monóxido de carbono fuertemente adsorbido sobre el metal de rodio, a temperatura de 343 K y una presión de 100 Torr. Para el cálculo del número de sitios activos se tomó una relación estequiométrica O_2/Rh de 1 y de CO/Rh igual a 1, condición propuesta por otros investigadores^[22, 23] como se muestra en las reacciones siguientes:



Los resultados son expresados como porcentaje de dispersión molar (%D). Esta dispersión se calcula utilizando el número de sitios activos y el número de sitios totales de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% D \text{ (molar)} = \frac{\text{No. de sitios activos.}}{\text{No. de sitios totales}} \times 100$$

El número de sitios activos se calcula a partir de la cantidad de gas quimisorbido en la superficie del metal activo y el número de sitios totales se determina a partir del contenido de metal en el catalizador. El utilizar diferentes precursores no modifica las relaciones estequiométricas de la adsorción de oxígeno

y monóxido de carbono, obteniéndose valores semejantes a los reportados en la literatura ^[24]. Los valores son reportados en las **Tablas 2A, 3A y 4A**.

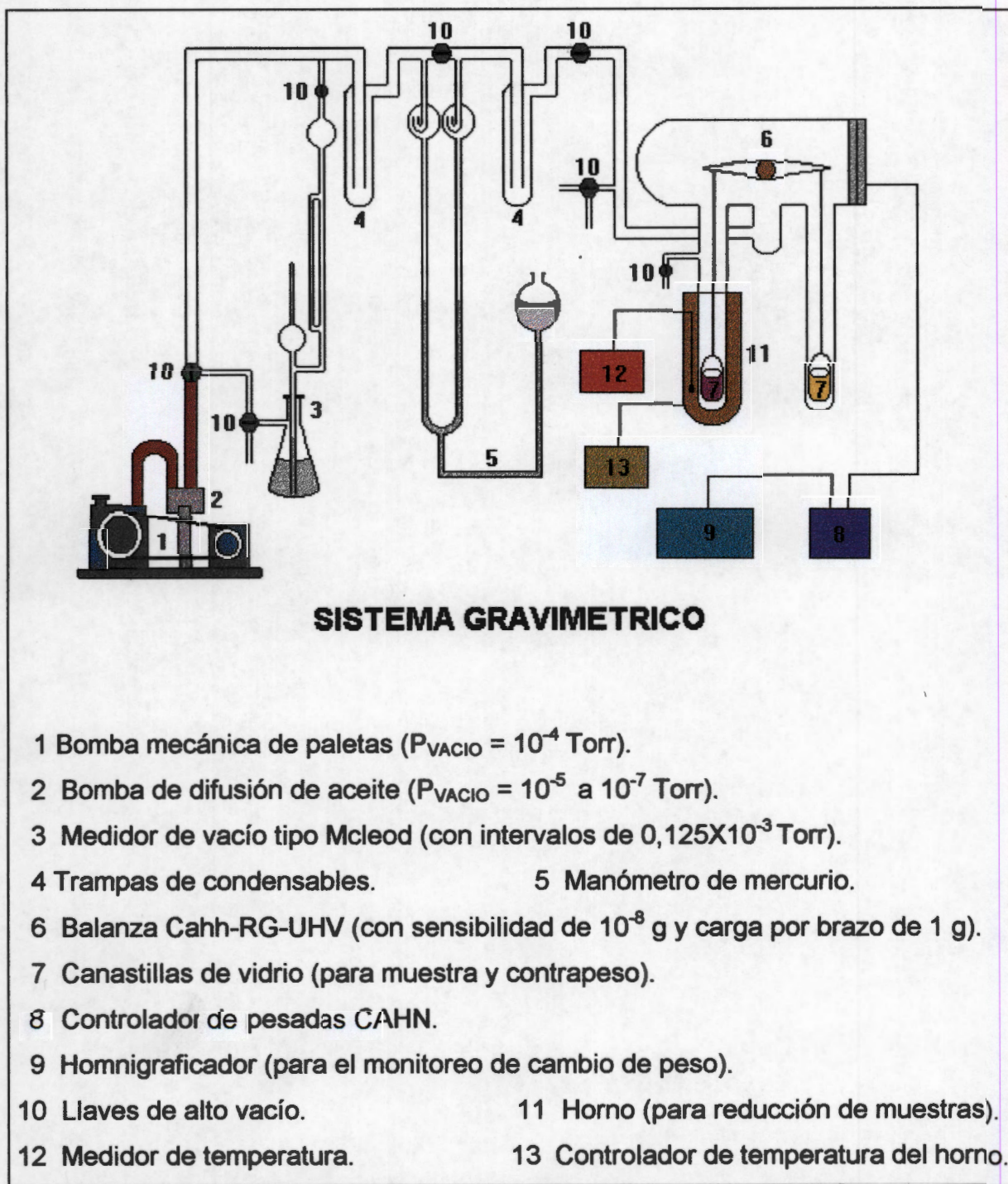


Fig. 2A. Sistema gravimétrico para la determinación del % de Dispersión molar.

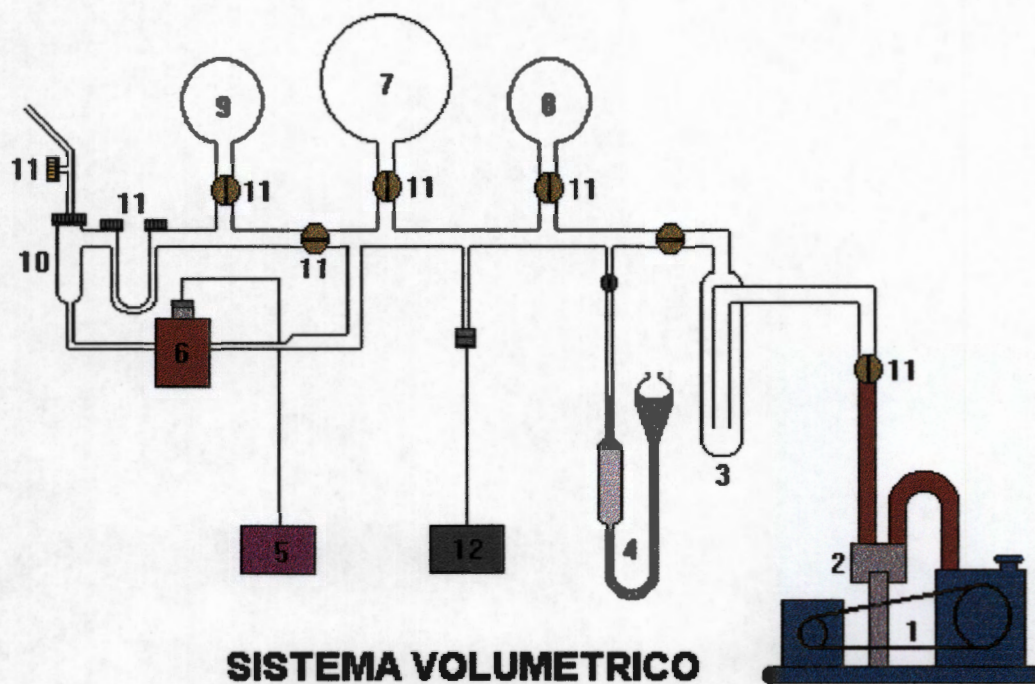
AII.2. QUIMISORCIÓN DE H₂.

Los catalizadores metálicos y bimetálicos de platino fueron caracterizados por quimisorción de hidrógeno en un sistema volumétrico convencional **Fig. 3A**, a 298 K en un rango de presión de 0 a 20 kPa. La muestra fue primero reactivada en flujo de hidrógeno a 573 K toda la noche, entonces se evacuó a 1.2×10^{-4} Pa por un tiempo de 3 h, donde el hidrógeno se adsorbió entonces. La porción lineal de la isoterma, generalmente entre 10 a 20 kPa fue extrapolada a presión cero para determinar el hidrógeno adsorbido. Considerando una estequiometría H/Pt igual a 1 [25,26]

Esta técnica permite la determinación de áreas metálicas activas en catalizadores soportados, debido a la adsorción selectiva de gases en la superficie del metal. Esta información permite el cálculo del porcentaje del metal activo respecto del total soportado.



Para determinar el porcentaje de accesibilidad metálica de hidrógeno se mide la diferencia de presión inicial y final del gas en contacto con el catalizador el que fue previamente reducido a presión de desgasificación, los valores son reportados en las **Tablas 6A y 7A**.



- 1 Bomba mecánica de paletas ($P_{\text{VACIO}} = 10^{-3}$ Torr).
- 2 Bomba de difusión de aceite ($P_{\text{VACIO}} = 10^{-5}$ a 10^{-6} Torr).
- 3 Trampa de condensables.
- 4 Manómetro de mercurio.
- 5 Lector digital de presión.
- 6 Transductor conectado al sistema de vacío y a la celda de adsorción.
- 7 Matraz de almacenamiento de hidrógeno.
- 8 Matraz de almacenamiento de monóxido de carbono.
- 9 Matraz de reserva.
- 10 Celda de adsorción (Colocación de la muestra).
- 11 Llaves de alto vacío.
- 12 Medidor de presión.

Fig. 3A. Sistema volumétrico para la determinación de la accesibilidad metálica.

AII.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).

La información que nos proporciona la microscopía electrónica de transmisión es la del diámetro promedio de las partículas (d_s) que forman al catalizador, así como la distribución del tamaño de partícula. Esta información se obtuvo en un microscopio JEOL 100 CX. Se puede observar en las microfotografías presentadas en pares de catalizadores de alta y baja dispersión, como se muestra en las **Figs. 4A(a) y 4A(b)** para catalizadores preparados con precursor acetilacetonato de rodio soportados en sílice. En las **Figs. 5A(a) y 5A(b)** se muestran catalizadores preparados con precursor tricloruro de Rh soportados en sílice y en las **Figs. 6A(a) y 6A(b)** catalizadores preparados con tricloruro de rodio, soportado en la superficie de carbón.

Para la determinación del tamaño de partícula promedio por medio de TEM se requiere utilizar un modelo estadístico de tercer orden^[27]. Para esto se tuvieron que contabilizar aproximadamente más de 1000 partículas por muestra, los histogramas muestran una monodistribución del tamaño de partícula. La determinación del tamaño de partícula promedio (d_s) se calculó con la siguiente expresión:

$$d_s = \frac{\sum \eta_i d_i^3}{\sum \eta_i d_i^2}$$

Donde η_i es el número de partículas con diámetro d_i .

El porcentaje de dispersión molar se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\%D = K_{Rh} / d_s$$

En donde K_{Rh} es la constante característica del metal que es igual a 1000 \AA^0 en el caso del rodio.

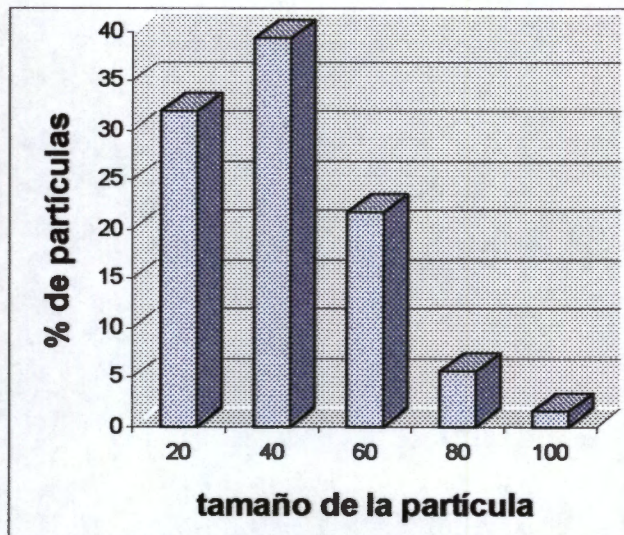
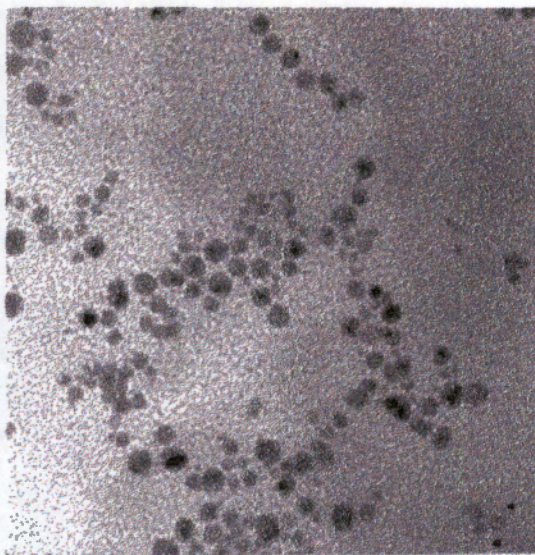
Los resultados de % de Dispersión obtenidos por MET se muestran en la **Tabla 9A**, donde se comparan con los obtenidos por quimisorción de monóxido de carbono a las mismas condiciones de reducción.

Como se observa en la **Tabla 9A** existe un buen acuerdo entre las dos técnicas empleadas en la determinación de la dispersión del metal.

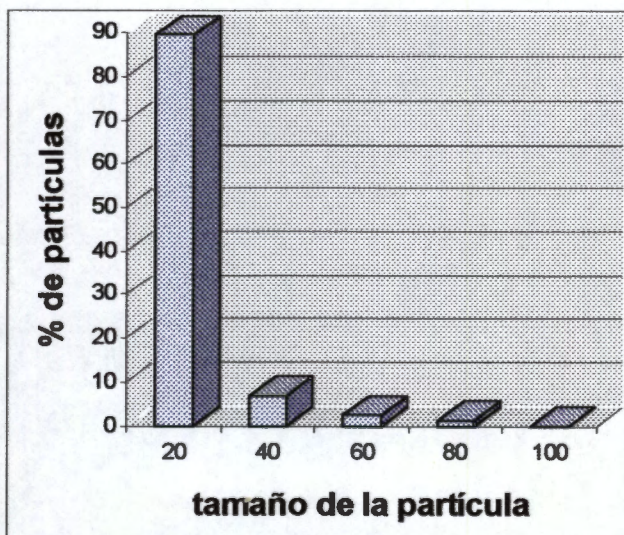
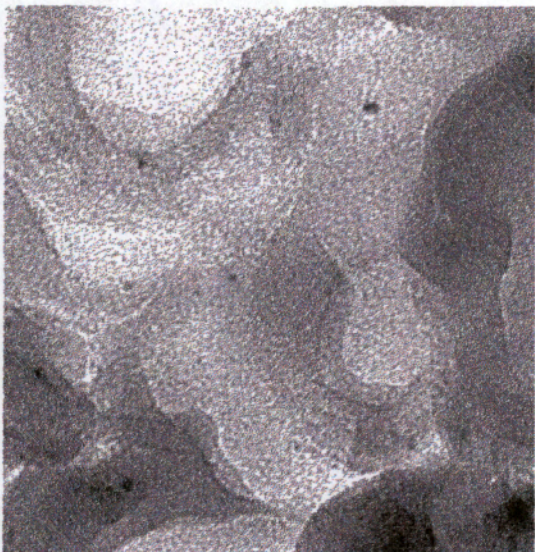
Tabla 9A. Porcentaje de dispersión de catalizadores por MET comparados con los valores determinados por quimisorción de CO.

Cat.	% Rh	% D (CO)	% D (MET)*	T red. K
A4	4,387	21	19	773
A7	0,300	76	78	673
C1	1,63	67	69	673
C2a	1,63	51	54	873
C3a	1,63	18	19	1073
C/Carbón	2,12	14	14	773
C/Carbón	2,00	80	80	723

* determinado a partir del tamaño de partícula ds.

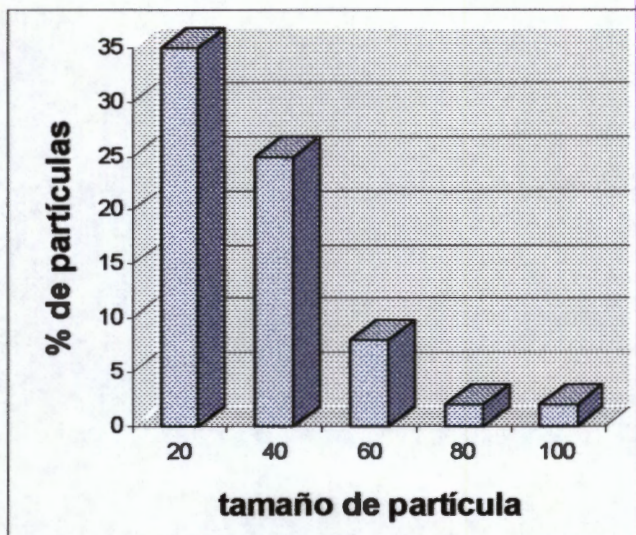
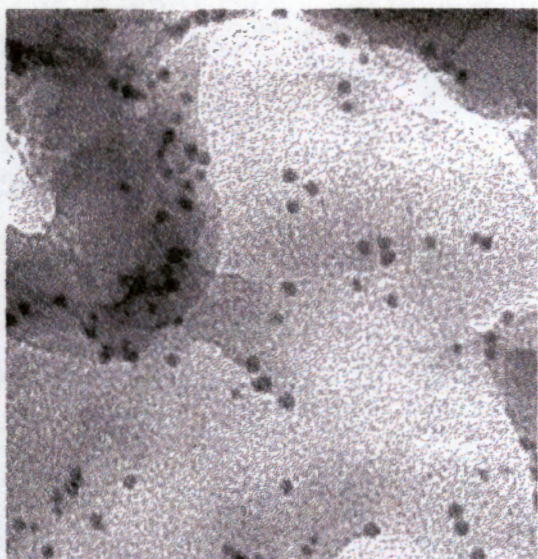


(a) Microfotografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador (A4) Rh/SiO₂ con 4.387 % de Rh y % D = 21.

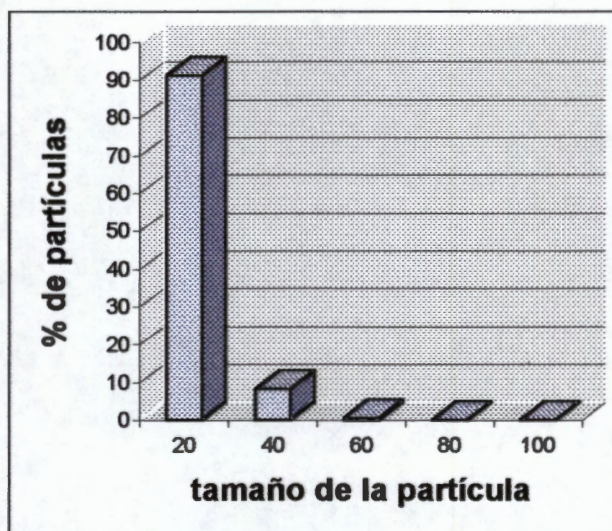
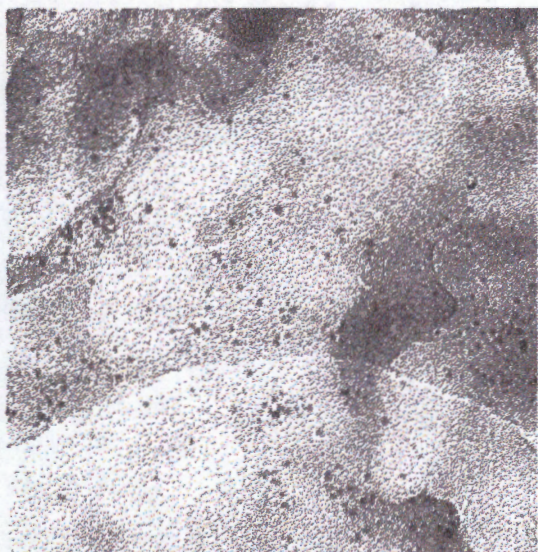


(b) Microfotografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador (A7) Rh/SiO₂ con 0.3 % de Rh y % D = 76.

Fig. 4A. (a) y (b) Microfotografías y distribución del tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (MET) para los catalizadores A4 y A7.

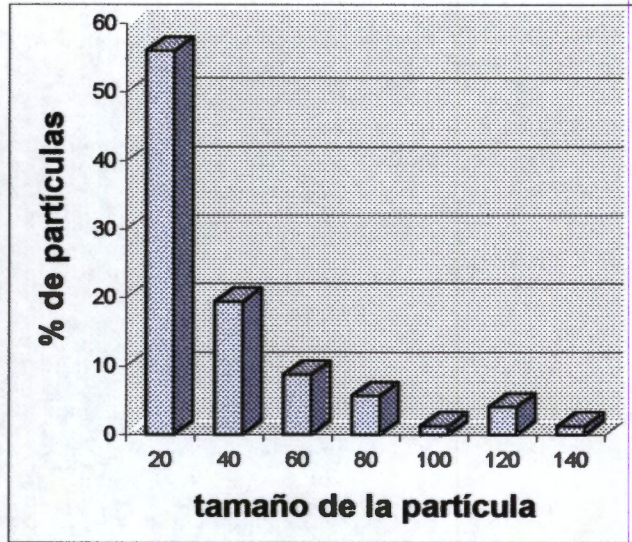
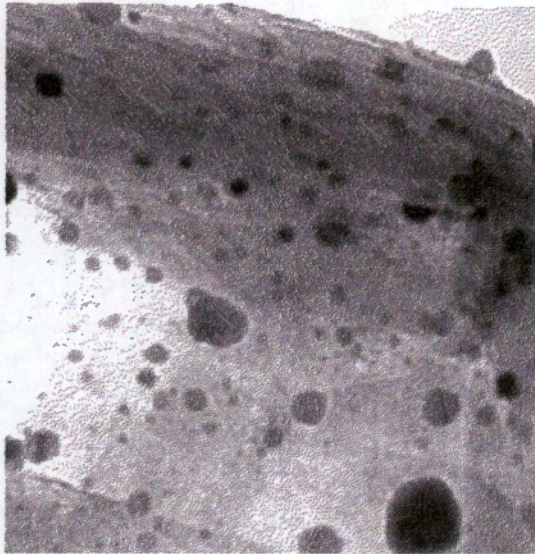


(a) Microfotografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador (C1) Rh/SiO₂ con 1.5 % de Rh y % D = 19.

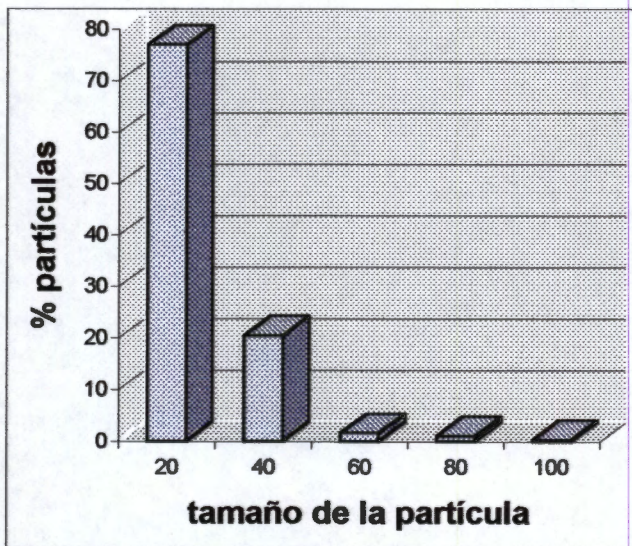
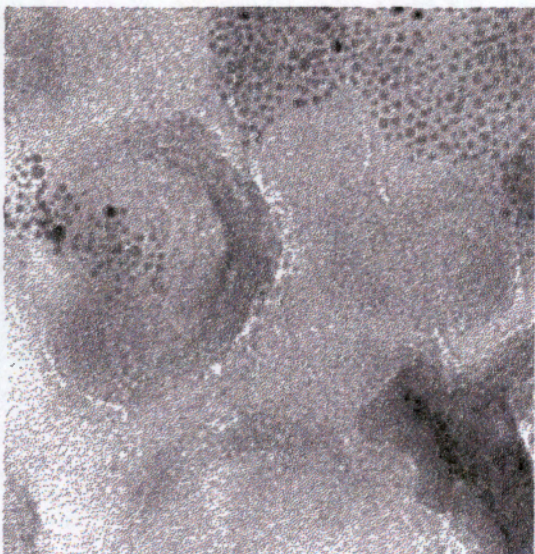


(b) Microfotografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador (C3a) Rh/SiO₂ con 1.5 % de Rh y % D = 69.

Fig. 5A. (a) y (b) Microfotografías y distribución del tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (MET) para los catalizadores C1 y C3a.



(a) Micrografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador de C2/carbón de 2.12 % de Rh, % D = 14.



(b) Microfotografía de amplificación 400,000X y la distribución del tamaño de partícula para el catalizador de C1/carbón de 2.0 % de Rh, % D = 80.

Fig. 6A. (a) y (b) Microfotografías y distribución del tamaño de partícula por microscopía electrónica de transmisión (MET) para los catalizadores C2/carbón y C1/Carbón.

AII.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-x.

Catalizadores de Rh fueron analizados por medio de técnicas de difracción de rayos-x en un Difractómetro D-500 Siemens con lambda de cobre monocromador de haz difractado y sistema computarizado. El comportamiento del rodio sobre algunos soportes mostró que el rodio actúa en su estado metálico y no como un óxido, entonces podemos decir que los centros activos son de naturaleza metálica interactuando con el soporte.

En la **Fig. 7A** se observa sobre el difractograma que el rodio es reportado en su estado metálico, que el óxido de magnesio se encuentra como óxido llamado periclase; mientras que en la **Fig. 8A** también el rodio es reportado como metal cuando éste es soportado sobre circonia reportándose como del tipo Baddeleyite que es una estructura cristalina del óxido de circonia.

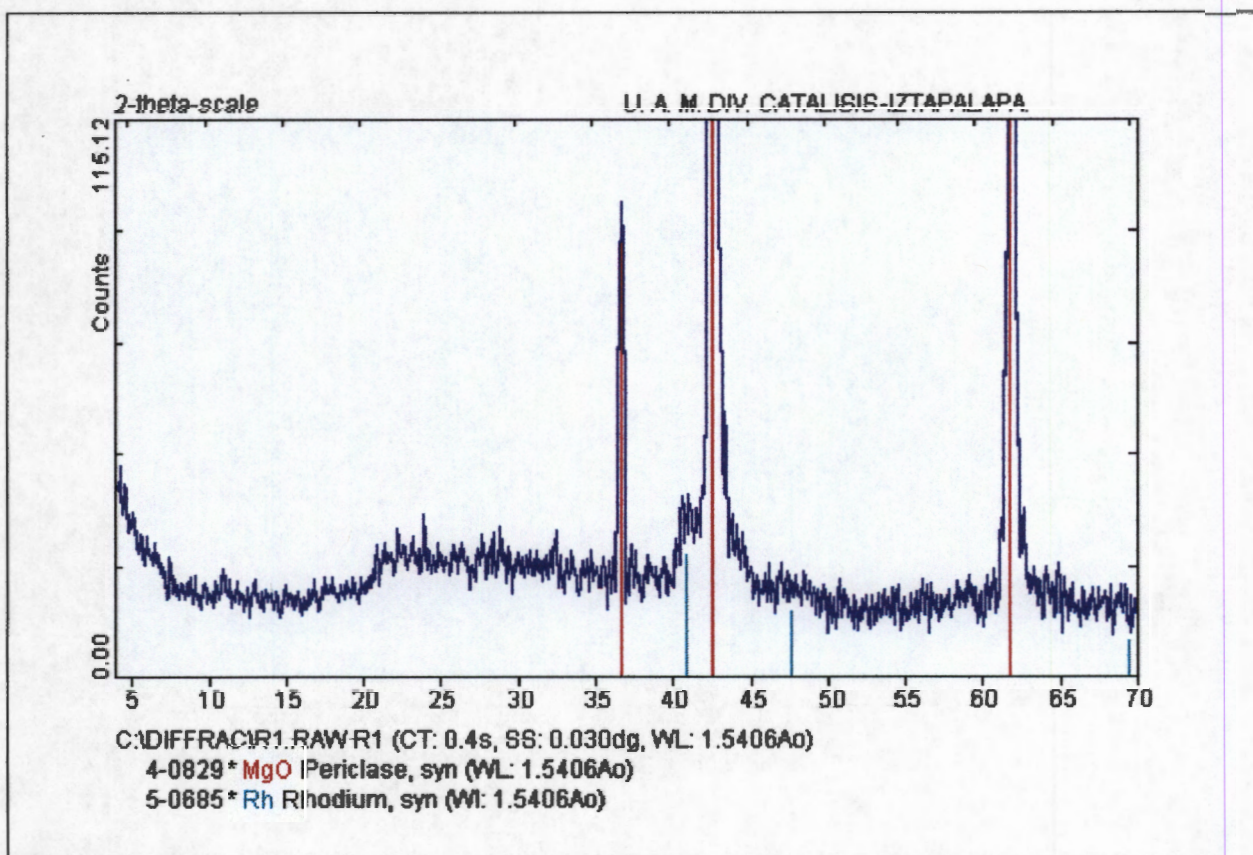


Fig. 7A. Patrón de difracción de rayos-x del catalizador de rodio soportado en MgO.

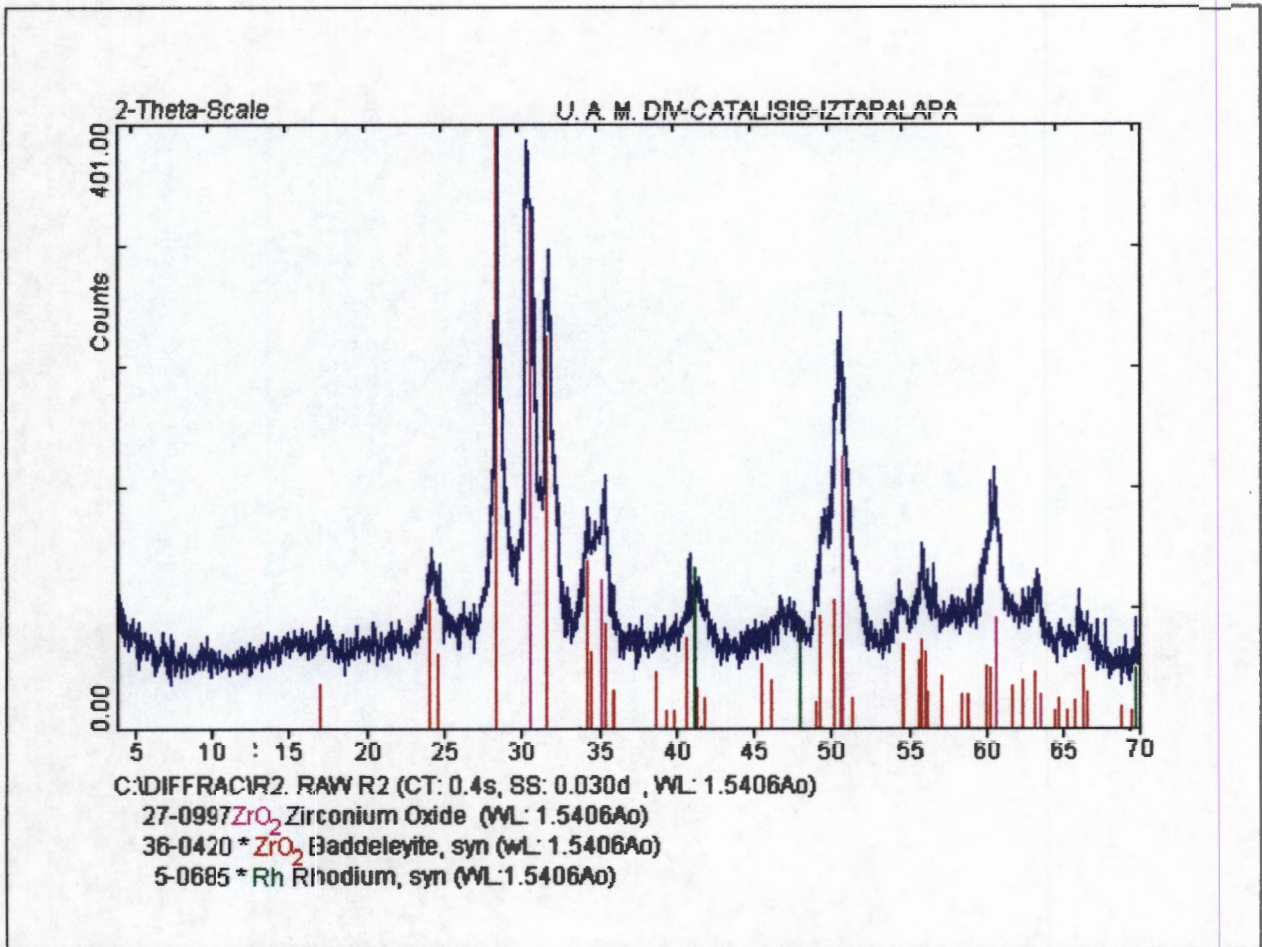


Fig. 8A. Patrón de difracción de rayos-x del catalizador se rodio soportado en ZrO_2 .

AII.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

El estudio de FTIR se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando un equipo Nicolet Modelo-FX-710. Las muestras fueron prensadas hasta formar pastillas delgadas, las cuales fueron colocadas en una celda de vidrio equipados con ventanas de CaF_2 . Las muestras fueron activadas in-situ a 400°C por 30 min.

La admisión de monóxido de carbono se llevó a cabo a temperatura de 200°C y presión de 20 Torr, después la muestra se enfrió a temperatura ambiente, el exceso de monóxido de carbono se evacuó durante 30 min y entonces el espectro de monóxido de carbono fue registrado.

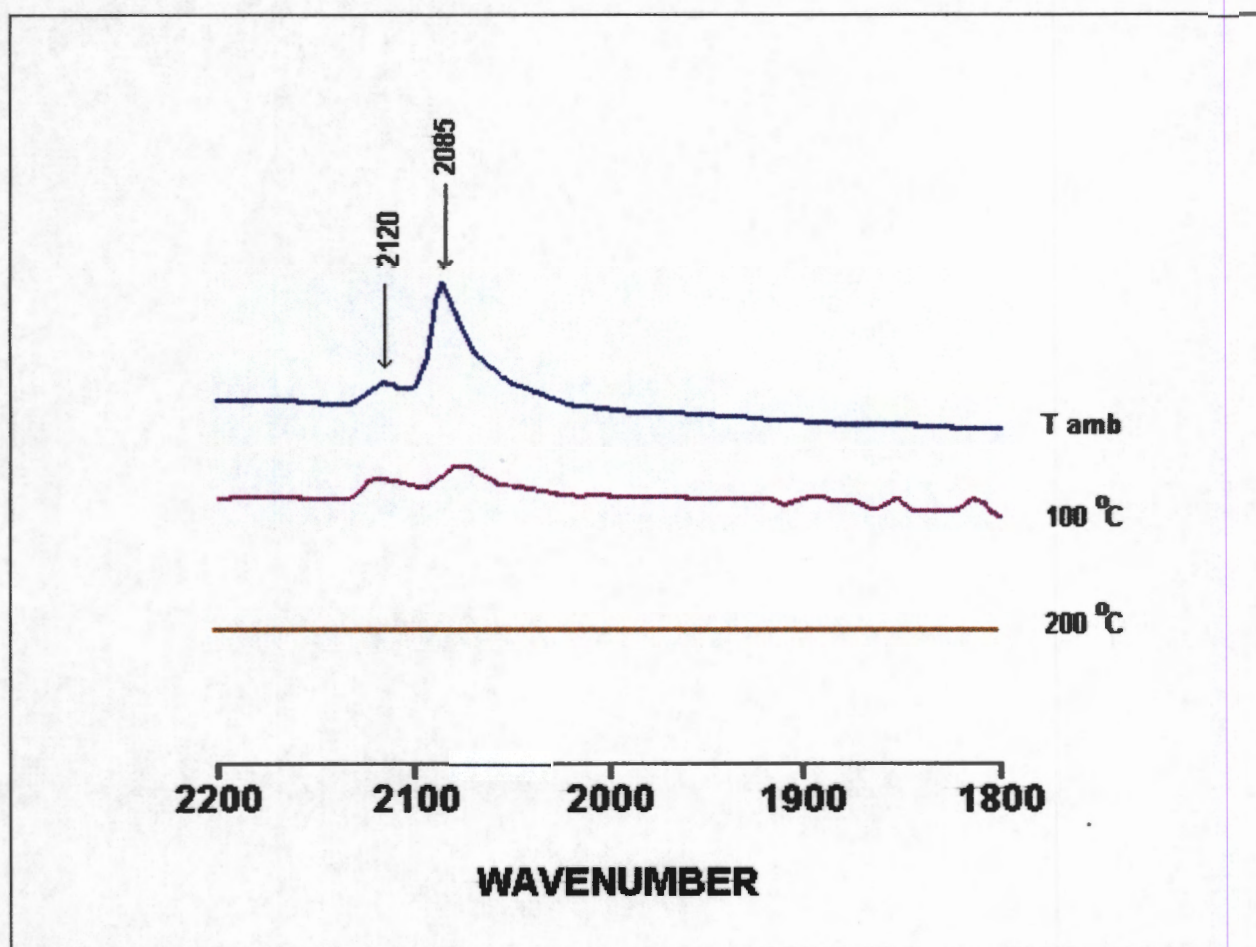


Fig. 9A. Espectro de infrarrojo de adsorción de monóxido de carbono para el catalizador Pt-Sn soportado en ZrO_2 relación metálica Sn/Pt = 1.

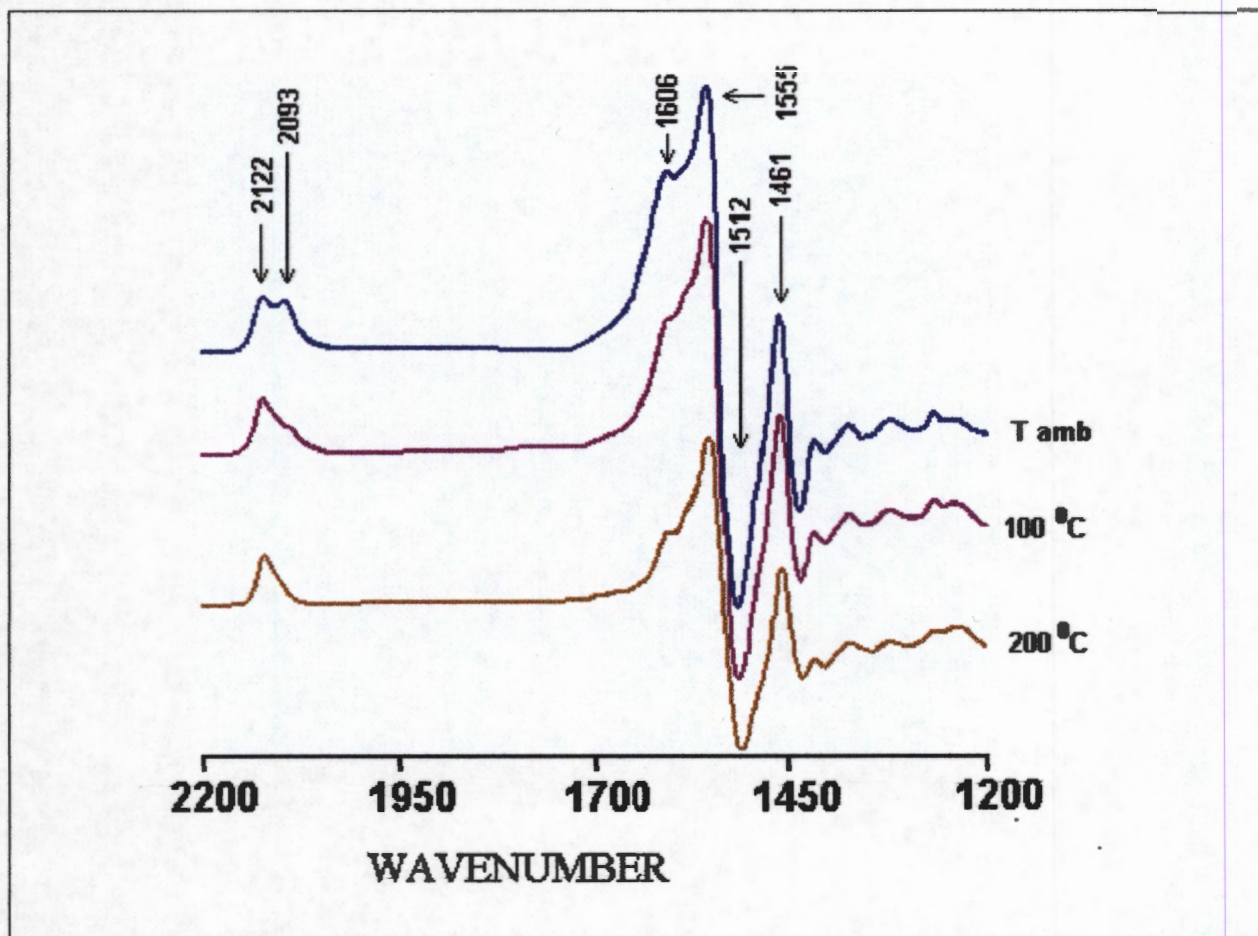


Fig. 10A. Espectro de infrarrojo de adsorción de monóxido de carbono para el catalizador Pt-Sn soportado en ZrO₂ relación metálica Sn/Pt = 3.

En la **Fig. 9A y 10A** se presentan los espectros de FTIR en el que se muestran las bandas de adsorción de monóxido de carbono en los catalizadores de Pt-Sn soportados en ZrO₂ de relación Sn/Pt de 1 y 3 respectivamente.

Para el catalizador Pt-Sn/ZrO₂ de relación Sn/Pt = 1 **Fig. 9A** se observa, a temperatura ambiente, dos bandas de adsorción, una principal a 2085 cm⁻¹ y otra más pequeña a 2120 cm⁻¹. La primera ha sido asignada a la adsorción de monóxido de carbono lineal en la superficie del platino. La adsorción punteada reportada entre 1860-1780 cm⁻¹ no se observa en este catalizador [28,29].

La banda de adsorción de CO a 2120 cm^{-1} ha sido asociada a la presencia de cloro en la superficie del metal. Otras bandas desaparecen con el incremento en la temperatura llegando a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para el catalizador Pt-Sn/ZrO₂ de relación atómica Sn/Pt **Fig. 10A** igual a 3 y las bandas de adsorción de CO que se observan a 2093 cm^{-1} y 2122 cm^{-1} en este caso se encuentran juntas. El desplazamiento y disminución de la banda principal a 2122 cm^{-1} de la adsorción de monóxido de carbono lineal puede ser debido a que a altos contenidos de Sn éste se encuentre oxidado como Sn⁺⁴, lo cual concuerda con el espectro Mousbauer correspondiente a este catalizador. Esto provoca tal vez una modificación de las propiedades del platino. A temperatura de 100 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa un solo pico a 2122 cm^{-1} .

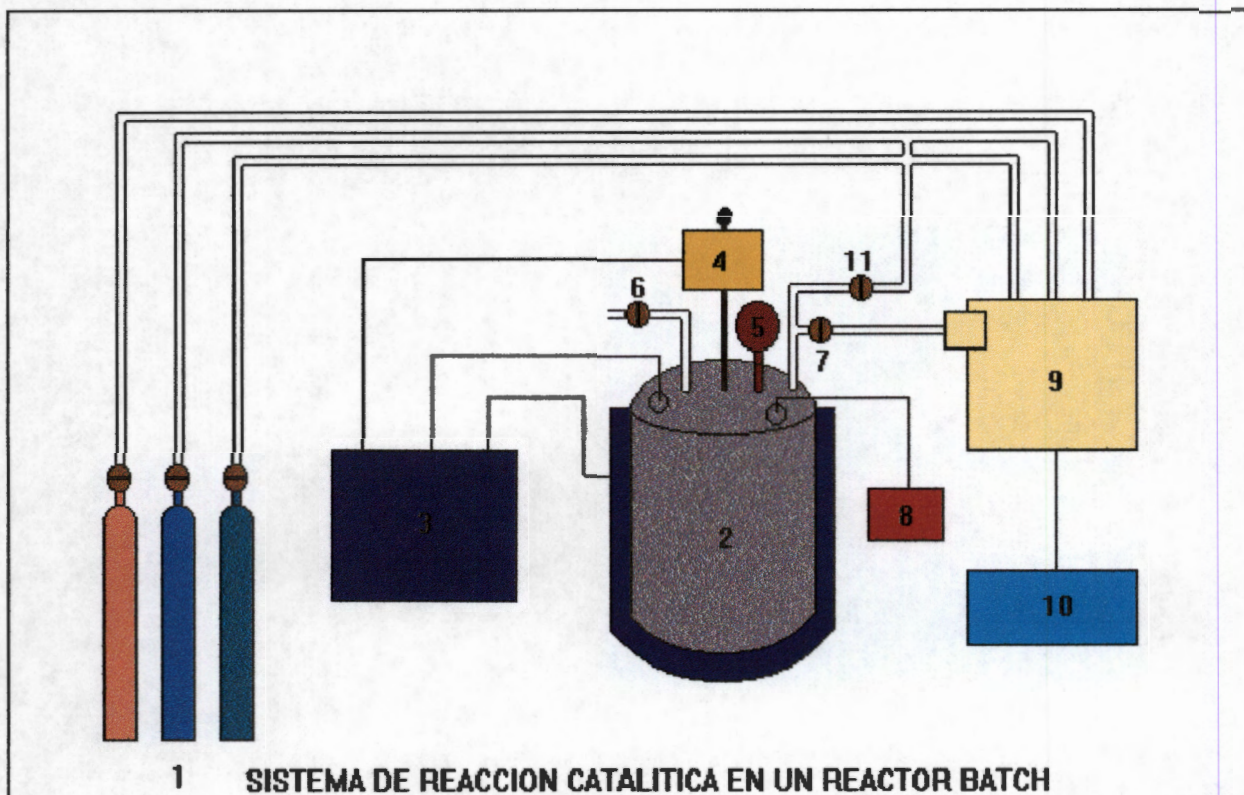
AIII. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

AIII.1. MEDICIONES DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN FASE LÍQUIDA.

Estudio de catalizadores de Rh/SiO₂ en las reacciones de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona (Aldrich 97%), ciclohexeno (Aldrich 99%) e isoforona (Aldrich 98%), se llevaron a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable de 1 l de capacidad, a una temperatura de 298 K y una presión de 689 kPa. Las reacciones fueron llevadas a cabo con 200 ml de una solución de 0.013 mol de 2-ciclohexen-1-ona, 0.0152 mol de ciclohexeno y 0,009 mol de isoforona utilizando como solvente alcohol isopropílico.

El catalizador previamente reactivado (50 mg) a 673 K (todos los catalizadores fueron reactivados a esta temperatura antes de reacción) y las soluciones se colocan directamente en el reactor. Al reactor se le introdujo nitrógeno y se agitó por 20 min a 2068 kPa, después el nitrógeno se evacuo del reactor y enseguida se introdujo el hidrógeno a 689 kPa de presión. El sistema de medición de la actividad catalítica se muestra en la **Fig. 11A**.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por el análisis de muestras a intervalos de tiempo. El análisis químico fue realizado en un cromatógrafo de gases Varian 3600 con un detector de Ionización de Flama (FID), usando una columna DB-WAX de 30 m de longitud y 0.536 mm de diámetro con un espesor de película 1 μm, utilizando como gas de arrastre nitrógeno.



- 1 Cilindros (Aire, H₂ y N₂).
- 2 Reactor Parr (hasta 1378 kPa).
- 3 Controlador de la velocidad de calentamiento del reactor Parr (controlador del agitador mecánico y lectura de la temperatura).
- 4 Agitador mecánico de velocidad variable.
- 5 Medidor de presión.
- 6 Llave de aguja para purgar el reactor.
- 7 Llave de muestreo.
- 8 Sistema de activación del catalizador.
- 9 Cromatógrafo de gases.
- 10 Registrador integrador.

Fig. 11A. Sistema de medición de la actividad catalítica en un reactor Batch.

Los productos detectados a las condiciones del experimento fueron ciclohexanona y ciclohexanol para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexano para la hidrogenación del ciclohexeno e isoforonol para la hidrogenación de la isoforona.

La medida de la actividad es expresada en actividad por sitio TOF (número de moléculas de reactantes transformados por unidad de tiempo por un átomo de metal en la superficie), se calculo a partir de los valores de dispersión de Rh y de la actividad inicial a tiempo cero, éste se calcula a partir de la pendiente de las líneas rectas de las gráficas de la cantidad de 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexeno e isoforona contra el tiempo. La selectividad definida como la relación molar de ciclohexanona o ciclohexanol formado a partir de la 2-ciclohexen-1-ona reaccionado, esta dado en % mol y reportado a t = 0 y 50 % de conversión. Los valores de actividad y selectividad se verificaron al menos por dos experimentos para certificar su reproducibilidad.

La actividad por sitio TOF se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = \frac{V_0 \times \text{NA}}{\text{NST}}$$

Donde el TOF es la actividad por sitio en mol/sitio activos, V_0 es la velocidad inicial a tiempo cero en mol/g s, NA número de Abogadro en átomos/átomo g y NST es el número de sitios totales.

Para el cálculo de la velocidad V_0 se requiere de las moles que reaccionan de la 2-ciclohexen-1-ona en el tiempo cero (t_0) el que se determina mediante la pendiente del gráfico de la **Fig. 4B**, mediante la siguiente ecuación:

$$V_0 = \frac{n}{t_0 \times w_{\text{cat}} \times 60}$$

Donde n son las moles de 2-ciclohexen-1-ona, t_0 el tiempo cero, w_{cat} masa del catalizador y 60 el valor a la transformación a segundos.

La dependencia de la temperatura se determina en el rango de 298-373 K y a partir de esta información se calculó la energía de activación aparente.

El efecto de la cantidad de catalizador y presión (689-2068 kPa) en la actividad se estudia a 298 K.

La Selectividad (S_0) se determina mediante la intersección a tiempo cero de las rectas que salen del origen sobre las curvas de los productos formados que representan a la siguiente ecuación:

$$S_0 = \frac{P_i}{\sum P_i} \times 100$$

Donde P_i representa a las moles en % del producto formado y $\sum P_i$ es la suma de las moles de productos formados.

AIII.1.1. SUSTRATOS, REACCIÓN FASE LÍQUIDA.

- 2-ciclohexen-1-ona Aldrich al 97 % de pureza.
- Ciclohexeno Aldrich a 99 % de pureza.
- Isoforona Aldrich 99 % de pureza.

Para la medida de la actividad catalítica se llevaron a cabo reacciones de hidrogenación de los sustratos 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexeno e isoforona sin ninguna purificación adicional. Es sabido que las reacciones de hidrogenación son características para cada catalizador y para cada sustrato. Veremos el efecto que tiene el grupo carbonilo C=O sobre el enlace etilénico C=C de la 2-ciclohexen-1-ona, de los grupos metilos -CH₃ y del grupo carbonilo C=O de la molécula de la isoforona

y del ciclohexeno con solo el grupo etilénico C=C, sobre las propiedades catalíticas de los sistemas de rodio soportados.

AIII.1.2. SOLVENTES.

- 2-propanol Baker de 99,94 % de pureza.
- Acetona Baker 99,5 % de pureza.
- Alcohol metílico 99,9 % de pureza.
- n-hexanos Baker 99 % de pureza.

El empleo de solventes en reacciones de hidrogenación, puede ser uno de los factores que alteren la selectividad, también pueden intervenir en la moderación del calor de hidrogenación, ayudar a la recuperación del catalizador y permitir el uso de sustratos sólidos. La velocidad de hidrogenación puede ser directamente proporcional a la solubilidad del hidrógeno en el solvente. Los solventes pueden competir por los sitios del catalizador con el sustrato y pueden cambiar la viscosidad y la tensión superficial, alterando la disponibilidad del hidrógeno en la superficie catalítica.

El solvente puede tener gran influencia en la selectividad sobre los dobles enlaces C=C y C=O ^[29]. Los solventes que se estudiaron fueron: 2-propanol, acetona, metanol y n-hexano. De este estudio se decidió elegir el 2-propanol para todos los experimentos. El criterio adoptado para seleccionar el 2-propanol como solvente se basó en el estudio con diferentes solventes que se llevó a cabo en la reacción de la 2-ciclohexen-1-ona y soportando esta elección en los estudios llevados a cabo por Pak y col ^[30], con varios alcoholes saturados, en la reacción de hidrogenación del citral para obtener el alcohol insaturado citronelol.

AIII.1.3. PARÁMETROS DIFUSIONALES EN FASE LÍQUIDA.

Para verificar la ausencia de fenómenos difusionales externos, la actividad de los catalizadores se determinó cuando no hubo variación de la velocidad de agitación en el sistema reaccionante. Las condiciones de agitación después de varios experimentos se encontró que la velocidad de agitación donde la conversión no varía es 400 rpm y esta velocidad se mantuvo constante a través de todos los experimentos (**Fig. 1B**).

AIII.2. MEDICIONES DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN FASE GAS.

La reacción de hidrogenación del 2-butenal se llevó a cabo en fase gas en un sistema continuo como el que se muestra en la **Fig. 12A**, empleando un microreactor diferencial de vidrio con una placa de vidrio poroso donde se coloca el catalizador. La activación del catalizador se llevó a cabo a temperatura de 473 K por 1 h en una corriente de hidrógeno de 1 ml/s a presión atmosférica. A continuación el reactor se enfrió a la temperatura de reacción (353 K) en atmósfera de hidrógeno. La presión de vapor del 2-butenal fue 9.11 Torr. Se utilizaron 50 mg de catalizador en todas las pruebas con catalizadores bimetálicos de Pt/Al₂O₃ y de 8 mg para las pruebas de catalizadores Pt-Sn/SiO₂. Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3600 GX, detectándose los siguientes productos: butiraldehído (Butil-CHO), butanol (Butil-CH₂OH), alcohol crotilico (Crotil-OH) e hidrocarburos (HC).

Para el cálculo de la actividad por sitio (TOF) en fase gas, se emplea la actividad específica llamada también velocidad de reacción (la cual se define como los moles transformados por segundo y por gramo de catalizador) y el número de sitios totales NST de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = \frac{V \times \text{NA}}{\text{NST}}$$

Donde el TOF es la actividad por sitio en mol/sitio activos; V es la velocidad de reacción en mol/s·g y NA el número de Avogadro en mol/g·mol.

La velocidad de reacción se calculó para un sistema de flujo continuo con la siguiente ecuación:

$$V = \frac{F}{22400} \frac{P_v}{760} \frac{1000}{w_{\text{cat}}} \frac{273}{T} \frac{\%C_T}{100}$$

Donde V es la velocidad de reacción (mol/g·s), F es el flujo de gas de arrastre saturado con el reactivo (ml/s), P_v la presión de vapor del 2-butenal (torr) en el saturador, T la temperatura de reacción (K), %C_T porcentaje de conversión total y w_{cat} masa de catalizador (mg).

La selectividad (S_i) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

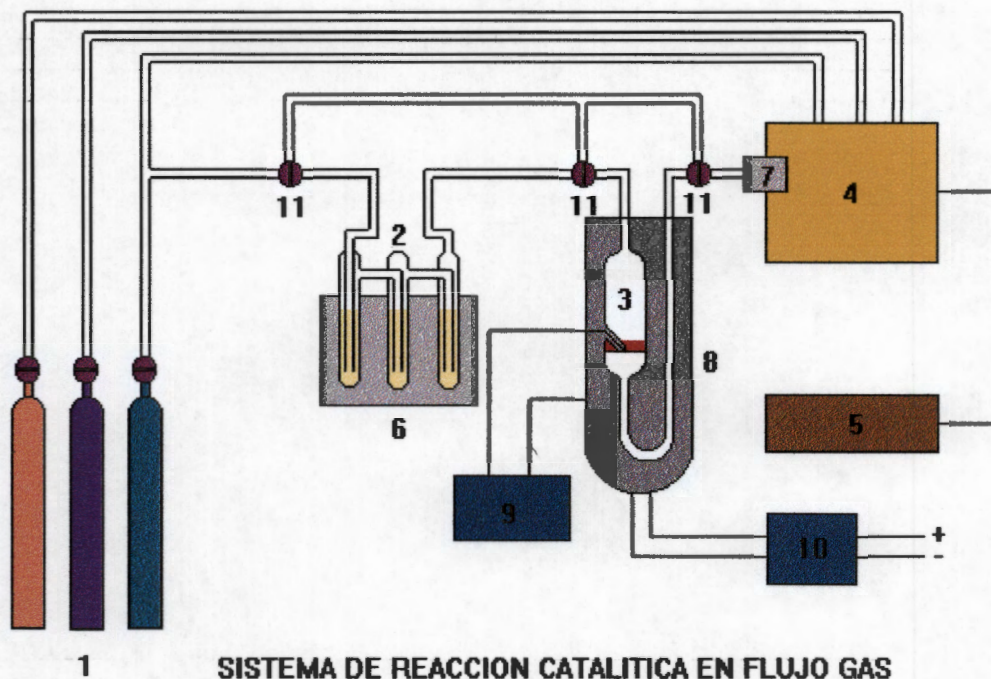
$$\% S_i = \frac{\% C_i}{\% C_T} \times 100$$

Donde %S_i es el porcentaje de selectividad del producto i, %C_i porcentaje de conversión del producto i y %C_T porcentaje de conversión total.

La constante de desactivación sigue la ecuación:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + k_d t$$

Donde C₀ es la conversión inicial, C conversión al tiempo t y k_d la constante de desactivación.



- 1 Recipientes con gases (H_2 , N_2 y Aire).
- 2 Saturador.
- 3 Reactor diferencial de lecho fijo.
- 4 Cromatógrafo de gases.
- 5 Registrador integrador.
- 6 Sistema a temperatura constante.
- 7 Válvula neumática para muestreo.
- 8 Horno eléctrico.
- 9 Medidor digital de temperatura.
- 10 Controlador de la temperatura del horno.
- 11 Válvulas de alto vacío

Fig. 12A. Sistema de reacción para medir la actividad por catalítica.

AIII.2.1. SUSTRATO REACCIÓN FASE GAS.

- 2-butenal (crotonaldehído Baker 97 % de pureza).

La medida de la actividad catalítica en fase gas se llevó a cabo en la reacción de hidrogenación del 2-butenal. Sobre esta molécula se puede apreciar la competencia de la actividad y selectividad entre el doble enlace etilénico C=C para dar compuestos saturados y el grupo carbonilo C=O para dar alcoholes insaturados y saturados, sobre los catalizadores monometálicos y bimetálicos del platino **Fig. 13A**.

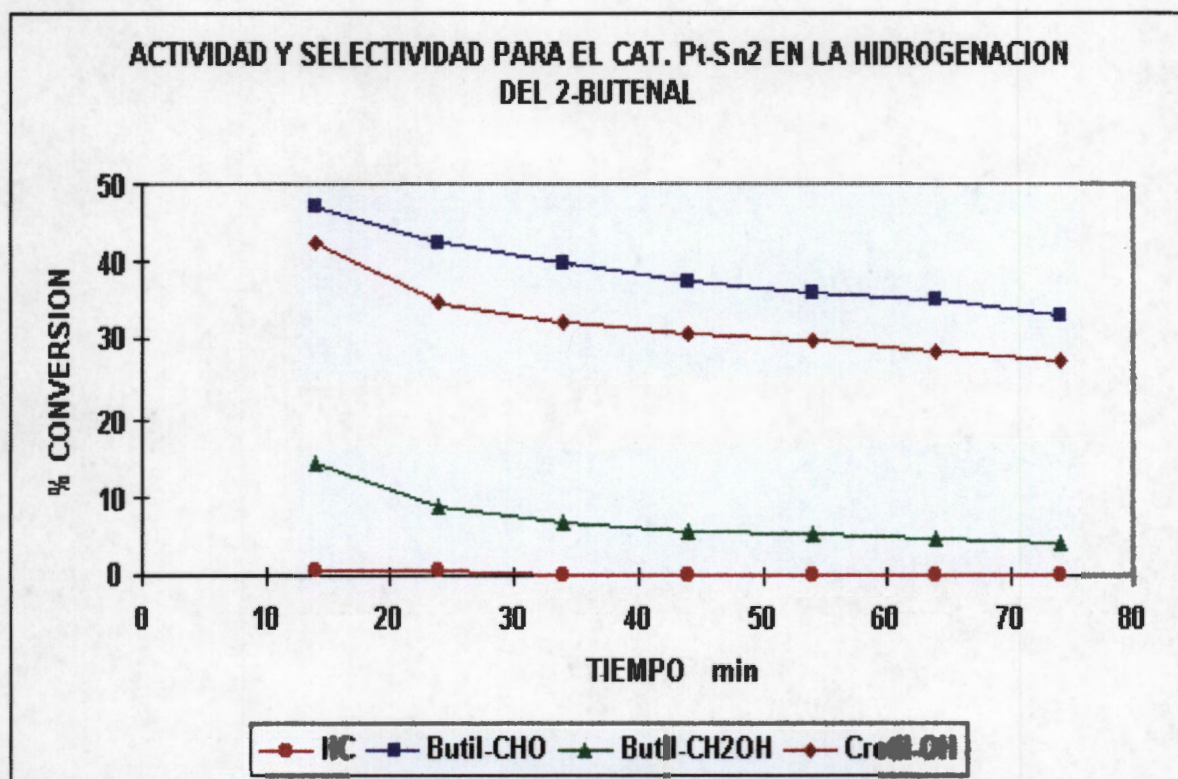


Fig. 13A. Avance de la reacción de hidrogenación del 2- butenal.

AIII.2.2. PARÁMETROS DIFUSIONALES EN FASE GAS.

Para controlar de los parámetros difusionales en las velocidades de reacción en un sistema continuo se trabajaron las reacciones a baja conversión, menores del 15 %, manteniéndose esta condición durante todos los experimentos. Además el transporte de reactivos en la interfase gas-sólido al interior del sólido, está en función del tamaño de poro encontrados en polvos de 50-100 mesh, tamaño adecuado para el control de los fenómenos de difusión interna. El flujo molar de reactivos es otra variable que controla estos fenómenos, por lo que se recomienda manejar flujos de 1 ml/s donde se controla el régimen de "flujo de molécula libre" o de knudsen. En donde la difusión de gases en poros pequeños suele ser común en la catálisis heterogénea, donde los gases se difunden a través de poros muy pequeños para reaccionar en la superficie del catalizador.

CAPITULO B. EFECTO DE LA DISPERSIÓN, PRECURSOR, TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DEL SOPORTE EN CATALIZADORES DE Rh/SiO₂ EN LA ACTIVIDAD EN LA HIDROGENACIÓN DE LA 2- CICLOHEXEN-1-ONA.

Las reacciones de hidrogenación de los enlaces múltiples carbono-carbono de alquenos, alquinos, aromáticos y de grupos carbonilos son de gran importancia en los procesos en química fina ^[31]. Se han desarrollado numerosas investigaciones para establecer mecanismos de hidrogenación de estas funciones reducibles ^[32-35]. Ha recibido atención particular la cinética de la hidrogenación del doble enlace etilénico C=C de los alquenos debido a la alta reactividad que presentan con catalizadores metálicos.

Se han hecho estudios sobre hidrogenaciones en metales del grupo VIII, especialmente sobre níquel, platino, paladio y rodio ^[35-38]. El orden de reacción reportado para la hidrogenación del doble enlace varía generalmente entre 0 y 1.0 con respecto a la olefina a cualquier presión de hidrógeno.

La adición de una función reducible como un doble enlace etilénico C=C en el caso de los dienos o como una función carbonilo C=O en la ciclohexanona, modifica el orden de reacción del compuesto mono-funcional. Por ejemplo en la hidrogenación del 1,3-butadieno el orden varía en función del catalizador empleado obteniéndose un orden cinético de reacción negativo de -0.7 para el platino ^[39], -2 en cobre ^[40] y -0.5 sobre rutenio ^[41], mientras el orden cinético del hidrógeno a bajas presiones es constante, alrededor de 1.0. Se observó un orden negativo en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en contraste con el orden experimental positivo para la hidrogenación del ciclohexeno ^[42].

Se puede decir entonces que los parámetros cinéticos para la hidrogenación de los compuestos poliinsaturados están bien establecidos ^[43].

Usando varios catalizadores metálicos soportados en fase gas ^[36, 44, 45] ó en fase líquida ^[45-47], la hidrogenación del ciclohexeno se considera como una reacción insensible a la estructura.

Sin embargo, el efecto del tamaño de partícula en la actividad por sitio (TOF) durante la hidrogenación de un doble enlace C=C asociado a un enlace carbonilo C=O ha sido poco estudiado [42].

En la preparación de los catalizadores dispersos sobre superficies sólidas de óxidos metálicos, el soporte juega un importante papel debido a que éste aumenta el área específica del catalizador y por lo tanto hay un aumento en la actividad específica, ya que al haber mayor contacto con la parte activa del catalizador habrá una mayor conversión a productos de reacción.

Se tienen grandes ventajas al utilizar catalizadores soportados, una de ellas será la dispersión de los pequeños cristalitas metálicos a través de toda la red porosa del soporte, obteniéndose de esta manera grandes áreas superficiales del metal activo, otra ventaja es la dispersión del calor de reacción generada, retardándose de esta forma la sinterización de los cristales metálicos que se encuentran en la superficie del soporte.

Así en reacciones de hidrogenación con catalizadores de metales de transición sobre soportes óxidos son frecuentemente utilizados y en éstos ocurre interacción metal-soporte y alteración en el comportamiento catalítico [48].

Solyosi y col. [49] estudiaron catalizadores de Rh sobre diferentes soportes en la metanación del CO a 473 K, observando que los productos formados para este tipo de reacción dependen principalmente de la interacción que existe entre el metal y el soporte. Cuando el Rh está soportado sobre SiO₂ el producto principal fue metano, mientras que cuando se lleva a cabo la reacción sobre Rh/TiO₂ hay formación de metano más hidrocarburos de números de carbono C₂-C₅. La velocidad específica de la formación de metano sigue el orden de reactividad de los catalizadores Rh soportados en el siguiente orden TiO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > MgO. Así la mayor actividad que muestran los catalizadores Rh/TiO₂ se puede atribuir a los efectos de interacción electrónica que existe entre el TiO₂ y el Rh. Una actividad similar se estableció para la metanación del CO₂ sobre Rh [50].

Mérioudeau y col. [51] estudiaron la interacción metal-soporte en las propiedades catalíticas de catalizadores de Pt, Ir y Rh soportados en TiO₂, la

BII. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE CATALIZADORES Rh/SiO₂.

Los valores del área superficial BET y los volúmenes de poro del soporte y de los catalizadores de Rh/SiO₂ antes y después del tratamiento térmico se reportan en la **Tabla 2B**. Estos valores se obtuvieron a partir de las isothermas de nitrógeno utilizando un equipo volumétrico Micromeritis automático ASAP 2000. Una sinterización hidrotérmica del soporte se observó. El área superficial específica inicial del soporte de sílice disminuye de 431 a 391 para catalizadores tratados con hidrógeno y para catalizadores tratados con H₂ más vapor de agua de 374 a 372 m²/g respectivamente. La disminución del área superficial específica para catalizadores Rh/SiO₂ es de alrededor del 15%, mientras el cambio de tamaño de poro cambia de 78 a 105 Å⁰.

Tabla 2B. Áreas superficiales y volúmenes de poro del soporte de la SiO₂ y de los catalizadores antes y después del tratamiento térmico.

Muestra	Tratamiento térmico K	Area superficial (BET) (m ² / g)	Diámetro de poro (Å ⁰)
SiO ₂	673 (aire)	431	78
Rh/SiO ₂ ^a	673 (H ₂)	391	103
Rh/SiO ₂ ^a	873 (H ₂ + H ₂ O)	374	105
Rh/SiO ₂ ^b	1073 (H ₂ + H ₂ O)	372	105

^a Catalizador C9

^b Catalizador C9a

BIII. EFECTO DEL SOLVENTE.

La actividad y selectividad para la hidrogenación del 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores de Rh/SiO₂ son afectadas por la naturaleza del solvente **Tabla 3B**. Se observó que existe una relación entre la actividad y la constante dieléctrica del solvente.

Tabla 3B. Influencia del solvente en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona ^a.

Solvente	Constante dieléctrica	TOF mol/sit act·s ^e	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
2-propanol	18	4.46	95	91
Acetona	23	1,53	98	93
Metanol	33	1,22	100	100

^a catalizador C5, temperatura 298 K, presión 689 kPa; mol/sitio activo·s

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

El 2-propanol fue el solvente en el que mejor se llevó a cabo la reacción de hidrogenación, por lo que se seleccionó como medio de reacción para todos los experimentos.

BIV. EFECTO DE LA MASA DEL CATALIZADOR (W) Y ESTUDIO DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES.

Se estudio la velocidad de hidrogenación (γ), como función de la masa de catalizador w , encontrándose un comportamiento lineal de la velocidad de hidrogenación con respecto a la masa de catalizador, los resultados se tabularon en la **Tabla 4B**.

Tabla 4B. Influencia de la masa del catalizador en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona ^a.

Masa de catalizador (g)	Velocidad inicial X10 ⁵ (mol/s/g)	TOF mol/sit act's	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
0,025	1,0684	14,99	96	93
0,050	2,2825	16,00	92	92
0,075	3,3339	15,59	93	92
0,100	4,5139	15,83	94	90

^a catalizador C6, temperatura 298 K, presión 689 kPa, solvente 2-propanol;

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

La verificación de la ausencia de los fenómenos de difusión externos y la actividad de los catalizadores se determinaron por la variación de la velocidad de agitación en el sistema reaccionante. Lo anterior fue independiente de la velocidad de agitación (velocidad de 400 rpm). Las condiciones de agitación se mantuvieron constantes durante todos los experimentos. Se encontró una dependencia lineal en el gráfico de la velocidad de hidrogenación y como una función de la masa del catalizador w como podemos observar en la **Fig. 1B** ^[60].

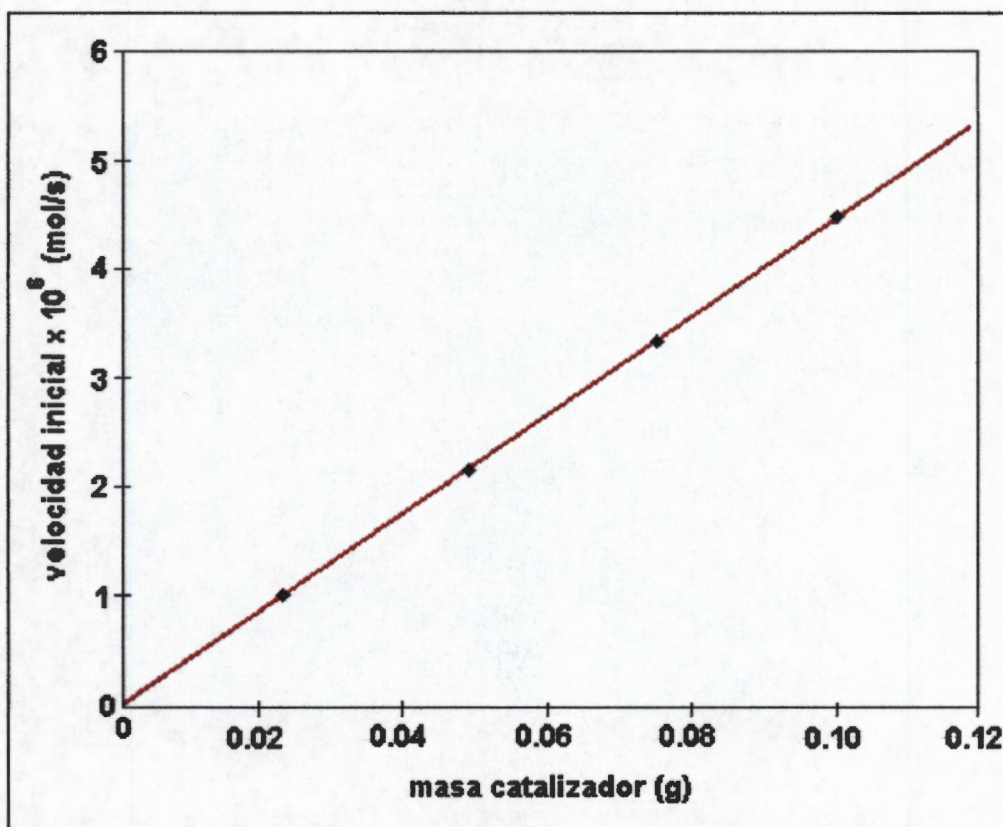


Fig. 1B. Velocidad inicial en la hidrogenación de la 2-ciclohexenona contra la masa del catalizador C6.

Se concluyó entonces que los valores cinéticos están libres de fenómenos de transferencia externos. La ausencia de limitaciones de transferencia interna pueden ser demostrados por los criterios de Koros-Nowak ^[61,62]. Para las muestras con carga de 1,5 y de 5% de Rh (catalizadores C6 y C8) **Tabla 1B**, mostrando dispersiones muy cercanas 27 y 26 % respectivamente, se obtuvieron valores de actividad por sitio (TOF) de 5,83 y 5,55 s⁻¹. Un valor constante de actividad por sitio se toma como una prueba de la ausencia de limitaciones de difusión interna ^[63].

Una ausencia de limitaciones de difusión interna en el caso de catalizadores tratados térmicamente bajo una corriente de vapor de hidrógeno más agua también se observó. Por ejemplo para las muestras de los catalizadores C5a y

C8a con 1,5 y 5,0 % en peso de Rh (20% de Dispersión) los valores de la actividad por sitio(TOF) fueron de 19,17 y 18,61 s⁻¹, respectivamente.

Los valores para la actividad por sitio inicial (TOF) para 4 muestras con masas de catalizador de 0.025-0.100 g se muestran en la **Tabla 4B**. Podemos ver que la actividad por sitio inicial de la reacción no parece ser afectada por un aumento en la masa del catalizador. La selectividad inicial para las diferentes masas de catalizador son muy parecidas. La selectividad para la formación del ciclohexanol después del 50% de conversión en la reacción tiene un incremento a mayor masa de catalizador.

BV. EFECTO DE LA CANTIDAD DE SUBSTRATO.

El efecto de la concentración de substrato se muestra en la **Tabla 5B**. La velocidad de reacción es ligeramente modificada como función de la concentración de la 2-ciclohexen-1-ona. La concentración del substrato contra la velocidad de reacción se muestra en la **Fig. 2B**, puede verse que la velocidad de la reacción no depende de la concentración de la 2-ciclohexen-1-ona.

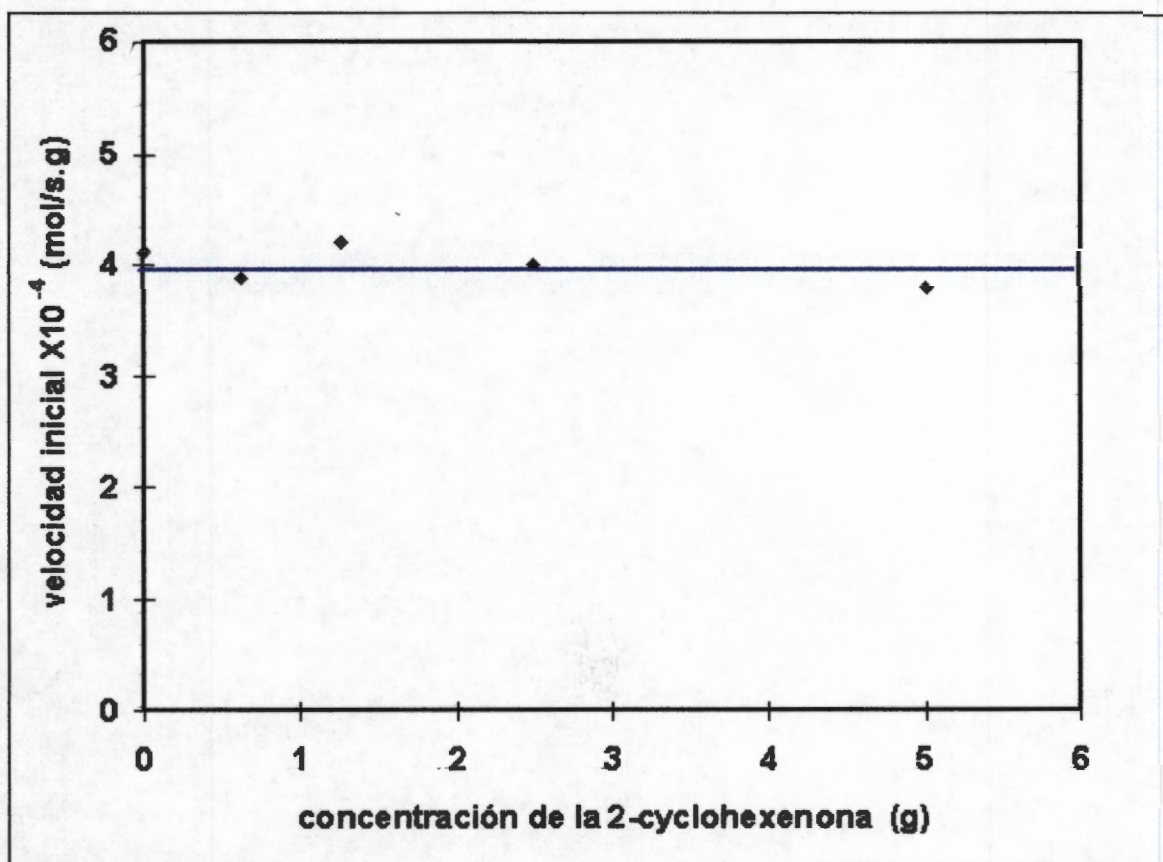


Fig. 2B. Velocidad inicial de la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona contra la concentración de la 2-ciclohexen-1-ona del catalizador C2.

Tabla 5B. Influencia del sustrato en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona^a.

Cantidad de sustrato (g)	Velocidad inicial $\times 10^4$ (mol/s.g)	TOF mol/sit act's	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
0,625	3,9020	4,83	97	95
1,250	4,1605	5,15	96	95
2,500	4,0394	5,00	95	94
5,000	3,7970	4,70	97	96

^a catalizador C2a, temperatura 298 K, presión 689 kPa, solvente 2-propanol

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

En la reacción de hidrogenación se obtiene un orden 0 con respecto al substrato. La selectividad inicial y a un 50% de conversión no se ve modificada por la concentración del substrato, por el contrario en la selectividad a un 50% de conversión casi no mostró variación en función de la concentración del substrato.

BVI. EFECTO DE LA PRESIÓN DE HIDRÓGENO.

La velocidad de reacción se determina a varias presiones de hidrógeno. La gráfica de $\log \gamma$ como una función del $\log p_{H_2}$ fue lineal con una pendiente de alrededor de 0.8. La velocidad de reacción es entonces aproximadamente de primer orden en hidrógeno. Entonces la presión de hidrógeno indica que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de hidrógeno disuelto en la fase líquida.

El incremento de la presión de hidrógeno sobre la reacción media incrementa la actividad por sitio (TOF), sin embargo la selectividad inicial para la ciclohexanona no fue afectada por la presión de hidrógeno. En tanto a un 50% de conversión un incremento muy ligero en la selectividad hacia el alcohol a presiones altas es observado en los valores que se reportan en la **Tabla 6B**.

Tabla 6B. Influencia de la presión de hidrógeno en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona ^a.

P (H ₂) (kPa)	Velocidad inicial X10 ⁴ (mol/s.g)	TOF mol/sit act's	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
689	4,5649	16,01	92	92
1034	6,1816	21,68	90	90
1379	8,2545	28,95	93	90
1724	8,8818	31,15	92	90
2068	10,9176	38,29	90	89

^a catalizador C2a, temperatura 298 K, solvente 2-propanol;

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

De los resultados antes mencionados se asume que la velocidad de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona (A) para dar ciclohexanona (B) y ciclohexanol (C) **Esquema 1B** pueden ser expresados por la siguiente ecuación [60,62].

$$r = - d [A]/dt = k p_{H_2}$$

BVII. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Una energía de activación aparente de 20.9 kJ mol⁻¹ para toda la reacción se obtuvo utilizando 2-propanol como solvente. La energía aparente de activación para las dos etapas consecutivas fue de 20.9 kJ·mol⁻¹ y 41 kJ·mol⁻¹ para la ciclohexanona y ciclohexanol respectivamente. Un incremento en la temperatura produce un incremento en el TOF inicial pero ninguna variación sobresaliente en la selectividad se observa cuando el tiempo t = 0 y cuando la reacción tiene un 50% de conversión **Tabla 7B**.

Tabla 7B. Influencia de la temperatura en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona ^a.

Temperatura (°K)	Velocidad inicial X10 ⁴ (mol/s·g)	TOF mol/sit act·s	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
298	4,5649	16,01	92	92
323	9,2211	32,34	99	98
353	14,8923	52,23	97	96
373	20,1558	70,69	96	96

^a catalizador C2a, presión 689 kPa, solvente 2-propanol;

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

BVIII. EFECTO DE LA DISPERSIÓN, PRECURSOR Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE CATALIZADORES Rh/SiO₂ EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA HIDROGENACIÓN DE LA 2-CICLOHEXEN-1-ONA.

En la preparación de catalizadores de rodio se utilizaron dos precursores metálicos para estudiar su efecto en la actividad y selectividad en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona, se trató la sílice con un precursor del tipo orgánico (acetil-acetonato de Rh) y con un precursor inorgánico (tricloruro de Rh).

BVIII.1. CON PRECURSOR TRICLORURO DE Rh.

Se observó un cambio significativo en la actividad por sitio en los catalizadores de Rh cuando estos fueron preparados con precursor de tricloruro de Rh, en comparación de los preparados con acetilacetonato de Rh como se puede observar en la **Tabla 8B y 9B**.

Los catalizadores que fueron preparados con precursor clorado muestran una mayor actividad que los preparados con precursores orgánicos. La actividad puede ser también considerada como independiente de la dispersión.

La hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona se comporta como una reacción insensible a la estructura en catalizadores preparados con un precursor clorado según **Tabla 8B**.

Un incremento significativo en la actividad se observó cuando los catalizadores de Rh/SiO₂ preparados con un precursor clorado fueron tratados en una corriente de hidrógeno saturado con vapor de agua a alta temperatura (>1073 K). El tratamiento térmico provoca una sinterización del metal, **Tabla 1B** (ejemplo, catalizador C2 → C2a) con %D de 51 pasa a 18 y un efecto en la actividad por sitio (TOF) de 5,16 a 16,01 s⁻¹. No se observó modificación en la actividad en función de la dispersión en estos catalizadores tratados térmicamente por lo que la estructura insensible se mantiene.

La selectividad inicial hacia la ciclohexanona y ciclohexanol no fue modificada con la dispersión y similar comportamiento se observó para catalizadores preparados con acetilacetonato. El doble enlace etilénico C=C se

hidrogenó principalmente dando un alto rendimiento de ciclohexanona. No se observa algún incremento notable en la selectividad para el alcohol a 50% de conversión de reacción.

Tabla 8B. Actividad y Selectividad para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores Rh/SiO₂, preparados con precursor tricloruro de Rh; efecto de la dispersión y del tratamiento térmico ^a.

Catalizador	% D*	TOF mol/sit act's	Selectividad (%) Cic=O ^b	
			t ₀ ^c	t _{50%} ^d
C8	26	5,82	91	91
C6	27	5,92	95	94
C2	51	5,16	95	94
C9*	63	4,58	93	92
C5	68	4,46	93	92
C9	78	4,23	92	91
C4	95	4,47	96	94
C6a	16	16,89	95	94
C2a	18	16,01	92	92
C5a	20	19,06	95	94
C8a	20	18,58	92	91
C9a	48	17,20	91	90

* % de dispersión molar

^a temperatura 298 K, presión 689 kPa, solvente 2-propanol;

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

BVIII.2. CON PRECURSOR ACETILACETONATO DE RODIO.

Los resultados de la hidrogenación catalítica de la 2-ciclohexen-1-ona sobre el catalizador de Rh/Sílice preparado con acetilacetato de Rh se muestran en la **Tabla 9B**.

Tabla 9B. Actividad y Selectividad para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores Rh/SiO₂, preparados con precursor acetilacetato de rodio; efecto de la dispersión y del tratamiento térmico ^a.

Catalizador	% D molar	Temp. °K	TOF mol/sit act s	Selectividad (%) Cic=O ^b	
				t ₀ ^c	t _{50%} ^d
A1	21	773	1,03	94	93
A2	76	673	0,95	98	97
A3 [*]	31	773	1,19	95	95
A1a	8	1273	9,10	96	96
A2a	66	1073	7,91	93	92

^a temperatura 298 K, presión 689 kPa, solvente 2-propanol;

*catalizador calcinado antes de la reducción.

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

De **Tabla 9B** se puede observar que la actividad por sitio (TOF) no es modificada por la dispersión en catalizadores reducidos (A1 y A2), preparados con precursor acetilacetato de Rh. Sin embargo, un incremento de la actividad por sitio de 8 veces para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-ona se observa cuando estos catalizadores se trataron con hidrógeno saturado con vapor de agua a temperatura elevada (catalizador A1a y A2a). Se observa una sinterización y por lo tanto un decremento en la dispersión de las partículas de rodio.

Para catalizadores calcinados antes de la reducción con hidrógeno no se ve alguna modificación por este tratamiento (A3^{*}) teniendo un comportamiento similar a los catalizadores (A1 y A2).

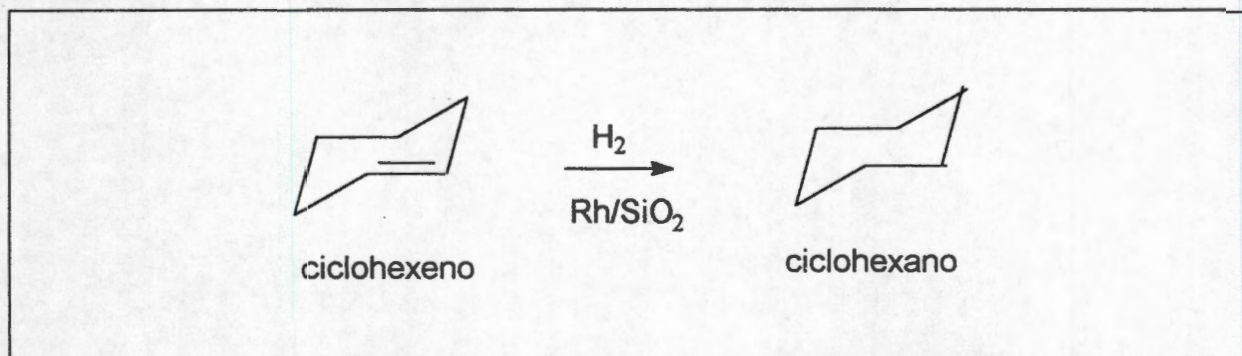
Como se puede ver en la **Tabla 9B**, para los catalizadores tratados A1, A2 y A3⁺, la actividad no cambia en función de la dispersión, por lo tanto tenemos que la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona es una reacción insensible a la estructura en catalizadores de Rh/SiO₂ reducidos directamente en hidrógeno puro, así como los tratados en hidrógeno más vapor de agua a altas temperaturas (> 1073 K) A1a y A2a.

La selectividad de referencia a $t = 0$ muestra una alta formación de ciclohexanona y una baja formación de ciclohexanol. La selectividad después del 50 % de la reacción es ligeramente modificada y un muy bajo incremento para la formación del ciclohexanol se observa.

BIX. EFECTO DE LA DISPERSIÓN, PRECURSOR Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE CATALIZADORES Rh/SiO₂ SOBRE LA ACTIVIDAD EN LA HIDROGENACIÓN DEL CICLOHEXENO.

Se muestra en el **Esquema 2B** la reacción de hidrogenación del ciclohexeno, en donde se puede observar que al ser ésta una molécula sin impedimento estérico, la hidrogenación se llevó sin ninguna dificultad en los sitios activos del catalizador de rodio. La molécula de ciclohexeno puede tomar un arreglo en forma de bote lo que le facilita la atracción por los sitios activos con hidrógeno.

Esquema 2B. Hidrogenación del ciclohexeno en catalizadores de Rh/SiO₂.



Se llevó a cabo la hidrogenación del ciclohexeno en los catalizadores Rh/SiO₂ con el objetivo de comparar la adición de hidrógeno al doble enlace etilénico C=C de esta reacción con la de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1ona.

La hidrogenación del ciclohexeno es una reacción ampliamente estudiada y reportada como una reacción insensible a la estructura ^[44, 45, 63-65]. La actividad para la reacción de hidrogenación del ciclohexeno en el presente caso es también independiente de la dispersión del catalizador de Rh/SiO₂ como se muestra en la **Tabla 10B**. La adición de hidrógeno al doble enlace carbono-carbono del ciclohexeno presenta una mayor actividad en catalizadores preparados con precursores clorados de rodio que los preparados con acetilacetonato de rodio.

Se observó también el mismo comportamiento de incremento en la actividad en catalizadores de rodio tratados térmicamente con vapor de agua e hidrógeno. Si comparamos la actividad por sitio TOF del 2-ciclohexen-1-ona y el ciclohexeno a condiciones idénticas encontramos que la actividad para este último es mayor, ya que la presencia de la segunda función como es la C=O lleva a una actividad más baja en la adición de hidrógeno del doble enlace C=C.

Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos en olefinas en las cuales se observa que la hidrogenación del doble enlace etilénico C=C es muy sensible a la presencia de un sustituyente [66, 67]. Como podemos ver el comportamiento cinético del ciclohexeno es similar al de la 2-ciclohexen-1-ona.

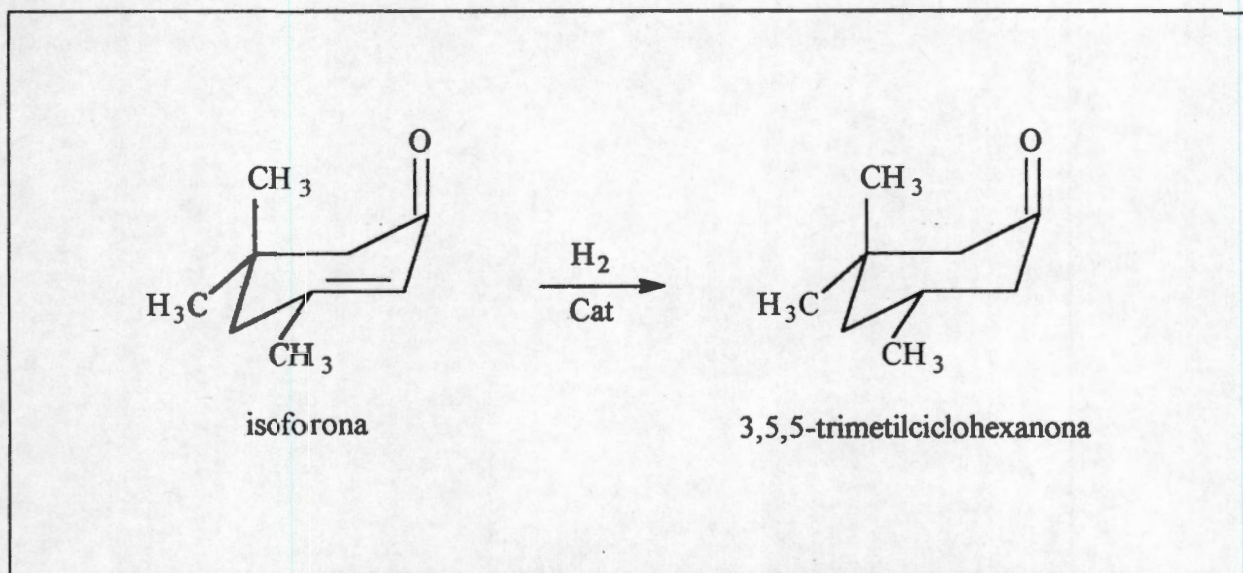
Tabla 10B. Actividad de catalizadores de Rh/SiO₂ para la hidrogenación del ciclohexeno: Efecto del precursor, de la dispersión y del tratamiento térmico.

Catalizador	% D	TOF mol/sit act's
A1	21	3,51
A2	76	3,30
C6	27	7,21
C2	51	6,51
C2a ^a	18	21,56

^a tratamiento con H₂ más vapor de agua (95+5% vol.), a temperatura 298 K, presión 689 kPa, solvente 2-propanol.

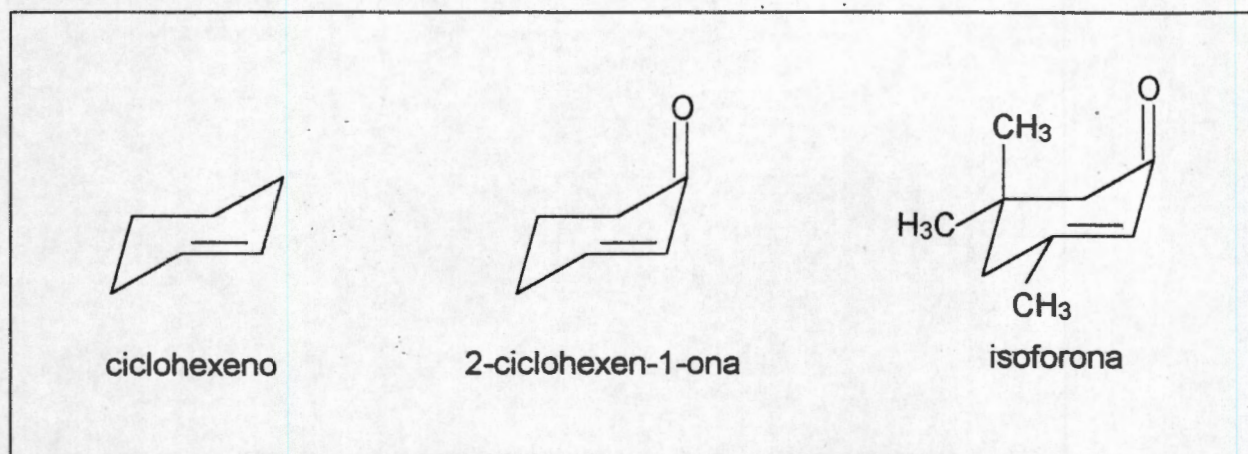
BIX. EFECTO DE LA DISPERSIÓN, PRECURSOR Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE CATALIZADORES Rh/SiO₂ SOBRE LA ACTIVIDAD EN LA HIDROGENACIÓN DE LA ISOFORONA.

Se presenta en el **Esquema 4B** las estructuras de las moléculas del ciclohexeno, 2-ciclohexen-1-ona e isoforona a hidrogenar, utilizando el catalizador C5 para observar el efecto del substrato, podemos observar que la molécula del ciclohexeno es libre de efecto estéricos de grupos funcionales vecinales mientras que en la 2-ciclohexen-1-ona tiene al grupo carbonilo y en la isoforona se tiene el grupo carbonilo y tres grupos metilos como se muestra en el **Esquema 3B**.



Esquema 3B. Hidrogenación de la isoforona en catalizadores Rh/SiO₂.

La hidrogenación de la isoforona con el catalizador C5, muestra una disminución considerable en la actividad en comparación con la hidrogenación del ciclohexeno y de la 2-ciclohexen-1-ona en un factor cercano a 5 como podemos apreciar en la **Tabla 11B**.



Esquema 4B. Estructuras de las moléculas hidrogenadas en el catalizador C5.

La hidrogenación del doble enlace de la isoforona en catalizadores de Rh nos muestra como la actividad se ve disminuida, en esta molécula presenta además del doble enlace etilénico C=C la función carbonilo C=O y tres grupos metilo en la posición tres y cinco los que impiden la hidrogenación, señalándole a este efecto como del tipo estérico del sustrato como podemos observar en las actividades por sitio reportadas en la **tabla 11B**.

Tabla 11B. Actividad del catalizador C5 de Rh/SiO₂ en la hidrogenación de diferentes sustratos.

Substrato	Formula	TOF mol/sit act's
Isoforona	C ₉ H ₁₄ O	0,73
2-ciclohexen-1-ona	C ₆ H ₈ O	4,11
ciclohexeno	C ₆ H ₁₀	5,09

BXI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El orden cinético cero para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona muestra, en términos de las isothermas de adsorción de Langmuir, que una fuerte adsorción de la cetona recubriendo casi completamente la superficie del metal. El orden 1 encontrado para el hidrógeno implica que se favorece la adsorción débil de éste sobre la superficie metálica.

El orden cero con respecto a la 2-ciclohexen-1-ona sobre Rh/SiO₂ determinado aquí no se observa para el Pt/SiO₂ para el cual el valor reportado es de -1.4 ^[42]. Un orden negativo también se reporto para compuestos bifuncionales, tales como 1,4 ciclohexanodiona y acetofenona ^[68,69].

El grupo carbonilo C=O reducible se considera como un donador de electrones, grupo que posee pares libres de electrones los cuales pueden afectar la reactividad del doble enlace etilénico de la olefina y modificar los resultados cinéticos. Como se observa en la **Tabla 10B**, la actividad de un átomo de rodio accesible es en todos los casos mayor para la hidrogenación del ciclohexeno que para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona según se puede observar en los resultados reportados en las **Tablas 8B y 9B**.

Esto podría ser explicado si consideramos una fuerte adsorción del grupo carbonilo C=O sobre la superficie del metal, incrementando así el tiempo de residencia de la 2-ciclohexen-1-ona.

Sin embargo en lo que respecta a la cinética los resultados obtenidos con la 2-ciclohexen-1-ona son comparados con los obtenidos normalmente para la hidrogenación de la mono olefina, de orden 1 para el hidrógeno y orden 0 para el alqueno ^[70,71].

La hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona sobre catalizadores Rh/SiO₂ es una reacción del tipo consecutiva (2-ciclohexen-1-ona → ciclohexanona → ciclohexanol), donde la hidrogenación del grupo carbonilo C=O es hecha sin etapas de adsorción desorción ^[68]. Este mecanismo consecutivo es mostrado en el **Esquema 1B**. Los resultados experimentales muestran una gran conversión a

ciclohexanona en casi todas las determinaciones y una baja conversión a ciclohexanol **Fig. 4B**.

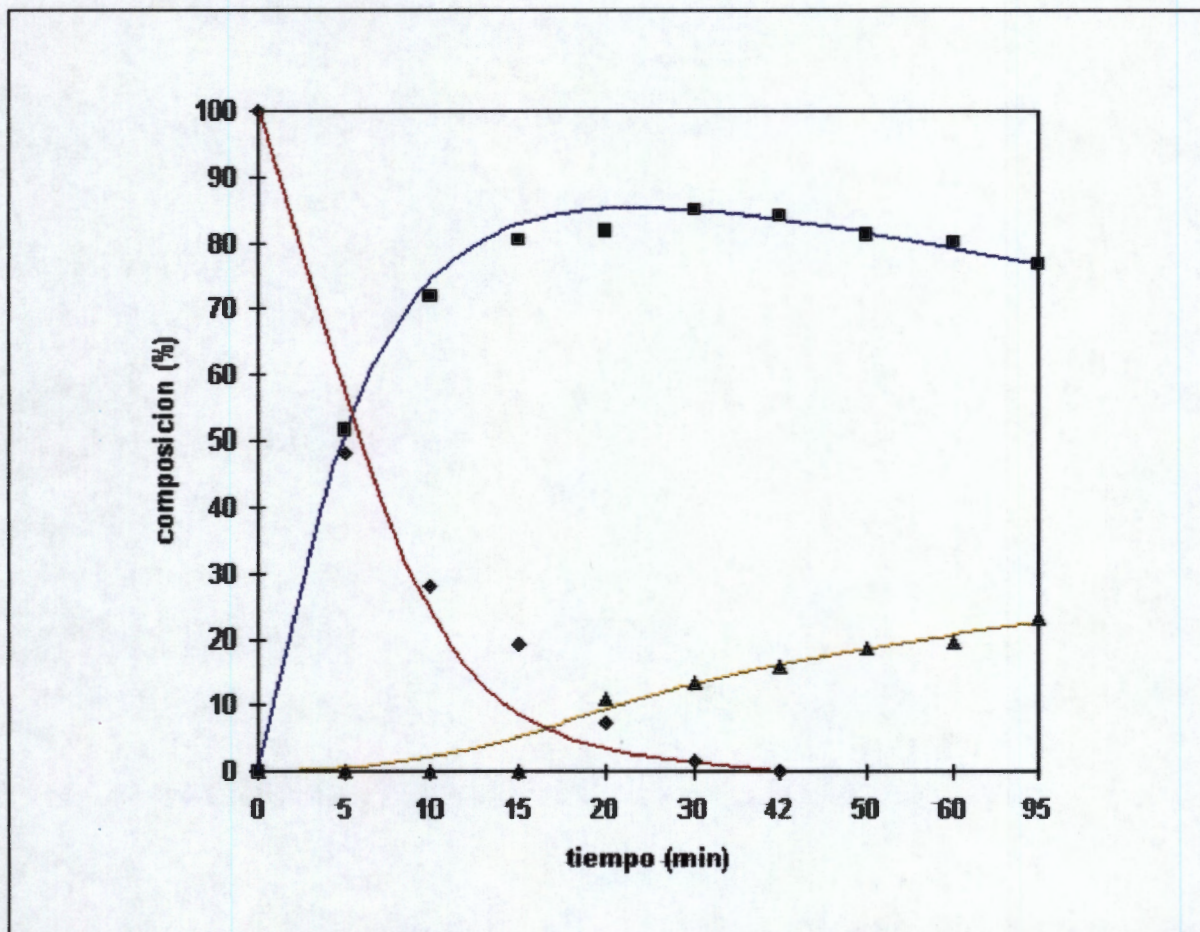


Fig. 4B. Hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona con el catalizador C2a, (♦) 2-ciclohexen-1-ona, (■) ciclohexanona y (▲) ciclohexanol.

El grupo funcional carbonilo C=O es más difícil de reducir que el doble enlace etilénico C=C, la energía de activación aparente calculada para la hidrogenación del carbonilo C=O es de 41 kJ/mol, la cual es muy cercana a 46 kJ/mol observada para la hidrogenación parcial de la 1,4 ciclohexanodiona ^[69]. En catalizadores Rh/SiO₂ y Ni/SiO₂ Bond ^[36] y col. reportaron una energía de activación aparente de 35 kJ/mol para la hidrogenación de etileno.

La energía de activación aparente de 21 kJ/mol obtenida para el enlace etilénico C=C en la 2-ciclohexen-1-ona es más bajo, probablemente debido al efecto del par electrónico del grupo carbonilo.

La actividad por sitio (TOF), para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona fue constante para las tres series de catalizadores, mostrando que esta es una reacción de estructura insensible.

Puede observarse que los catalizadores preparados con precursor de rodio clorado son más activos que los preparados con precursor acetilacetato de rodio **Tablas 8B y 9B**. La menor actividad por sitio mostrada por los catalizadores preparados con acetilacetato de Rh puede ser debido a la presencia de depósitos carbonáceos sobre la superficie del metal de rodio después de la reducción.

El catalizador A3⁺ que fue calcinado antes de la reducción mostró una dispersión de 31% y una actividad por sitio TOF de 1.19 s⁻¹ **Tabla 9B**. Este valor de TOF es del mismo orden de magnitud mostrado por los catalizadores reducidos sin calcinación previa, entonces el efecto de residuos carbonáceos no es detectado.

Durante el tratamiento térmico a temperaturas mayores que 723 K, a esta temperatura el cloro puede haber sido removido de la superficie de los catalizadores^[72]. Sin embargo el cloro juega un papel importante en el proceso de nucleación, durante el cual el cloruro de rodio se reduce y las partículas de rodio son formadas, produciéndose interacciones entre el metal y el soporte^[64]. La mayor actividad de los catalizadores tiene por lo tanto un efecto en la preparación de los catalizadores cuando se utiliza tricloruro de Rh como precursor metálico.

Para los catalizadores tratados con hidrógeno saturado y vapor de agua a temperatura alta, se observó un incremento significativo en la actividad para la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona. En este caso, el incremento de la actividad no puede atribuirse al precursor empleado (clorados y no clorados), ya que el incremento en la actividad se observó para ambas series de catalizadores.

El área superficial específica y la porosidad de los catalizadores no son sustancialmente modificados por los tratamientos térmicos **Tabla 2B**. Además el

criterio de Koros-Nowak ^[61], mostró que los catalizadores reducidos con hidrógeno puro o con hidrógeno más vapor de agua no están limitados por fenómenos de transferencia de masa.

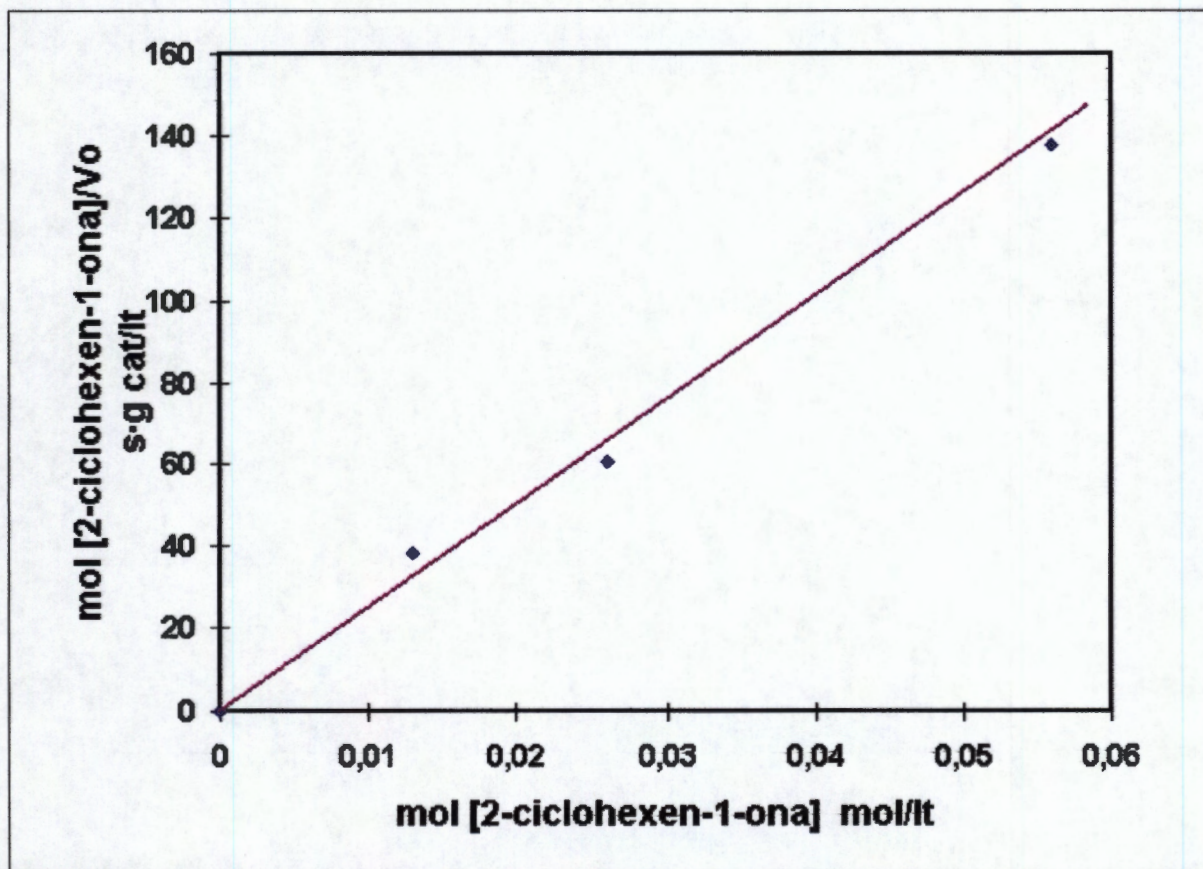


Fig. 3B Gráfica de las moles de la [2-ciclohexen-1-ona]/V₀ contra las moles de la 2-ciclohexen-1-ona].

El tratamiento térmico de los catalizadores de Rh/SiO₂ conduce a la sinterización de las partículas de rodio. La sinterización de las partículas metálicas implica una muy probable modificación de su estructura cristalina. Los planos cristalinos expuestos son modificados y cambio en la actividad puede ocurrir en reacciones de estructura sensible ^[74,75]. Sin embargo como ya se demostró antes, la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona se comporta como una reacción insensible a la estructura en catalizadores de Rh/SiO₂, el criterio de la modificación de la estructura de la partícula metálica por tratamientos térmicos se descarta en el presente trabajo.

Un efecto de la fuerte interacción metal-soporte (SMSI) se ha observado en los soportes difícilmente reducibles como es la sílice [76,-81]. Sadi y col. [82] han demostrado que la sílice alrededor de las partículas de Rh es reducida también después del tratamiento a temperatura alta en flujo de hidrógeno (973-1173 K).

El silicón así formado puede reaccionar con el Rh para formar un compuesto intermetálico tal como la aleación Rh_2Si . Sin embargo se observó por XRD, TEM y EDS que la titulación con agua lleva a una re-oxidación parcial de la sílice reducida destruyendo la aleación Rh_2Si . La reducción a temperatura alta disminuye la quimisorción de hidrógeno y la aleación se restaura al menos parcialmente por reducciones seguidas con hidrógeno.

En nuestro caso el catalizador reducido a temperaturas entre 673-1273 K en hidrógeno puro, no mostró alguna disminución en la quimisorción de hidrógeno y todas las técnicas empleadas para medir el área superficial del metal están en acuerdo con los valores de dispersión. Por lo tanto la formación de la aleación Rh_2Si de estos catalizadores no se observa, ya que la quimisorción de hidrógeno no es suprimida después del tratamiento térmico con hidrógeno más vapor de agua. Por lo tanto un efecto de SMSI no se observó en los presentes catalizadores.

De la misma forma para los catalizadores Rh/SiO_2 Wong y Mc Cabe [83], observaron un incremento en el tamaño de partícula pero no así interacción entre el rodio y el soporte después de los tratamientos secuenciales con hidrógeno y oxígeno a 1095 K. Sin embargo se observó un efecto del soporte para la oxidación de catalizadores de Rh/Al_2O_3 a 1095 K, la difusión del metal de rodio en la masa de la Al_2O_3 se promueve observándose, una disminución de la actividad de 5 a 10 veces para la oxidación de monóxido de carbono.

Beck y col. [34] estudiaron el efecto de la oxidación a temperaturas altas sobre la estructura de las partículas oxidadas de rodio en catalizadores de Rh/Al_2O_3 . Por XAFS, observaron que el rodio está completamente oxidado a Rh_2O_3 después de tratarlos a temperaturas ≥ 773 K.

Baker y col. [35] mostraron que el tratamiento bajo una atmósfera oxidante sobre catalizadores prerreducidos de Pt/TiO_2 , inicialmente en un estado SMSI con

vapor de agua a 525 K ó en O₂ a 875 K, produjo un crecimiento tridimensional de las partículas de platino y restauración parcial de la capacidad de quimisorción del metal.

El efecto positivo del tratamiento térmico con flujo de hidrógeno más vapor de agua a temperatura alta ≥ 1073 K en los catalizadores de rodio únicamente se observa en catalizadores los cuales fueron previamente reducidos en H₂ (673-1073 K). El tratamientos térmico llevado a cabo bajo flujo de N₂ más vapor de H₂O a alta temperatura no tiene ningún efecto sobre el incremento en la actividad

Tabla 12B ^[86].

Tabla 12B. Efecto de los tratamientos en la actividad de catalizadores de Rh/SiO₂ en la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.

Catalizador	Rh (% peso)	Atmósfera	T (K)	% D CO _{ads}	TOF mol/sit act s
C9	1,5	H ₂	673	78	3,52
C9*	1.5	H ₂	1073	63	4,60
C9a	1.5	H ₂ + H ₂ O	1073	48	17,20
C9 ^a	1.5	N ₂ + H ₂ O	1073	23	2,75
C4	1.5	H ₂	673	95	3,90
C4a	1.5	H ₂ + H ₂ O	673	60	5,95
C7a ^b	1.5	H ₂ + H ₂ O	1073	36	4,20

* catalizador dos veces reducidos con H₂ a diferentes condiciones.

^a catalizador clorado tratado con N₂ + vapor de H₂O.

^b catalizador tratado directamente con H₂ + vapor de H₂O.

De la **Tabla 12B** el catalizador C9 con TOF de 3,52 cambio a 4,60 cuando el catalizador se redujo en hidrógeno a alta temperatura (C9*). Cuando el catalizador C9 se trató con nitrógeno en vapor de agua a alta temperatura (C9c) la dispersión del catalizador disminuyó en un factor 2/3 y el TOF se redujo a 2,75 s⁻¹.

Un efecto opuesto en la actividad se observó cuando el catalizador C9 fue tratado con hidrógeno más vapor de agua a temperatura alta (C9a), el TOF

incrementó a 17,20 con la disminución de la dispersión. Como se observan ni el agua sola ni el hidrógeno sólo promueven la actividad.

Un tratamiento del catalizador C4 en hidrógeno más vapor de agua a baja temperatura (673 K) no aumentó el TOF en la misma proporción que cuando se trata a temperatura alta C4a.

Además cuando el catalizador es tratado a temperatura alta en presencia de hidrógeno más vapor agua directamente después de la preparación sin una reducción previa, la actividad no se ve incrementada C7a^b. Un pretratamiento con hidrógeno es necesario para producir un efecto positivo del hidrógeno más vapor de agua a alta temperatura.

El estudio cinético muestra que la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona depende únicamente de la presión de hidrógeno (orden cinético de 1).

Concerniente a la adsorción de hidrógeno, dos catalizadores, el primero correspondiendo a un catalizador reducido en hidrógeno puro a 873 K (C8) y el segundo tratado bajo hidrógeno más vapor de agua a 1073 K (C9a), se caracterizan por las isothermas de quimisorción de hidrógeno según **Tabla 13B**.

Tabla 13B. Quimisorción de hidrógeno reversible e irreversible sobre catalizadores Rh/SiO₂.

Catalizador	H Reversible (atom/g)	H irreversible (atom/g)
C8	$2,0 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{19}$
C9a	$6,0 \times 10^{19}$	$4,0 \times 10^{19}$

El cálculo de la dispersión del metal de rodio de los datos de adsorción de hidrógeno irreversible están en acuerdo con la accesibilidad calculada de la quimisorción de monóxido de carbono, sin embargo la cantidad de hidrógeno adsorbido de manera irreversible es mayor para los catalizadores tratados en hidrógeno más vapor de agua que el del catalizador obtenido en hidrógeno puro, **Tabla 13B**.

Varios autores han reportado que el hidrógeno adsorbido irreversiblemente juega un papel importante en las reacciones de hidrogenación. Van Meerten y col.^[59] mostraron por medio de estudios de magnetización que durante la hidrogenación de benceno, solamente una pequeña fracción de la superficie del níquel participa en la reacción y el hidrógeno débilmente adsorbido se identificó como activo en la reacción.

Richardson y col.^[87] estudiaron el origen del hidrógeno irreversible en catalizadores de níquel dispersos por medio análisis de magnetización in-situ y medidas de quimisorción en catalizadores soportados en sílice y alúmina.

Estos autores encontraron que la relación de hidrógeno débilmente adsorbido al hidrógeno irreversiblemente adsorbido aumenta conforme el tamaño del cristalito aumenta. En catalizadores Rh/SiO₂ el hidrógeno adsorbido débilmente, depende esencialmente del tratamiento con H₂ más vapor de H₂O.

Se ha reportado también^[88] que la hidrogenación catalítica del doble enlace etilénico C=C del ácido maléico en platino y llevada a cabo en fase líquida a diferentes potenciales electroquímicos, únicamente las especies de hidrógeno enlazadas débilmente son activas en la hidrogenación catalítica de la olefina.

En nuestro caso los catalizadores pretratados en flujo de hidrógeno y vapor de agua, la cantidad de hidrógeno reversible es más grande que en esos catalizadores obtenidos cuando no son expuestos a este pretratamiento. Esto significa que el hidrógeno débilmente enlazado se adsorbe en gran cantidad en catalizadores tratados térmicamente en hidrógeno más vapor de agua.

Dos hipótesis acerca del origen del hidrógeno débilmente adsorbido pueden ser propuestas:

- a) Esta formación es debida a un efecto del spill-over del hidrógeno, entonces la adición del hidrógeno al doble enlace etilénico C=C, es una reacción insensible a la estructura, promovida por el hidrógeno adsorbido sobre el soporte.
- b) El tratamiento con hidrógeno más vapor de agua induce a una oxidación parcial del Rh (en la interfase metal-soporte), incrementando la cantidad de hidrógeno adsorbido reversiblemente.

BXII. EFECTO DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA HIDROGENACIÓN DE LA 2-CICLOHEXEN-1-ONA EN CATALIZADORES SOPORTADOS DE Rh.

BXII.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Uno de los factores que modifica el comportamiento catalítico es la interacción metal-soporte. Para estudiar este efecto se prepararon catalizadores dispersos de rodio en soportes de MgO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, C y SiO₂-Al₂O₃ 3% de aluminio, algunas de las características de estos soportes son reportadas en la **Tabla 1A**.

El efecto del metal-soporte en la actividad y selectividad catalítica para catalizadores de rodio soportado se estudió en la reacción de hidrogenación selectiva de la 2-ciclohexen-1-ona, los resultados obtenidos son reportados en la **Tabla 14B**.

Catalizadores de rodio soportados fueron estudiados en la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona para observar su actividad catalítica, como su selectividad en una serie de catalizadores de rodio de baja y alta dispersión para cada uno de los soportes empleados. Cuando los catalizadores tienen dispersión alta, muestran baja actividad. En contraste cuando la dispersión es baja el tamaño de cristal es grande se reporta una actividad alta. Sobre la selectividad no hubo efecto significativo.

Yacaman y col. ^[89] estudiaron catalizadores de rodio en diferentes soportes y reportan que la actividad catalítica de estos sistemas dependen del tamaño de partícula y del soporte.

Para cada soporte el comportamiento es diferente, aquéllos que tuvieron tratamientos térmicos en la reducción acompañada de hidrógeno más vapor de agua incrementaron la actividad y disminuyeron la dispersión como se puede observar en la **Tabla 1C**. Los catalizadores que manifestaron mejor comportamiento en actividad por sitio fueron los de Rh/SiO₂ para la dispersión de

18 el TOF fue de 16.01 s^{-1} mientras que el catalizador de menor actividad por sitio fue el de Rh/Si-Al que para una dispersión de 29 dio un TOF de 2.61 s^{-1} .

Tabla 14B. Actividad catalítica en la hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona catalizadores de Rh soportados.

Soporte	% Rh	$V_0 \times 10^4$ mol/s·g	% D (CO)	TOF s^{-1}	Selectividad (%) Cic=O ^b	
					t_0^c	$t_{50\%}^d$
MgO	0,50	0,6635	50	2,73	98	98
MgO ^a	2,00	5,4167	21	13,27	98	98
ZrO ₂	0,50	0,2814	64	0,90	97	100
ZrO ₂ ^a	2,00	2,4074	30	4,13	95	98
Al ₂ O ₃	2,00	2,0635	90	1,18	96	98
Al ₂ O ₃ ^a	4,00	3,2803	29	2,91	96	96
SiO ₂	1,63	3,3775	67	3,18	96	96
SiO ₂ ^a	1,63	4,5614	18	16,01	92	93
Carbón	2,00	1,8055	100	1,49	94	97
Carbón ^a	2,12	2,7742	14	9,62	94	100
Si-Al * 3 % Al	2,00	2,1667	58	1,92	96	98
Si-Al * 3 % Al ^a	4,00	3,8690	38	2,62	97	97

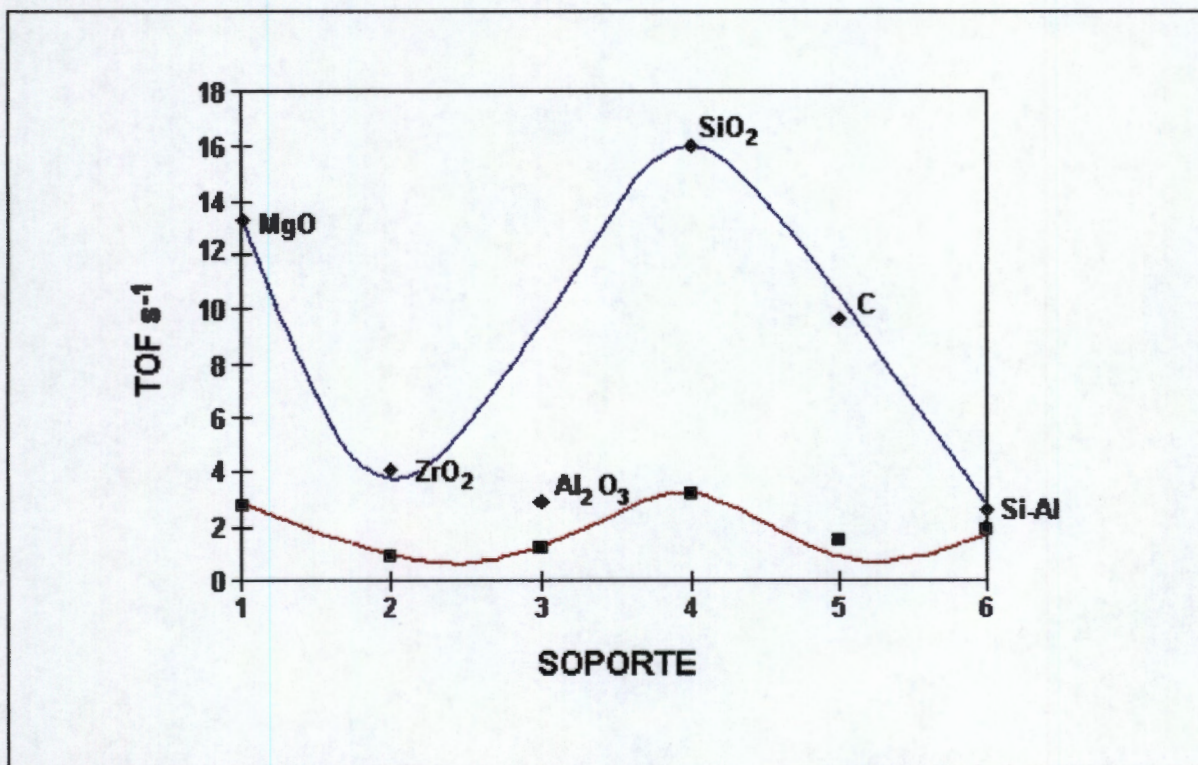
* SiO₂-Al₂O₃; ^a catalizadores tratados con H₂ y vapor de H₂O.

^b ciclohexanona; ^c tiempo cero minutos; ^d tiempo 50% conversión.

El orden de reactividad para los catalizadores soportados de baja dispersión es: SiO₂ > MgO > C > ZrO₂ > Al₂O₃ > Si-Al; mientras que para los de alta dispersión sigue el siguiente orden: SiO₂ > MgO > Si-Al > C > Al₂O₃ > ZrO₂. Los catalizadores reducidos a temperaturas de reducción bajas (673 K) dan una dispersión alta, mientras que cuando se aumenta la temperatura de reducción los cristalitas del metal son sinterizados y por lo tanto obtenemos bajas dispersiones, que da como resultado partículas grandes, efecto que se puede deber al

tratamiento térmico que favorece a una fuerte interacción metal-soporte cuando son reducidos a temperaturas $>$ de 873 K, evidencias que fueron estudiadas por Mérioudeau ^[51] para el cambio de propiedades catalíticas.

De acuerdo con los valores de actividad por sitio de los catalizadores soportados estudiados (**Gráfica 4B**) podemos observar el comportamiento del soporte de la actividad por sitio para la serie de catalizadores de baja y alta dispersión. A tamaño pequeño de partículas de Rh, el soporte no tiene efecto significativo, mientras que a tamaño de partículas grandes se puede observar un máximo en el SiO_2 y mínimo para el Si-Al y la Al_2O_3 . Estos resultados verifican que a tratamientos térmicos vigorosos es marcado el efecto del soporte sobre el $\text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{C}$. De acuerdo a lo propuesto por los autores Agnol y col ^[54] los metales se anclan en la interfase por la interacción metal-soporte inducido por el tratamiento térmico a temperaturas altas, incrementando de esta forma el efecto de la fuerte interacción metal-soporte (SIMS).



Gráfica 4B. Efecto del soporte en la actividad por sitio (TOF) de los catalizadores de rodio.

De la **Tabla 14B** de resultados de catalizadores de rodio sobre diferentes soportes se puede observar en cada par de valores reportados por soporte, el que tiene menor dispersión (partículas de metal grandes) es el que tiene mayor actividad.

El comportamiento del SiO_2 fue investigado, cuando los electrones del SiO_2 afectan el comportamiento catalítico del metal, se sugirió que una interacción electrónica ocurre entre el metal y el soporte. Una explicación elocuente es la propuesta por Tauster ^[90] y Vannice ^[91] para la actividad inicial tan alta de los catalizadores de Rh/TiO_2 es que durante la reducción del catalizador a temperatura alta ocurre una reacción química entre el rodio y el TiO_2 llamada fuerte interacción metal-soporte (SMSI). Se cree que este tipo de interacción entre el SiO_2 y el rodio aparecen en este caso interactuando entre las ligaduras y la reactividad de las especies quimisorbidas, por lo tanto puede incrementar la donación de electrones desde el Rh-H a un orbital π del C=C . El uso de un soporte parcialmente reducido fue también reportado por Vannice y Sen ^[92].

CAPITULO C. EFECTO EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS DE PLATINO EN Al_2O_3 Y SiO_2 Y DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DEL 2-BUTENAL.

CI. INTRODUCCIÓN.

El papel de la catálisis heterogénea en la producción de química fina es cada día más importante. La selectividad en la hidrogenación de moléculas teniendo más de una función insaturada es una clave exitosa en estas reacciones. Por ejemplo los alcoholes insaturados son el producto deseado en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados.

La hidrogenación catalítica de aldehídos α,β insaturados hacia alcoholes insaturados forma un muy importante grupo de compuestos para la industria química, específicamente para la síntesis en química fina como es en la farmacéutica, de los alimentos y de las fragancias. La demanda de catalizadores heterogéneos en la producción en química fina esta teniendo un incremento muy importante. La selectividad en la hidrogenación de moléculas que tienen más de una función reducible, es el problema en este tipo de reacciones.

La hidrogenación catalítica para la formación de alcoholes insaturados no es nada fácil debido a que el doble enlace de la olefina se reduce preferentemente, así el rendimiento al alcohol insaturado es frecuentemente bajo de acuerdo a consideraciones cinéticas y termodinámicas.

Los catalizadores preparados por metales del grupo VIII sobre sílice, se sabe que hidrogenan preferente el enlace etilénico $C=C$ de los aldehídos α,β insaturados (como el 2-butenal). El comportamiento intrínscico de un metal de transición en estas reacciones puede ser alterado por un promotor que se le adicione o por el cambio apropiado del soporte.

Recientemente se ha publicado que un catalizador monometálico de platino soportado en TiO_2 , lleva a cabo la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ con una buena transformación ^[93,95]. Se plantea que la eficiencia de estos catalizadores puede ser debido a la presencia de la interfase Pt-TiO_x en la reacción. Touroude encontró que la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ en la acroleína se lleva a cabo en catalizadores de platino y osmio sobre alúmina y piedra pómez ^[96,97] dando selectividad hacia el alcohol alílico. Rylander ^[98] encontró que metales como el Os y Co muestran una actividad significativa para la hidrogenación del grupo $\text{C}=\text{O}$ y selectividad hacia alcoholes insaturados.

Una mayor selectividad en la hidrogenación del grupo carbonilo fue descrita por Poltarzewski y col. en catalizadores platino soportados, modificados por el metal de Sn ^[99,100], por Fe ^[101] y por Ni ^[102]. Para mejorar la selectividad hacia los alcoholes insaturados se ve necesario promover el metal. El efecto del soporte parcialmente reducido y la adición de otros metales no nobles como Fe, Ge, o algunos óxidos de Sn ^[103,104], se han utilizado.

La selectividad en la hidrogenación de los compuestos α, β insaturados hacia los alcoholes alílicos presentan dificultad para su formación, especialmente en fase gas cuando se trabaja con catalizadores heterogéneos. Esto ha sido cada vez más estudiado. Los catalizadores monometálicos soportados en alúmina y sílice en fase líquida favorecen la formación de aldehídos saturados. Para mejorar la selectividad hacia alcoholes insaturados se puede hacer uso de catalizadores bimetálicos, aditivos o soportes fácilmente reducibles ^[105].

Coloma y col. ^[105] encontraron un mejoramiento de la selectividad hacia el alcohol crotilico en fase gas sobre catalizadores Pt/C. Los resultados pueden ser diferentes dependiendo de la naturaleza del metal. Los catalizadores bimetálicos, aditivos o soportes fácilmente reducibles actuarán sobre un producto de acuerdo con la polaridad del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, de esta forma se ve favorecida la selectividad para este grupo.

Catalizadores Pt/C activado fueron preparados con $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_2$ como precursor del metal y caracterizados ^[105]. La selectividad de estos catalizadores hacia el alcohol crotilico en la hidrogenación en fase gas del crotonaldehído fue incrementada considerablemente cuando el soporte de carbón activado fue ligeramente oxidado antes de la incorporación del metal.

Así que la hidrogenación selectiva de los aldehídos α, β insaturados para dar como producto el alcohol insaturado requiere de condiciones muy específicas. Estos efectos se han atribuido a una interacción electrónica entre el catión del álcali y las pequeñas partículas del metal. El metal rico en electrones puede alterar la manera en la cual el sustrato orgánico se adsorbe, orientando la reacción hacia el grupo más polarizado como es el enlace carbonilo $\text{C}=\text{O}$.

Marinelli y col ^[103] sugieren que la selectividad en la hidrogenación en los aldehídos α, β -insaturados es influenciado principalmente por la presencia de sitios, los cuales activan el oxígeno del aldehído y permite una fácil demanda de los átomos de hidrógeno.

Li y col. ^[107], estudiaron la distribución de los dos componentes metálicos Pt-Sn en la superficie del soporte Al_2O_3 , en la reacción de isomerización del n-hexano dando alta actividad catalítica y selectividad. El método empleado para la preparación del catalizador es el de pirolisis de cluster Pt-Sn bien definido. El efecto de la relación Sn/Pt en la actividad y selectividad se discute. Se infiere que el óxido de estaño en los catalizadores con alta relación Sn/Pt puede formar un arreglo en el cual se puedan separar los pequeños cristalitas de platino.

Lamy-Pitarra ^[108], estudiaron el efecto del depósito de estaño y hierro en las propiedades catalíticas del platino soportado en grafito. Encontraron que estos catalizadores poseen buena selectividad en la hidrogenación catalítica de aldehídos α, β -insaturados orientando la reacción hacia el alcohol insaturado. El estaño induce a la formación del hidrógeno débilmente adsorbido, haciendo que el hidrógeno fuertemente adsorbido disminuya.

Raab y col. ^[102], encontraron que el aumento en la selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace C=C se asocia con la presencia de polaridad en la superficie del metal. Esta polaridad puede ser originada por la adición de otro metal al platino que puede causar un cambio en el estado de oxidación inducido por suaves cargas en el comportamiento electrónico alrededor de los átomos individuales del platino. La transferencia de carga puede ocurrir cuando las electronegatividades de los dos metales en la aleación difieren sustancialmente uno del otro. Se puede observar que los catalizadores que dan mayor orientación hacia la hidrogenación del grupo C=O fueron los soportados en TiO₂, donde se puede contemplar no solamente el efecto del catalizador bimetalico sino también la contribución de la carga hacia los sitios activos por el soporte.

Poltarzewky y col. ^[110] estudiaron dos diferentes tipos de sitios que se encontraron para tener actividad para la hidrogenación del enlace carbonilo C=O, en las interfaces óxido-metal (Pt-TiO_x y Pt-GaO_x) y bimetalicos como en el Pt-Sn y Pt-Ni con una pequeña carga positiva sobre el constituyente menos noble. La hidrogenación del doble enlace etilénico C=C se concluyó que ocurre primeramente sobre la superficie del metal puro de platino puro.

Nitta y col ^[111] estudiaron la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β insaturados sobre catalizadores cobalto sílice que se obtienen desde la cristallita de cobalto Co₃(OH)₄Si₂O₅. La estructura sensitiva de esta reacción se ha explicado en términos de la fuerza de adsorción de los compuestos iniciales e intermedios sobre las diferentes superficies del metal de cobalto, sobre la base de los resultados para la hidrogenación competitiva entre el aldehído saturado y el alcohol insaturado. Satisfactoriamente la alta selectividad hacia el alcohol insaturado se obtuvo con un catalizador teniendo un tamaño de los cristalitos de cobalto relativamente grandes y con un apropiado cambio de las condiciones de reacción.

Richard y col. ^[112] han reportado que en la hidrogenación selectiva del cinamaldehído sobre Pt/grafito da una buena selectividad hacia el alcohol cinámico, que es obtenido sobre partículas grandes de platino.

La hidrogenación del etileno como una reacción prueba se usa para caracterizar catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ [113]. El efecto de la cantidad de estaño, del orden de impregnación de platino y estaño en la actividad para la hidrogenación, el número de hidrógeno y el hidrógeno consumido se estudiaron. Dos series de catalizadores se prepararon por dos diferentes impregnaciones sucesivas de soluciones acuosas de compuestos de platino y estaño. El platino contenido fue constante de 0.5 % en peso y el contenido de estaño es variado sobre un rango de 0.0 a 0.45 % en peso. La presencia del estaño causa un decremento en la actividad de hidrogenación del etileno y en los valores de número de hidrógeno en las dos series de catalizadores bimetalicos. El hidrógeno consumido decrece en los catalizadores Pt-Sn y se incrementa en los catalizadores Sn-Pt cuando el radio atómico se incrementa. Así se muestra en la literatura, estos resultados pueden estar relacionados a un cambio químico del Pt debido a la presencia del Sn por la formación de los cluster Pt-Sn o por la interacción entre los iones de platino y estaño en la superficie de la alúmina.

La interacción Pt-C en catalizadores soportados en un carbón negro sujeto a diferentes tratamientos térmicos cambian la estructura y porosidad dando modificación en la actividad y selectividad en la obtención de la oxidación del grupo C=O [114].

Blackmond y col. [115], estudiaron efectos geométricos y electrónicos en la hidrogenación selectividad de aldehídos α,β insaturados sobre metales soportados en zeolitas. La hidrogenación de dos α,β insaturados cinamaldehído y el 3-metil-crotonaldehído se investiga sobre catalizadores de rutenio, platino y rodio. El uso de zeolitas soportadas fue comparado con carbón activado para rutenio y el efecto del cambio de la neutralización catiónica en la zeolita Y se comparó por los tres metales. La selectividad hacia el alcohol insaturado podría ser influenciado por ambos efectos geométricos y electrónicos y la importancia relativa de estos efectos fue encontrada hacia una dependencia sobre la naturaleza de los sustratos orgánicos.

Comparación de la interacción metal soporte en catalizadores Pt/TiC₂ y Pt/CeO₂, se estudió por Datye y col. [116], puesto que el fenómeno de la fuerte

interacción metal-soporte sobre los metales del grupo VIII soportados en TiO_2 primero se reportó por Tauster, gran parte del trabajo es hecho en base al entendimiento de la naturaleza de la interacción entre el metal y el soporte reducible.

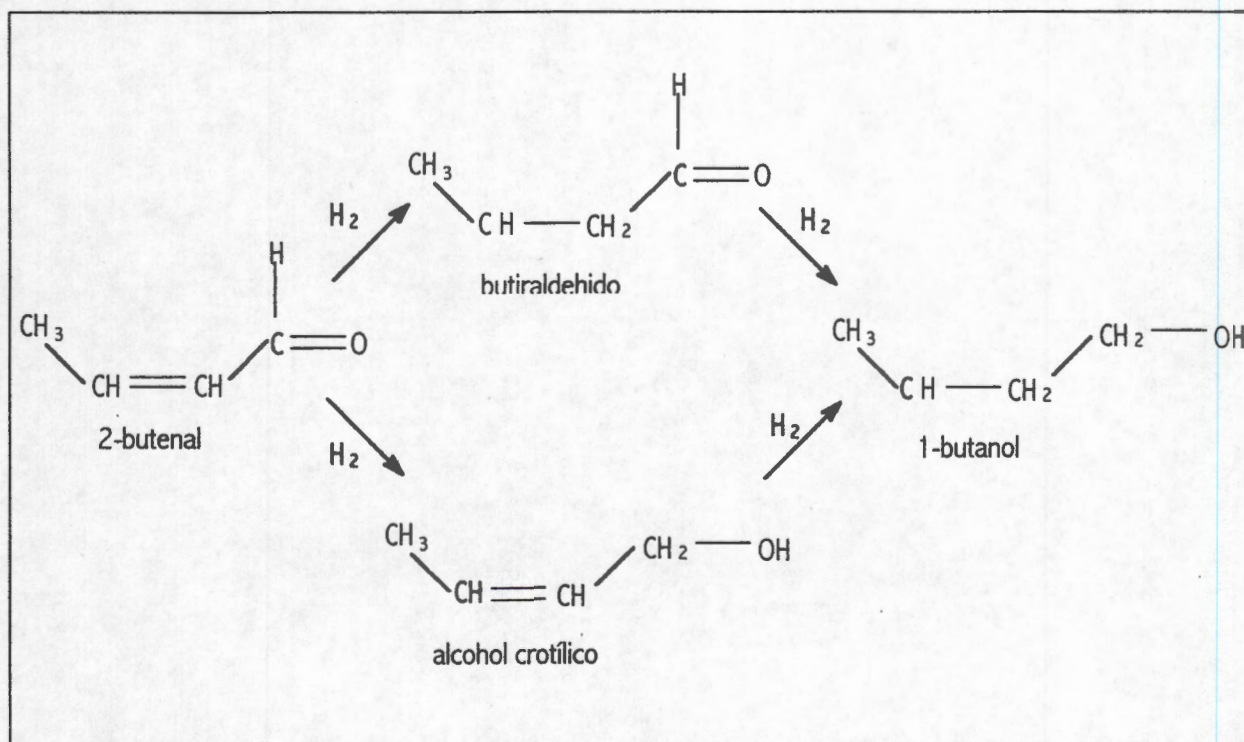
Metales del grupo VIII soportados sobre TiO_2 sufren una baja de la actividad en la hidrogenólisis de alcanos y a la habilidad a la quimisorción de hidrógeno después de ser sujetos a altas temperaturas (>773 K) de reducción en flujo de hidrógeno^[117]. Se ha mostrado que esta supresión es doble para la emigración de la titania reducida (TiO_x) de las especies encima de la superficie de los cristalitas de metal. Para el sistema Rh/ TiO_2 este modelo ha es confirmado directamente por la observación de sobrecapas amorfas sobre las partículas de Rh visto en los bordes usando microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las propiedades catalíticas como fisicoquímicas de catalizadores Pt/Ni para la hidrogenación del crotonaldehído se investigaron^[118]. Los sitios para la hidrogenación del doble enlace etilénico $\text{C}=\text{C}$ y del doble enlace carbonílico $\text{C}=\text{O}$ se identificaron. Así la velocidad de hidrogenación del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ es sensible a la naturaleza de los metales del grupo VIII, pero insensible a su medio ambiente la velocidad de hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ incrementa en paralelo a la presencia de platino junto a un átomo de metal cargado. La carga positiva se localiza en los átomos de níquel en catalizadores bimetálicos y en cationes Ti^{*x} en cluster de subóxido de titania decorando las partículas del metal para catalizadores soportados en TiO_2 .

La influencia del pretratamiento térmico sobre catalizadores Pt/ TiO_2 ^[95], es estudiada en la reacción de hidrogenación del crotonaldehído en fase gas a temperatura de reducción de 473, 673 y 773 K. Un cambio en la actividad y selectividad se observaron durante pulsos, estos son diferentes, en el primer pulso y en los siguientes pulsos, mostrando la presencia de un amplio envenenamiento de sitios. Los sitios con fuerte interacción metal-soporte, inducidos por una alta temperatura de reducción, se han encontrado que son muy sensitivos al envenenamiento.

De acuerdo con el análisis de resultados reportados de la información recabada podemos plantear los siguientes objetivos: Estudiar el efecto de la adición de metales como (Sn, Al, Ge y Pb) para modificar las propiedades catalíticas del Pt/Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal, estudiar el efecto de la adición del Sn en catalizadores Pt/SiO₂ en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal, estudiar el efecto del cambio del soporte y de la relación Sn/Pt en catalizadores bimetalicos Pt-Sn en la reacción selectiva del 2-butenal. En este estudio se hace énfasis a los aspectos de la selectividad de los catalizadores de platino promovido por el estaño sobre diferentes soportes.

La hidrogenación del crotonaldehído fue estudiada sobre dos series de catalizadores de Pt-Sn en diferentes soportes óxidos, en la primer serie se prepararon catalizadores de Pt-Sn en una relación molar Sn/Pt de 1, para la segunda serie los catalizadores conservaron una relación molar Sn/Pt de 3 en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal **Esquema 1D**.



Esquema.1C Hidrogenación del 2-butenal con catalizadores bimetalicos soportados de Pt.

BI. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Rh.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación de sílice como soporte por medio de soluciones conteniendo los precursores de Rh, el acetilacetonato de Rh en benceno y el tricloruro de Rh en agua ^[43].

La solución metálica y el soporte se pusieron en contacto manteniéndolos en agitación durante 3 h, después el solvente se evaporó en un equipo a vacío. Seguido el sólido se secó en una estufa a temperatura de 383 K por 12 h y entonces se redujo en flujo de hidrógeno por 4 h a diferentes temperaturas. Los catalizadores se nombran como "An" y "Cn" (donde A son los catalizadores preparados con acetilacetonato de Rh y C los catalizadores preparados con tricloruro de rodio) como se observa en la **Tabla 1B**.

Algunos catalizadores se trataron bajo flujo de hidrógeno saturado con vapor de agua (95 + 5 en % en volumen), a temperatura alta (≥ 1073 K), con la finalidad de inducir a la sinterización a la fase metálica, nombrando a estos catalizadores como "Ana" y "Cna". Este tratamiento se llevó a cabo sobre catalizadores ya reducidos a las condiciones reportadas en la **Tabla 1B**.

Antes de la caracterización, los catalizadores se redujeron bajo flujo de hidrógeno a 673 K por 1 h. El contenido final del metal en los catalizadores se determinó por absorción atómica.

BI.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FASE METÁLICA.

Los catalizadores metálicos se caracterizan por quimisorción de monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno y por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La quimisorción de monóxido de carbono y la titulación H_2-O_2 se llevó a cabo en un equipo gravimétrico convencional donde se consigue un vacío dinámico. Las muestras (300 mg) se reactivaron en un flujo de gas hidrógeno por 1 h a 673 K, seguida de una desgasificación a la misma temperatura. La quimisorción de monóxido de carbono se determinó por la introducción al sistema gravimétrico de monóxido de carbono a 343 K y presión de 13.2 kPa. El monóxido

Tabla 1B. Caracterización de los catalizadores Rh/SiO₂.

Cat.	%Rh	Tratam. # Térmico		Temp. K	% de Dispersión molar			
		H ₂ % ^a	H ₂ O % ^a		CO _{ads}	H ₂ -O ₂	TEM	H ₂ irr ^b
A1	4,4	100	-	773	21	21	19	-
A2	0,3	100	-	673	76	79	78	-
A3 ⁺	4,4	100	-	773	31	-	-	-
A1a	4,4	95	5	1273	8	8	-	-
A2a	0,3	95	5	1073	66	67	-	-
C8	5,0	100	-	873	26	-	-	27
C6	1,5	100	-	1073	27	-	-	-
C2	1,63	100	-	873	51	-	54	-
C9 [*]	1,5	100	-	1073	63	-	-	-
C5	1,5	100	-	873	68	-	66	-
C9	1,5	100	-	673	78	-	-	-
C4	1,5	100	-	673	95	-	-	-
C6a	1,5	95	5	1073	16	-	-	-
C2a	1,63	95	5	1073	18	-	-	-
C5a	1,5	95	5	1073	20	-	-	-
C8a	5,0	95	5	1073	20	-	-	-
C9a	1,5	95	5	1073	48	-	-	44

tratamiento; +catalizador calcinado antes de la reducción; ^a % peso; ^b irreversible

* catalizador dos veces reducido con hidrógeno a diferentes condiciones.

CII. EFECTO DE LA ADICIÓN DE Sn, Al, Ge Y Pb AL Pt/Al₂O₃ EN LA HIDROGENACIÓN DEL 2-BUTENAL.

Tabla 1C. Actividades, Selectividades y Energía de Activación obtenidas en catalizadores bimetalicos de Pt soportados en Al₂O₃, en la reacción de hidrogenación de la 2-butenal a Treac.= 80 °C.

Cat.	%M ^a peso	M/Pt ^b molar	%H/Pt peso	E act kJ/mol	TOF Mol/sit act h	% Selectividad (60 min)			
						HC	Butil- CHO	Butil- CH ₂ OH	Crotil- CH ₂ OH
Pt-Sn	0,35	0,21	64	19,43	560	1,2	70,5	13,1	15,1
Pt-Al	0,29	0,25	69	13,05	376	2,7	78,1	5,3	13,9
Pt-Ge	0,31	0,21	67	10,45	301	2,9	76,7	5,5	14,9
Pt-Pb	0,29	0,22	65	9,30	268	2,5	78,9	4,5	14,1
Pt	-----	-----	85	43,00	11	-----	92,7	1,9	4,7

^a M corresponde a Sn, Al, Ge y Pb; ^b Pt tiene una masa de 1.4% en peso.

CII.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados muestran que la actividad y selectividad del catalizador Pt en la hidrogenación del 2-butenal se puede modificar por la adición de un metal no noble (Sn, Al, Ge o Pb) **Tabla 1C**. En acuerdo con otros autores ^[99,119] se encuentra que la actividad se ve incrementada por átomos difícilmente reducibles como son estos metales o por el cambio de las propiedades del soporte óxido. Ambas acciones no solamente incrementan la actividad (TOF) en comparación al catalizador estándar de platino sino también incrementa la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo.

En la reacción de hidrogenación del 2-butenal que se muestra en **Esquema 1C**, se puede apreciar la formación de butiraldehído (Butil-CHO), alcohol crotilico (Crotil-OH), y n-butanol (Butil-OH).

La hidrogenación del 2-butenal en los catalizadores bimetálicos presentó el siguiente orden $\text{Pt-Sn} > \text{Pt-Al} > \text{Pt-Ge} > \text{Pt-Pb} > \text{Pt}$. La actividad por sitio que presentaron los bimetálicos con respecto al platino es de 24 mayor con el catalizador bimetálico de Pt-Pb menos activo y de 50 veces con el catalizador Pt-Sn (más activo).

Se encontraron dos tipos diferentes de sitios, aquellos que hidrogenan el doble enlace carbonilo $\text{C}=\text{C}$ como son los sitios formados por el platino como metal puro, así como los sitios que favorecen la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ en los catalizadores Pt-M los cuales contienen una ligera carga positiva favorecida por el metal no noble. En estos catalizadores el platino se escogió para estar en un estado de valencia cero bajo condiciones de reacción.

En estos catalizadores bimetálicos se incrementa la hidrogenación del grupo funcional $\text{C}=\text{O}$, obteniéndose un aumento en la producción del alcohol crotilico. La selectividad hacia la formación de alcohol crotilico pasa de un valor de 4.7% para el catalizador Pt a 15.1% para el bimetálico Pt-Sn.

No se observa un efecto importante en el patrón de Selectividad entre los bimetálicos Pt-Pb, Pt-Ge, Pt-Al y Pt-Sn. No obstante el catalizador de Pt-Sn presenta una mayor tendencia a hidrogenar ambas funciones $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ (formación de n-butanol).

En el catalizador de platino la hidrogenación del doble enlace etilénico $\text{C}=\text{C}$ se ve favorecida, obteniéndose principalmente butiraldehído (92,7%), la producción de alcohol crotilico es de 4,7% (hidrogenación preferencial del grupo carbonilo), mientras la hidrogenación de ambas funciones $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ corresponde a la formación del n-butanol de 1.9%.

El patrón de selectividad que presenta el catalizador monometálico de platino se ve alterado con la adición de Pb, Ge, Al y Sn al $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ [120].

Acerca de la energía de activación, quien requiere mayor energía es el catalizador monometálico puro de platino, así el orden del aumento en la energía de activación tiene el siguiente orden $\text{Pt} > \text{Pt-Sn} > \text{Pt-Al} > \text{Pt-Ge} > \text{Pt-Pb}$.

reducción de estos catalizadores en el rango de temperatura de 473-773 K induce a una interacción fuerte metal soporte, como una evidencia para el cambio en las propiedades catalíticas de estos metales utilizados para la hidrogenación de etileno, benceno y estireno, la dehidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de butano. Tratamientos bajo corrientes parciales de O_2 restauran las propiedades más comunes de estos metales.

Pande y Bell ^[52] estudiaron la influencia de la composición del soporte sobre catalizadores de Rh en la reducción del óxido nitroso. La composición del soporte tiene fuerte influencia en la actividad catalítica, pero no de la selectividad del Rh en la reducción de NO por CO e H_2 . Una alta actividad a baja temperatura se observa cuando se usa TiO_2 como soporte. Los parámetros que afectan al catalizador de Rh/ TiO_2 son diferentes a los catalizadores de Rh/ SiO_2 , Rh/ Al_2O_3 , Rh/MgO y Rh/ La_2O_3 . La actividad tan alta del Rh/ TiO_2 se atribuye a la presencia de los centros catalíticamente activos sobre el soporte así como también sobre los cristalitas de Rh sobre la superficie del soporte. Esto propone que la activación del soporte se debió a la reducción parcial de éste. La activación del TiO_2 se sugiere que ocurre por el "spillover" de los átomos de hidrógeno desde las partículas de Rh sobre el soporte y subsecuente reducción de la superficie del mismo.

Iizuka y col. ^[53] estudiaron la formación de hidrocarburos a partir de la hidrogenación de CO y CO_2 sobre catalizadores de Rh soportados sobre ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y MgO, encontrando que los catalizadores más activos para este tipo de reacciones fueron los de Rh/ ZrO_2 . El orden de reactividad del Rh sobre el soporte fue el siguiente $ZrO_2 > Al_2O_3 \geq SiO_2 \gg MgO$ para la formación de metano en la reacción de hidrogenación de $CO + H_2$ a 373 K. La actividad para la reacción estudiada sobre catalizadores Rh/ ZrO_2 oxidados fueron de 2 -10 veces más alta que aquéllos que fueron reducidos con H_2 . Observándose que la actividad catalítica es muy sensitiva al soporte. En principio este cambio en la actividad puede ocurrir no solamente por la formación de pequeños cristalitas metálicos los cuales pueden poseer diferentes propiedades electrónicas como geométricas a lo largo del metal sino también a la interacción metal-soporte el que puede dar como resultado en la transferencia de electrones entre el metal y el soporte.

Agnol y col. ^[54] estudiaron el efecto del soporte sobre catalizadores de Rh sobre ZrO_2 y Al_2O_3 , en la reacción de hidrogenación del CO en producción de etanol la activación de los catalizadores se llevó a cabo sobre flujo de hidrógeno a diferentes temperaturas (523, 673 y 873 K). Cuando la temperatura de reducción se eleva no se observa diferencia significativa en las muestras de catalizadores de Rh/Al_2O_3 , sin embargo en el caso de los de Rh/ZrO_2 un marcado efecto se evidencia. Los cambios en los experimentos se han asociado a una modificación de la interfase metal-soporte afectando la actividad y selectividad debido a la temperatura de reducción. Este efecto de fuerte interacción metal-soporte (SMIS) se ha estudiado sobre la titania y otros óxidos metálicos reducibles, que son utilizados como soportes. Los resultados reportados para las dos series de catalizadores de Rh en la hidrogenación del CO, para los catalizadores de Rh/Al_2O_3 la mayor producción es hacia el etanol e hidrocarburos, mientras que para los de Rh/ZrO_2 la reacción es favorecida hacia el etanol. Esta diferencia en la selectividad hacia los productos puede ser explicada en base a la acidez que tiene la superficie de la ZrO_2 con el metal, debido a la naturaleza de la interacción afectada por la temperatura de reducción.

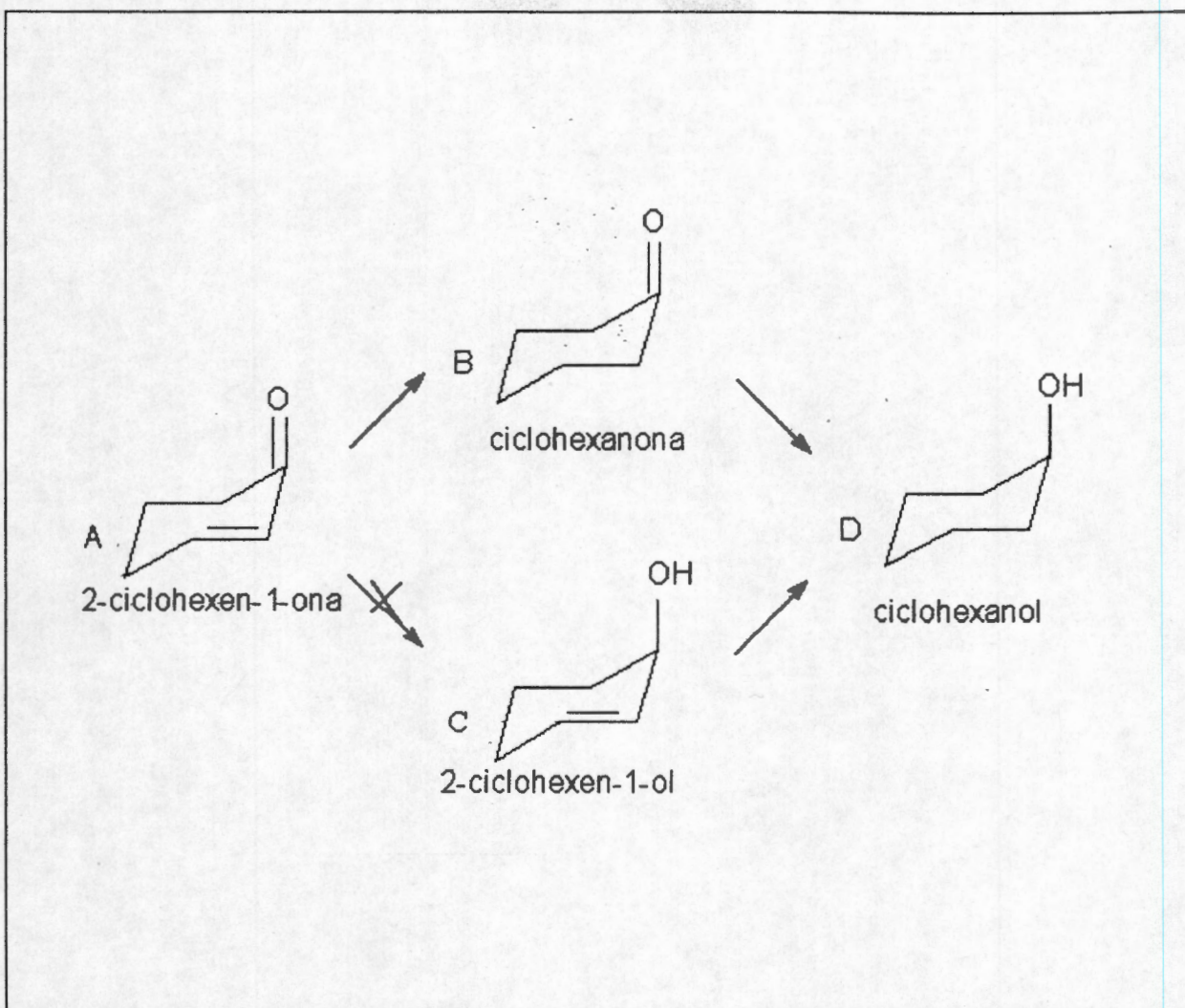
Niwa y Lunsford ^[55] hicieron estudios de catalizadores de Rh soportados en la reacción de hidrogenación de CO con H_2O para producir CH_4 , H_2 y CO_2 . La formación de metano ocurre cuando el gas de agua entra a la reacción seguida de la hidrogenación de la superficie del carbono. El cambio de velocidad del gas de agua en la reacción es proporcional a la habilidad del Rh soportado para formar la superficie del carbono el cual varía con el cambio del soporte. La disociación del CO puede ser en turno relacionado a la concentración de defectos en la superficie sobre los cristalitas metálicos. Por contraste sobre Ru soportado la reacción envuelve solamente moléculas de CO, así la reacción de disociación no es importante y el efecto del soporte es menor de un factor. Como una materia extensiva la conversión del CO y el H_2O a CH_4 y CO_2 pueden ser atribuidas al Rh soportado.

La actividad por sitio de esta reacción es función del tipo de soporte obteniéndose como resultado en la actividad la secuencia siguiente: $Rh/Al_2O_3 >$

Rh/Y-zeolita > Rh/SiO₂ > Rh/NaY-zeolita. Esta secuencia esta relacionada con la actividad del Rh soportado en la formación de carbón superficial.

Del Ángel y col. ^[56] estudiaron el soporte sobre las propiedades catalíticas de Rh soportado sobre Al₂O₃ y SiO₂, encontrando que en las reacciones de hidrogenólisis del metil-ciclopentano a temperaturas menores de 503 K la selectividad hacia el producto n-hexano es mayor en los catalizadores de Rh/Al₂O₃ bien dispersos que en catalizadores de Rh/SiO₂ con la misma dispersión. Esto es explicado por el efecto de la fuerte interacción metal-soporte que existe entre las pequeñas partículas de metal depositadas sobre la superficie del soporte, además de asociarlo con el tipo de estructura cristalina de los mismos catalizadores. La variación de la actividad especifica se atribuye como una función del tamaño de partícula que cualitativamente se correlaciona con los cambios del número de coordinación, por la suposición que la estructura de las partículas metálicas es modificada por el soporte.

En el siguiente capítulo se presenta el estudio del efecto del precursor metálico (acetilacetonato de Rh y tricloruro de Rh), del tratamiento de reducción (con hidrógeno y vapor de agua a temperatura \geq a 1073 K) y del soporte (MgO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, C y SiO₂-Al₂O₃ en la actividad y selectividad en reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona (**Esquema 1B**) sobre catalizadores de Rh/SiO₂.



Esquema 1B. Hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona en catalizadores soportados de rodio.

Los resultados se pueden relacionar por el cambio químico del platino por presencia del estaño, donde puede haber formación de una aleación o cluster, de igual manera sucede para los metales de plomo, germanio y aluminio **Tabla 1C**. Estos catalizadores Pt-Sn tienen una estabilidad y selectividad más alta sobre las reacciones de reformación debido a la inhibición de la formación de coque en las reacciones ^[121]. Los efectos del segundo metal son muy específicos y dependen de la naturaleza del metal, de la relación M/Pt, las técnicas de preparación, reacción y condiciones de reacción.

Algunos modelos estructurales han sido postulados para explicar el comportamiento de los catalizadores de Pt soportados. La formación de conjuntos de Pt de alta actividad y bimetálicos Pt-Sn de baja actividad se han propuesto por Burch ^[122], quien sugiere la existencia de una interacción entre pequeñas partículas de platino con los iones de Sn ^(+x) atrapados sobre la superficie de la alúmina.

Adkin y Davis ^[123] propusieron que el estaño está presente como una película fina fuertemente interactuando con la alúmina formando una envoltura de aluminato de estaño sobre la cual el platino metálico es soportado como lo sugiere también Sánchez ^[124].

Como se menciona previamente para la mayor parte de las formulaciones bimetálicas la actividad es incrementada a baja relación M/Pt (0,21-0,25). Tal comportamiento fue también reportado por Galvagno y col ^[125] para la hidrogenación del nitrobenzono sobre catalizadores Pt-Sn/nylon, sugirieron que las especies de estaño activan el enlace N-O el que comienza a ser más reactivo al ataque por el hidrógeno quimisorbido.

Este efecto promotor es similar al de las especies electrofílicas sobre el enlace carbonilo C=O en la reacción de hidrogenación selectiva de los compuestos α,β insaturados. Tuley y Adams ^[126] revelaron la influencia positiva del Fe ⁺² y de Zr ⁺² sobre el platino. Un efecto positivo semejante sobre la aleación del estaño con el rodio fue reportado para la hidrogenación del geranial a geraniol ^[127].

Algunos estudios ^[128-130] evidencian que catalizadores de Pt-Sn/A₂O₃ obtenidos por estos procedimientos contienen especies separadas de Pt-Sn con

estaño en varios niveles de reducción así como agregados bimetalicos Pt-Sn con diferente composición. Lo mismo sucede para las muestras Pt-Ge/Al₂O₃ ^[131]. El llamado método de "reacción de superficie controlada" utilizado aquí lleva a la formación de verdaderos agregados metálicos de composición homogénea entre platino y el plomo, estaño, germanio y aluminio.

Estudios de los estados electrónicos de ambos metales de estos catalizadores llevados a cabo por estos autores concluyeron que una "transferencia electrónica" ocurre desde el Sn ^[132], Pb ^[133], o Ge ^[134] hacia el platino.

En acuerdo con estos autores ^[100,101,119] se puede decir que en nuestros catalizadores el aumento de la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo está asociado con la presencia de polaridad en la superficie del metal. Esta polaridad puede ser originada por dos diferentes efectos:

a) Por la adición de otro metal al platino que puede causar un cambio en el estado de oxidación inducido por suaves cargas en el comportamiento electrónico alrededor de los átomos individuales del metal, la transferencia de carga puede ocurrir cuando las electronegatividades de los dos metales en la aleación difieren substancialmente de uno a otro.

b) Los iones del metal o partículas del óxido metálico pueden decorar la superficie de los cristalitos del platino y actuar como sitios aceptores de pares de electrones relativamente fuertes^[135], para los pares de electrones libres en el oxígeno de el grupo carbonilo^[136].

CIII. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Sn/SiO₂ EN LA HIDROGENACIÓN DEL 2-BTENAL.

Tabla 2C. Actividades, selectividades, energías de activación y constantes de desactivación obtenidas en catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en SiO₂, en la reacción de hidrogenación del 2-butenal a Treac. = 80°C.

Cat	Pt ^a %	Sn ^a %	H/M ^b %	E act kJ/mol	TOF Mol/sit act s	Kd X10 ¹⁰	% Selectividad (60 min.)			
							HC	Butil- CHO	Butil- CH ₂ OH	Crotil- CH ₂ OH
S1 ^c	0	100	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
PS2	25	75	13.63	32.78	99.03	114.79	0.00	48.29	6.20	45.50
PS3	50	50	10.12	18.15	171.26	90.33	1.56	66.65	16.35	15.44
PS4	75	25	8.40	26.54	148.57	82.73	1.42	76.31	13.84	8.43
PS5	95	5	8.68	33.57	130.64	61.93	1.63	82.26	10.38	5.73
P6 ^d	100	0	23.96	33.18	28.26	70.74	1.62	79.92	10.29	8.17

^a porcentaje peso; accesibilidad metálica en porcentaje molar

^c corresponde a Sn, ^d corresponde a Pt y PS = Pt-Sn

CIII.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En los resultados de la **Tabla 2C**, se muestra que la actividad y selectividad del catalizador de platino en la hidrogenación del 2-butenal se ve modificada por la adición de un metal no noble como es el estaño.

De referencias ^(100,109) se ha encontrado que la actividad se ve incrementada por la presencia del átomo de estaño. La adición de 5% en mol de estaño produce un incremento en la actividad de un factor 4.5 **Fig. 1C**, pasando por un máximo cuando la relación molar Sn/Pt es de 1. El catalizador de Sn/SiO₂ es inactivo en la reacción de hidrogenación del 2-butenal.

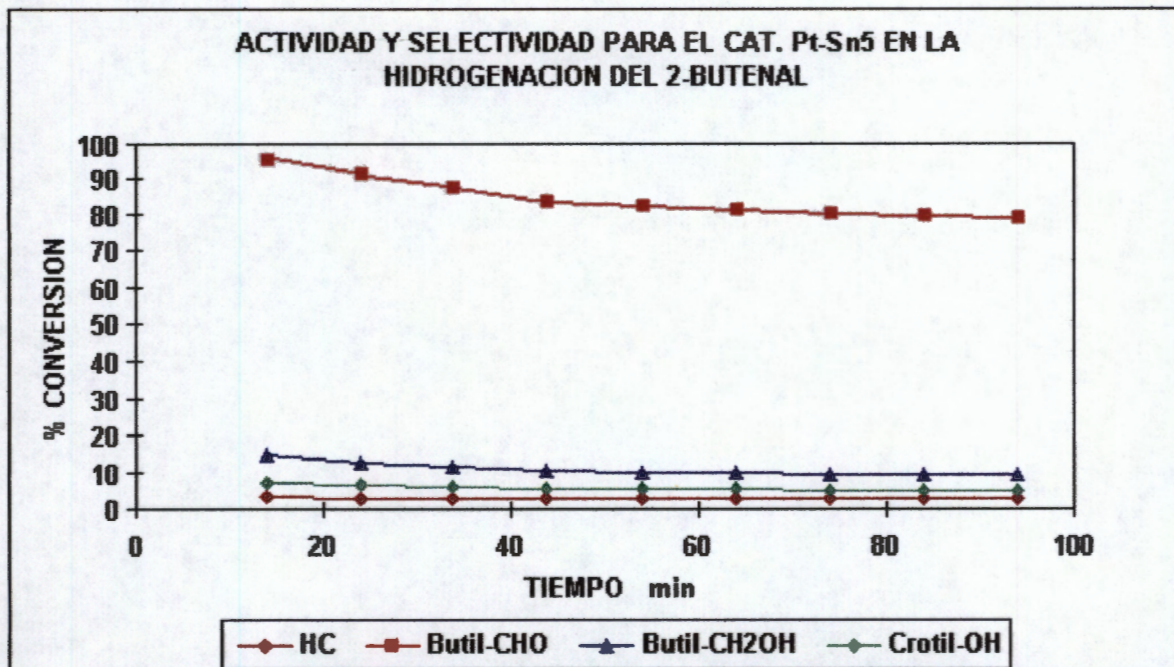


Fig. 1C Reacción de hidrogenación del 2-butenal. Catalizador Pt-Sn/SiO₂.

Con respecto a los resultados reportados de energía de activación en la **Tabla 2C** se puede apreciar que el catalizador que está en relación molar Sn/Pt de 1 tiene la menor energía de activación (18.15 kJ/mol), lo que es comprobado con el valor más grande en actividad por sitio (171.26 mol/sit act s).

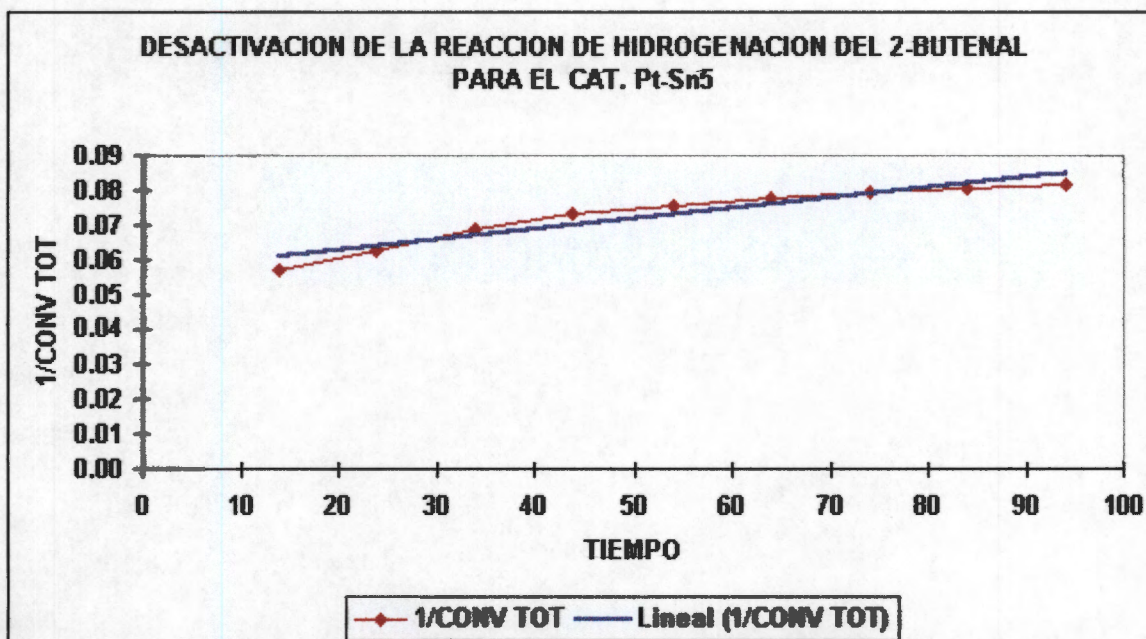


Fig. 2C Reacción de hidrogenación del 2-butenal. Catalizador Pt-Sn/SiO₂5.

En esta serie de catalizadores Pt-Sn los resultados muestran que la presencia del estaño favorece la actividad en un máximo cuando la relación Sn/Pt es de 1. La selectividad hacia la formación del butiraldehído, el cual se produce en mayor proporción en platino, se ve disminuida con el aumento progresivo del estaño.

A contenidos de Sn del 75% mol, se ve incrementada la formación del alcohol insaturado (alcohol crotilico) **Fig. 3C**. Se ha reportado^[137], que cuando la relación Sn/Pt es de 1 se está en presencia de una aleación la cual es inactiva para ciertas reacciones. Sin embargo esto no corresponde a la mayor actividad mostrada por este catalizador en esta reacción de hidrogenación del 2-butenal. Algunos autores han reportado que el incremento de la actividad y selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo está relacionado con la presencia de polaridad en la superficie del metal ^[137]

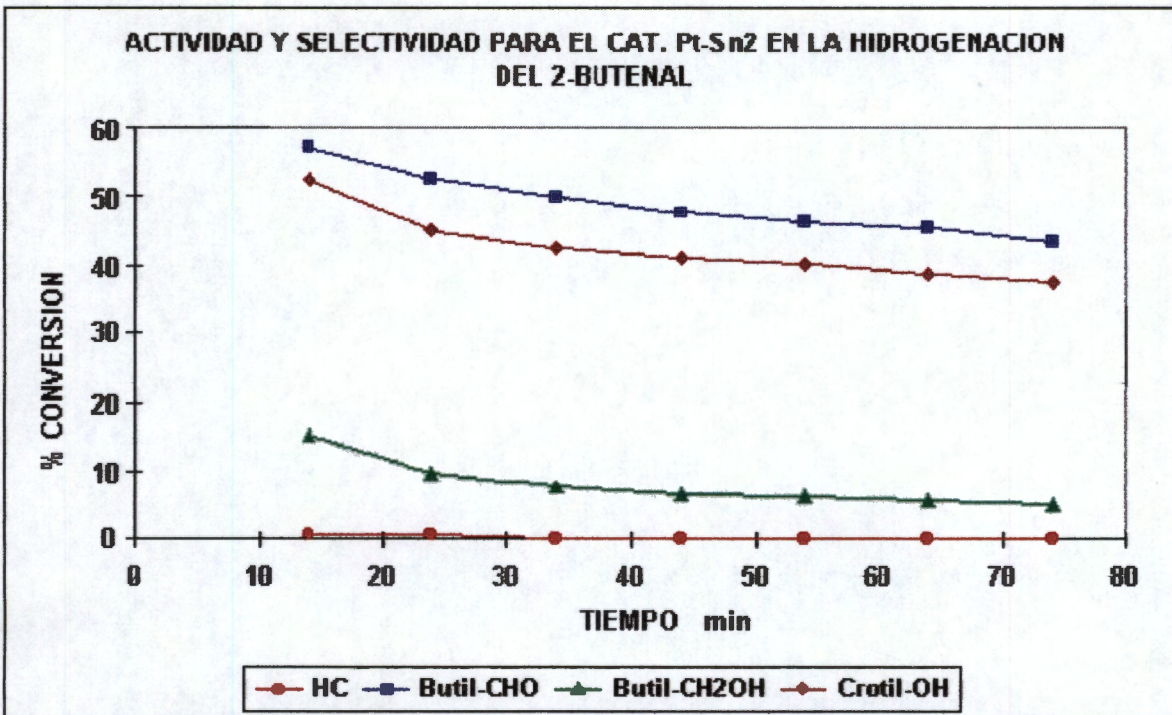


Fig. 3C Reacción de hidrogenación del 2-butenal. Catalizador Pt-Sn/SiO₂.

La adición del estaño al platino puede causar modificación en el estado de oxidación por cambios en la densidad electrónica alrededor de los átomos de metal. Es posible también que los iones metálicos de Sn⁺⁴ se encuentren decorando la superficie de los cristallitos de platino y actuando como sitios aceptores de electrones relativamente fuertes para los pares de electrones libres del oxígeno del grupo carbonilo [136]. El aumento en la actividad de la hidrogenación del 2-butenal puede deberse a un ligero aumento de la carga positiva en la aleación producida por el estaño como se observa en aleaciones Pt-Ni en estudios por XANES [102,136]. Es posible también especular que la carga positiva del estaño en la partícula pueda aumentar la interacción del grupo carbonilo con la superficie catalítica, esta es mayor conforme aumenta el estaño en el catalizador. El aumento en la interacción puede intensificar la polarización del enlace carbonilo y mejorar la velocidad de hidrogenación de este grupo funcional.

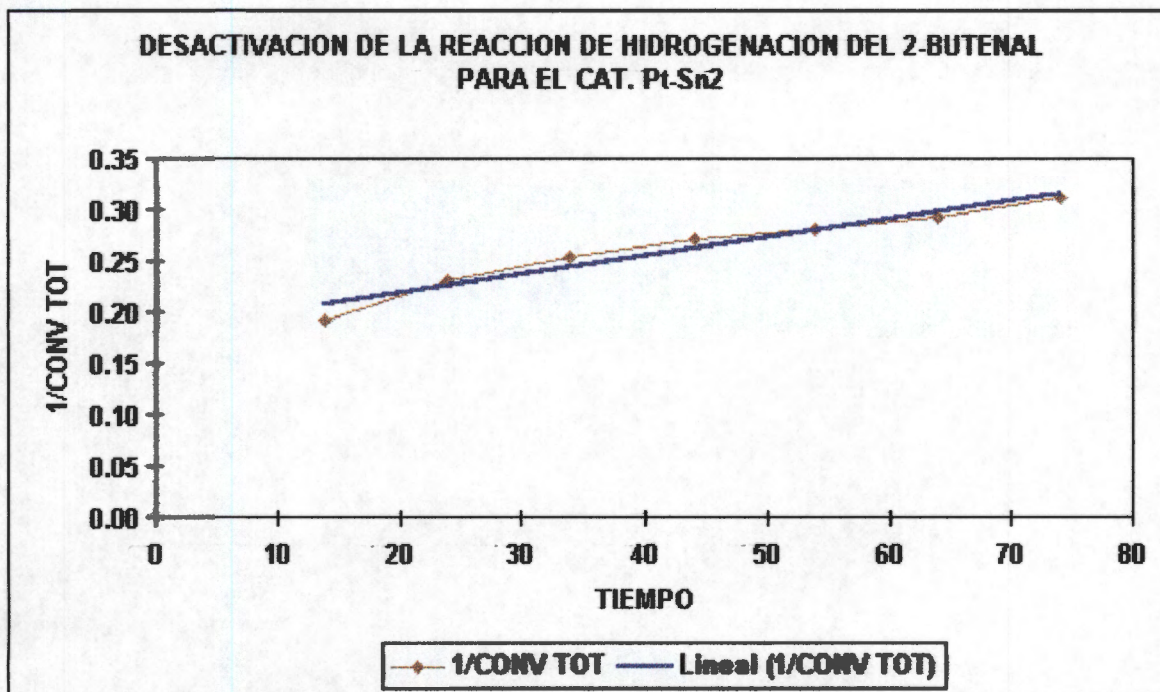


Fig. 4C Reacción de hidrogenación del 2-butenal. Catalizador Pt-Sn/SiO₂.

En la **Tabla 2C** se reportan las constantes de desactivación (K_d). Se observa que el catalizador más estable es el Pt/SiO₂. El valor de K_d aumenta conforme aumenta el contenido de estaño, siendo el catalizador a menor relación Sn/Pt (Catalizador Pt-Sn5) el que desactiva más **Fig. 2C**. De la **Fig. 3C** se observa que la disminución de actividad para el catalizador Pt-Sn2 donde se observa que al tiempo de 60 min es cuando se presenta la mejor estabilidad, teniéndose a este tiempo una Selectividad hacia el alcohol crofílico de 45.50 en porciento molar. Esta disminución en la actividad y modificación de la selectividad es provocada probablemente por el depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador.

CIV. EFECTO DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 2-BUTENAL SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Sn.

CIV.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 3C. Actividades, Selectividades y Energía de Activación obtenidas en catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en M_yO_x , en la reacción de hidrogenación de la 2-butenal a $T_{\text{reac.}} = 353 \text{ K}$.

Cat Pt-Sn	%Pt ^b	%Sn ^b	H/Pt	Sn/Pt	Eact KJ/mol	TOF mol/sitio ^a	% Selectividad		
							Butil- CHO	Butil- CH ₂ OH	Crotil- CH ₂ OH
TiO ₂	2.44	1.48	17	1	26.6	57.0	78.29	5.91	15.80
Al ₂ O ₃	2.44	1.48	6	1	35.4	111.0	75,93	15.42	8.64
ZrO ₂	2.44	1.48	16	1	42.8	114.0	74,01	7.32	18.65
MgO	2.44	1.48	8	1	39.9	98.0	44,40	19.71	35.88
TiO ₂	1.22	2.22	11	3	54.3	6.0	16.30	25.39	58.31
Al ₂ O ₃	1.22	2.22	12	3	21.1	7.0	79.88	11.33	8.70
ZrO ₂	1.22	2.22	49	3	18.0	2.0	64.42	23.38	12.20
MgO	1.22	2.22	7	3	35.5	4.0	79.10	13.00	7.90

^a unidades del TOF [moles/sitio·h]; ^b % en peso.

De los resultados de en la **Tabla 3C**, se puede observar el efecto que tienen los soportes sobre la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación selectiva del 2-butenal. Es de gran importancia tomar en cuenta la relación en que se encuentran entre los dos metales. En los catalizadores Pt-Sn donde la relación molar Sn/Pt es de 1, el producto principal al soportar Pt-Sn en MgO es el alcohol croílico se favorece en MgO teniendo una selectividad de 35,88%. En este mismo grupo el

catalizador que menor selectividad presentó hacia el alcohol crofílico fue el soportado en Al_2O_3 , con 8,64% .

Mientras que en los catalizadores que tienen la relación Sn/Pt de 3 el soporte que mayor Selectividad tiene hacia el alcohol insaturado es el de TiO_2 con 58.31%. El de menor cambio de selectividad es para el óxido de Mg 7.9%.

En la **Fig. 4C** se presenta el espectro Mössbauer para los catalizadores de Pt-Sn soportados en MgO de relaciones de Sn/ Pt =1 y Sn/ Pt = 3. Se observa que en ambos catalizadores el platino y el estaño se encuentran reducidos, en la relación Sn/Pt de 1 la información que aparece es la de la aleación Pt-Sn, entonces un efecto del soporte hacia el platino es observado, favoreciendo la hidrogenación del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ obteniéndose el alcohol butílico y crofílico (19.71 y 35.88 respectivamente). Mientras que para la relación Sn/Pt de 3 el estaño esta en un estado oxidado como iones Sn^{+4} , sugiere que el estado oxidado del estaño no participa hacia la selectividad lo que hace suponer que la dilución por parte del estaño hacia las partículas del platino es elevada, disminuyendo la actividad y selectividad hacia el alcohol butílico y crofílico (13.0 y 7.9).

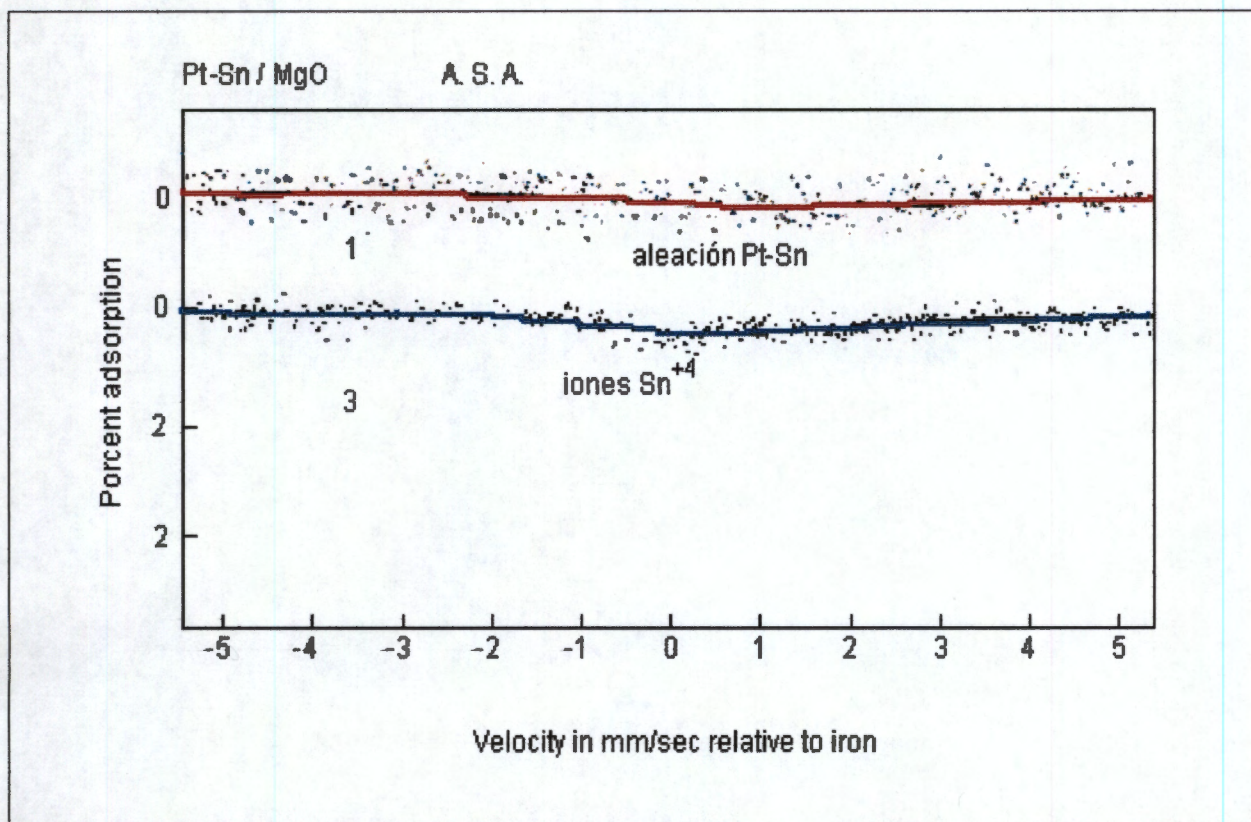


Fig. 4C. Espectro Mössbauer (Resonancia gamma nuclear) para el catalizador Pt-Sn soportado en MgO (Relación Sn/Pt = 1 y 3).

En la **Fig. 5C** se muestra el espectro de Mössbauer para los catalizadores soportados en ZrO_2 de relación Sn/Pt = 1 y Sn/Pt = 3.

El catalizador de relación Sn/Pt = 1 no presenta ningún pico por lo que se concluye que ambos metales el platino y el estaño están en forma reducida, encontrándose solamente la aleación Pt-Sn donde participa menos el soporte ZrO_2 , en comparación con el soporte de MgO, siendo la formación de alcohol butílico y crotilico de 7.2 y 18.65 respectivamente.

El catalizador de relación atómica Sn/Pt = 3 presenta un pico muy grande del estado oxidado del Sn^{+4} , semejante al soporten de MgO el estaño diluye demasiado al platino bajando su actividad y selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo pero formando mayor cantidad alcohol butílico y crotilico (23.4 y 12.2) que

en los catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en MgO. Lo que hace suponer que el soporte ZrO_2 participa de alguna forma más que el MgO.

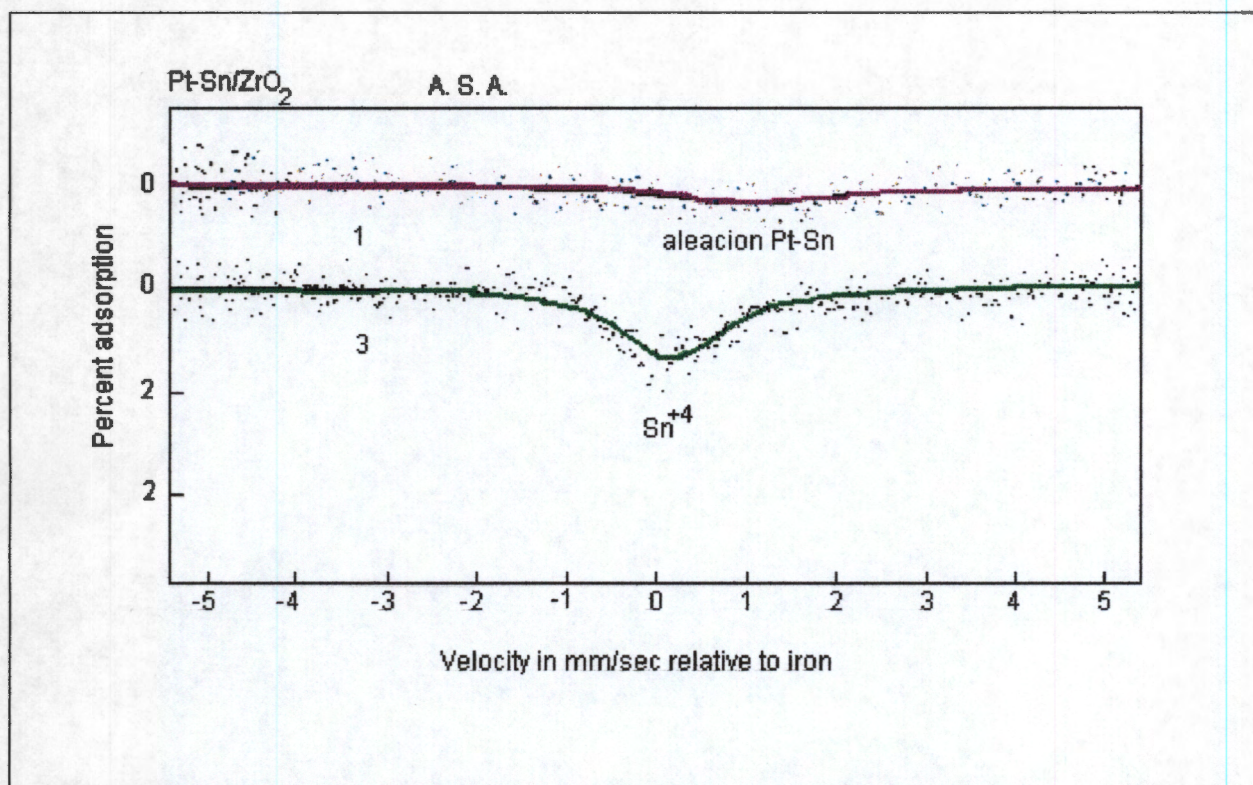


Fig. 5C. Espectro Mössbauer (Resonancia gamma nuclear) para el catalizador Pt-Sn soportado en ZrO_2 (Relación Sn/Pt = 1 y 3).

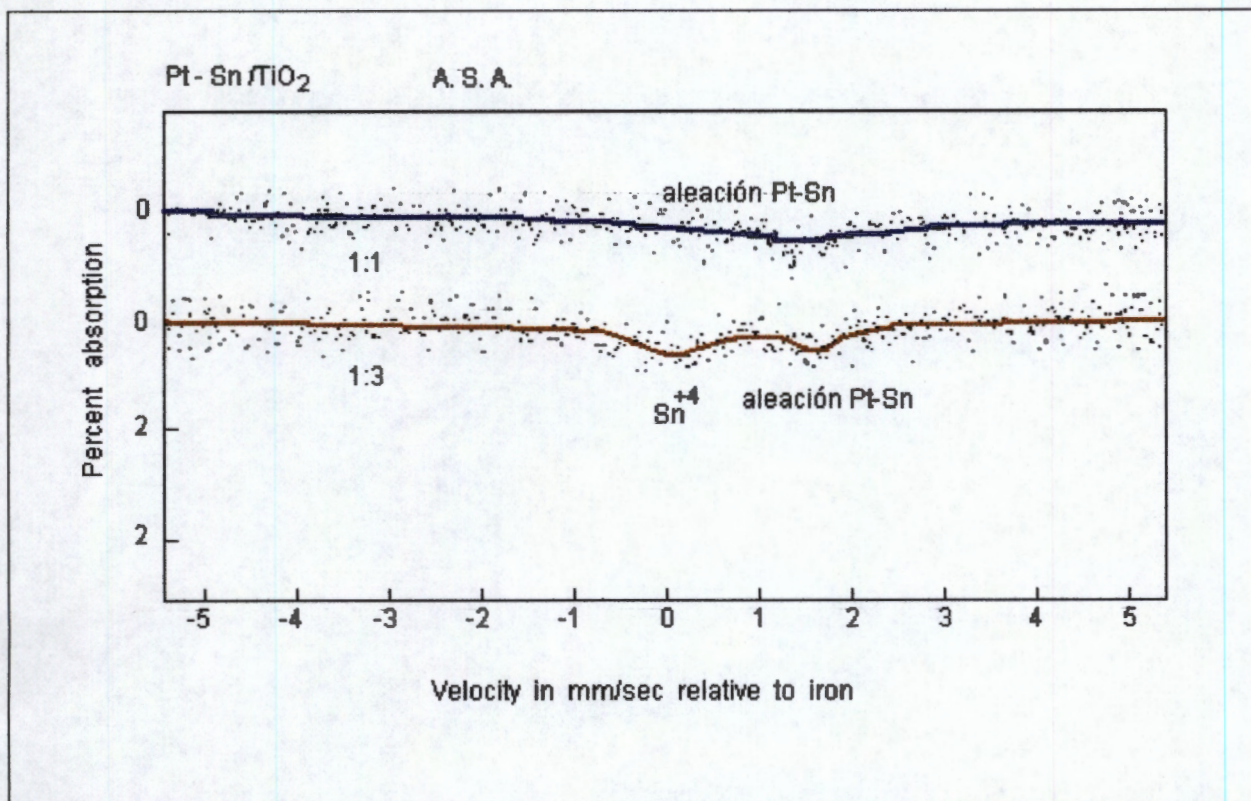


Fig. 6C. Espectro Mousbauer (Resonancia gamma nuclear) para el catalizador Pt-Sn soportado en TiO_2 (Relación Sn/Pt = 1 y 3).

En la **Fig. 6C** para la relación Sn/Pt de 1 se observa solamente la aleación Pt-Sn sobre la línea de información del espectro. La explicación que se puede dar a estos resultados sobre el efecto del soporte ^[1140,141], hacia el cluster Pt-Sn en la relación de 1 es la de efectos electrónicos inducidos por el soporte del tipo básico hacia los cluster de Pt-Sn, modificando la selectividad hacia la hidrogenación del enlace carbonilo C=O favoreciendo a la formación del alcohol insaturado. Nitta para el Co/sílica ^[111], Richard para el Pt/grafito ^[112] y Coloma para el Pt/C activado ^[113].

Mientras que en la relación Sn/Pt de 3 se puede ver que tanto la aleación Pt-Sn como la de iones Sn^{+4} están presentes. Esto se puede explicar por el efecto del soporte fácilmente reducible TiO_2 que también contribuye con su estado oxidativo Ti^{x+} y del Sn^{+4} que decoran a las partículas cristalinas de platino.

Para la relación Sn/Pt de 3 el soporte que mejor selectividad da hacia el alcohol crofílico es TiO_2 donde algunos autores explican las propiedades de este tipo de soporte favorece la interacción fuerte entre el metal y el soporte ya que este óxido puede promover carga a las partículas de catalizador dando una conversión 58.31% hacia el alcohol insaturado y una actividad por sitio (TOF) de 6 mol/sitio·h.

El incremento en la velocidad de hidrogenación del grupo $\text{C}=\text{O}$ incrementa en paralelo debido a la presencia de un metal cargado como es el Sn y la presencia del soporte de TiO_2 . La magnitud de la carga positiva de los átomos cercanos al platino y a la concentración de estos mismos conjuntos, pueden ser los factores muy importantes para el incremento de la velocidad de hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ [1118].

El efecto del soporte en las dos series sugiere que hidrógeno consumido decrece en los catalizadores con relación Sn/Pt de 1 y se incrementa en los catalizadores Sn/Pt de relación 3. Así, estos resultados pueden ser relacionados a un cambio químico del platino debido a la presencia del estaño por la formación de los cluster Pt-Sn o por la interacción entre los iones platino y estaño en la superficie de la titania [113].

Blackmon y col [115], estudiaron zeolitas como soporte para diferentes metales como platino, rodio y renio observando que existen efectos geométricos y electrónicos producidos por el soporte de zeolita para la obtención del alcohol insaturado.

Los resultados muestran que las propiedades catalíticas de un catalizador de Pt con respecto a la hidrogenación del doble enlace del crotonaldehído puede tener modificaciones significativas por la adición de átomos de metales no nobles o por el cambio de las propiedades del soporte óxido.. En acuerdo con los autores (Galvagno [100], Richard [112] y Goupil [101]) se demostró previamente que el aumento en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo es asociado con la presencia de la polaridad en la superficie del metal.

Esta polaridad puede ser originada por la adición de otro metal al platino que puede causar un cambio en el estado de oxidación inducido por suaves cargas en el

comportamiento electrónico alrededor de los átomos individuales del metal. La transferencia de carga puede ocurrir cuando las electronegatividades de los dos metales en la aleación difieren uno del otro.

Los iones del metal de estaño o partículas del óxido metálico del soporte pueden decorar la superficie de los cristalitas del platino y activar como sitios aceptores de pares de electrones relativamente fuertes y atraer a los pares de electrones libres del oxígeno del grupo carbonilo.

La alta polarización de estas moléculas dirigen principalmente hacia un proceso de adición 1,4; sin embargo las adiciones de hidrogenación 1,2 se observaron con dienos. Sin embargo en la formación de los alcoholes alílicos se encontró que fue responsable para la baja selectividad de la mono y dihidrogenación [141].

Algunos modelos estructurales han sido postulados para explicar el comportamiento de los catalizadores soportados de Pt-Sn. La formación de conjuntos de platino de alta actividad y los conjuntos bimetálicos Pt-Sn de baja actividad se han propuestos. Burch [122] sugirió la existencia de una interacción entre las pequeñas partículas de platino y los iones de estaño (II) atrapados en la superficie de la alúmina. Adkins y Davis [123] propusieron que el estaño está presente como una fina película interactuando fuertemente con la alúmina formando una "celda de aluminato de estaño" sobre la cual el platino metálico es soportado. También utilizando estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) algunos autores han sugerido la formación de aleaciones de Pt-Sn en catalizadores PtSn/Al₂O₃ con carga alta en el metal y cuando las cargas del metal son bajas el estaño puede ser estabilizado en un estado oxidativo sobre la superficie de alúmina en camino similar del modelo propuesto por Sánchez y col. [124].

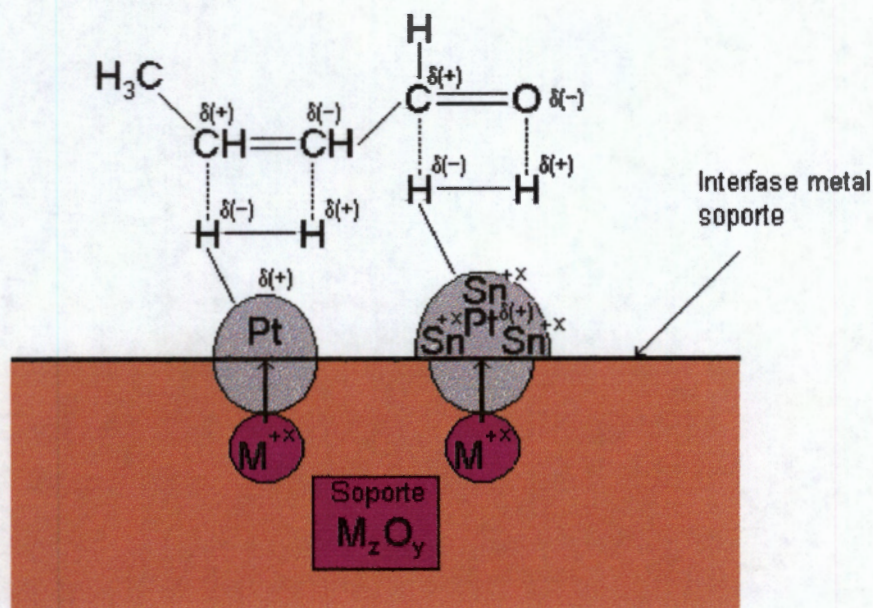


Fig. 7C. Comportamiento de los sitios activos en catalizadores bimetalicos de Pt-Sn y de la fuerte interacción metal-soporte ejercidos por estos centros activos.

Burch ^[142] propone dos diferentes tipos de sitios donde se lleva a cabo la hidrogenación selectivamente del 2- butenal **Fig. 7CE**, en los pequeños la habilidad de la hidrogenación se ve favorecida en los dobles enlaces C=C, mientras que las partículas de platino promovidas con estaño favorecen la hidrogenación del enlace carbonilo C=O.

Los catalizadores fueron preparados por impregnaciones sucesivas de soluciones acuosa de compuestos derivados del platino y del estaño ^[124]. El

contenido de platino fue constante y el del metal aleado también se mantuvo constante en la serie de catalizadores bimetálicos.

Esta serie de resultados muestran que la presencia del estaño favorece la actividad como lo indican en la literatura. Los resultados también pueden ser relacionados a un cambio químico del platino en presencia del estaño y de la mejor aleación o clusters que los otros metales, dando mejores resultados en los clusters por la interacción entre los iones de platino y estaño sobre la superficie de la alúmina. Estos catalizadores tienen una estabilidad y selectividad más alta sobre las reacciones de reformación debido a la inhibición de formación de coque en las reacciones.

Los efectos del segundo metal son muy específicos y dependen de la naturaleza del metal, de la relación M/Pt, las técnicas de preparación, reacción y condiciones de reacción.

Catalizadores por aleaciones y cluster metálicos manifiestan factores electrónicos en catálisis por el efecto de los metales. En los catalizadores bimetálicos el Sn participa en el llenado de la banda d del platino. Con la variación de la aleación de platino puede variar el llenado de la banda d y esto alterar la actividad catalítica (efecto ligando).

Sin embargo la reducción del estaño se propuso para promover a los átomos de platino por inducción y modificación electrónica ^[1402].

CONCLUSIONES.

- Se pudo observar un efecto del precursor; los catalizadores preparados con compuestos clorados de rodio son más activos que los preparados con acetilacetato de rodio.
- Cuando los catalizadores de rodio fueron tratados térmicamente a temperatura alta con hidrógeno y vapor de agua, se obtuvo un importante incremento en la actividad en la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona.
- Para que exista un aumento en la actividad en catalizadores preparados con $\text{Rh}(\text{Acaca})_3$ y $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se debe de llevar a cabo un tratamiento con gas de hidrógeno puro y variación de la temperatura de 673-873 K, seguido de hidrógeno y vapor de agua a 1073 K.
- La composición del soporte tiene gran influencia en la actividad catalítica pero no en la selectividad de la reacción de hidrogenación de la 2-ciclohexen-1-ona, concluyendo que la actividad catalítica es muy sensitiva al soporte.
- El efecto de los tratamientos térmicos en la reducción con hidrógeno más vapor de agua incrementan la actividad en los catalizadores Rh/SiO_2 , este incremento se puede decir que es debido a los efectos de interacción electrónica entre soporte y el metal de rodio asociada con el tipo de estructura cristalina formada por la acción del agua sobre la superficie del metal.
- El metal de rodio soportado sobre diferentes materiales (óxidos metálicos fácilmente reducibles), hidrogenan preferentemente el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ ^[92] de acuerdo con datos reportados de actividad en este estudio sobre diferentes soportes, para los de baja dispersión se tiene que disminuye la actividad en el siguiente orden: $\text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{C} > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Si-Al}$; mientras que para los de alta dispersión sigue: $\text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{Si-Al} > \text{C} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2$.
- En catalizadores bimetálicos de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la actividad se ve incrementa en la reacción hidrogenación selectiva del 2-butenal, por la adición de otro metal en el siguiente orden: Pb, Ge, Al y Sn.
- En catalizadores bimetálicos $\text{Pt-M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la Selectividad se ve incrementada hacia hidrogenación del grupo carbonilo teniendo mayor formación de alcoholes

butílico y crofílico por la presencia de otros metales. Así para el catalizador Pt-Sn/ Al₂O₃ la suma de la producción de alcoholes es la que se ve mejor favorecida en 28.2 % para esta serie de catalizadores.

- Para catalizadores bimetálicos Pt-Sn /SiO₂ se concluye que cuando la relación Sn/ Pt es de 3, se modifica la actividad y selectividad favoreciendo la formación del alcohol crofílico por la presencia del Sn, se puede sugerir que este cambio es debido al incremento de la polarización del 2-butenal adsorbido a través de la interacción electrónica entre el metal estaño y el platino incrementando significativamente la hidrogenación del grupo carbonilo C=O.
- Así la presencia del estaño diluyendo al platino soportados produce un efecto sinérgico debido a las interacciones donador-aceptor, son probablemente las responsabilizándoseles del mejoramiento en la velocidad de hidrogenación del grupo C=O.
- Los catalizadores bimetálicos de Pt-M/ Al₂O₃ muestran baja selectividad hacia los alcoholes insaturados, modificando esta selectividad cuando es cambiado el soporte cambiando actividad y selectividad debido a la contribución de la carga de un soporte fácilmente reducible hacia los sitios activos; efectos electrónicos.
- Para catalizadores bimetálicos Pt-Sn el efecto del soporte también da una clara variación en la actividad y selectividad hacia los alcoholes insaturados debido al estado oxidativo del metal estaño en estos catalizadores, además del efecto que causa la interacción metal-soporte que se desarrolla en la interfase de la aleación metálica y el soporte.
- La presencia del estaño causa un decremento en la actividad relacionado a un cambio químico del platino debido al cambio en la relación Sn/ Pt en la aleación Pt-Sn siendo el más favorable la relación de 3 donde se llegó a una Selectividad de 58.31% hacia el alcohol insaturado y una Selectividad global hacia los alcoholes butílico y crofílico de 83.70% cuando el soporte es el TiO₂.
- Así los objetivos planteados para los catalizadores monometálicos como es la modificación de las partículas por tratamientos térmicos con hidrógeno y vapor de agua (factores geométricos) y el estudio de la dilución del platino por el estaño y el cambio del soporte (factores electrónicos), fueron cumplidos.

REFERENCIAS.

1. Jenck J. and Germain J. E., **J. Catal.**, 65, 141(1980).
2. Coq B., Figueras F., Geneste P. And Moreau C. **J. Mol. Catal.**, 78, 211 (1993).
3. Bonnet Marc., Geneste P. and Rodríguez H., **J. Org. Chem.**, 45, 40 (1980).
4. Coq B., Kumbhar P.S., Moreau P., and Warawdekar M.G., **J. Mol. Catal.**, 85, 215 (1993).
5. Touroude R., **J. Catal.**, 65, 110 (1980).
6. Rylander P. N., "**Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis**", Academic Press New York., 72 (1979).
7. Vannice M. A., **J. Mol. Catal.**, 59, 165 (1990).
8. Waghray A., Wang J., Oukaci R., and Blackmond D. G., **J.Phys. Chem.**, 96, 5954 (1992).
9. Raab C.G., English M., Marinelli T.B.L.W., and Lercher J.A., **J. Mol. Catal.**, 75,71 (1992).
10. Rylander P. N., in "**Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals**" Academic Press 1967.
11. Galvagno S. Pietropàolo R. and Poltazewski Z., **J. Mol. Catal.**, 35, 365 (1986).
12. Marinelli T. B., and Ponc V., **J Catal.**, 156, 51 (1995).
13. Raab C.G, English M., Marinelli T. B., and Lercher J. A., **J. Molec. Catal**, 75, 71 (1992).
14. Hubaut R. Daage M., and Bonelle J. P., **Appl. Catal.**, 22, 231 (1986).
15. Nitta Y., Ueno K., and Imanaka T., **Appl. Catal.**, 56,9 (1989).
16. Richard D., Fouilloux P. and Gallezot P., in **Proc. 9th International Congress on Catalysis, Calgary**, 1988, Vol 3, p. 1074.
17. Sánchez J., Segovia N., A., Arteaga A., Arteaga G., and Choren E., **Appl Catal., A: General**, 101, 199 (1993).
18. Blackmond D. G., Oukaci R., Blanc B., and Gallezot P., **J. Catal.**, 131,

- 401(1991).
19. Englisch ., Jentys A., and Lercher J., **J. Catal.**, 166, 25 (1997).
 20. Vannice M. and Sen B., **J. Catal.**, 115, 65(1989).
 21. Delbecq F. and Sautet., **J. Catal.**, 152, 217(1995).
 22. Kamai S., Hattori T. and murakami Y., **J. Catal.**, 120, 370(1989).
 23. Mc.Cabe R. W., Usmen R. K., Ober K. and Gandhi H. S., **J. Catal.**, 151, 385(1995).
 24. Narita T., Miura H., Sugiyama K., Matsuda T. And González R. D., **J. Catal.**, 103, 492(1987).
 25. Yang C. and Goodwin J. G., **J. Catal.**, 78, 182(1982).
 26. Kip B. Duivenvoorden D. C. and Prins R., **J. Catal.**, 195, 26(1987).
 27. Baset J. M., Dalmai G.-Imelik, Primet M. and Mutin R., **J. Catal.**, 37, 22(1975)
 28. Balakrishnan K. and Schwank J., **J. Catal.**, 138, 491(1992).
 29. Rylander P., "**Hydrogenation Methods**" Academic Press., 8 (1985)
 30. Pak A., Konospaev S., Zakumbaeva G. and Sokolskii D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16, (4), 339(1981).
 31. Guisnet, M., Barrault, J., Bouchoule, C., Duprez, D., Pérot, G., Maurel, R. and Montassier C., (Ed.) **Studies in Surface and Catalysis**. Elsevier, Amsterdam. Vol. 59, 1990.
 32. Polanyi M., Horiuti J., *Trans. Faraday Soc.* 30,1164 (1934).
 33. Bond, G. C., and Wells, P. B., *Advan. Catal. Relat. Subj.* 15, 91 (1964);
 34. Schrage, K., and Burwell, Jr., R. L., *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4549 (1966).
 35. Smith, G. V., and Swoap, J. R., *J. Org. Chem.* 31, 3904 (1966).
 36. Bond, G. C., "**Catalysis by metals**", Academic Press, London and York, Chap., 11, p. 242 (1962).
 37. Bond, G. C. and Winterbottom, J. M. , *Trans. Faraday Soc.* 65, 2779 (1969)
 38. Weitkamp, A. W., **J. Catal.**, 6, 431 (1966).
 39. Bond, G. C., Webb, G., Wells, P.B., and Winterbottom, J. M., *J. Chem. Soc.* 3218 (1965).

40. 10.- Nishimura, E., Inoue, Y., and Yasumori, Y. **Bull. Chem. Soc. Jpn** 48, 803(1975).
41. Grand, J., Moyes, R. B., and Wells, P. B., **J. Catal.**, 51, 355 (1978).
42. Geneste, P., Bonnet, M., and Frouin, C. **J. Catal.** 64, 371 (1980).
43. Porcelent G., Grange P. and Jacobs P. A., (Ed.), **Preparation of Catalysts III**, Elseviere, Amsterdam, 123 (1983).
44. Segal, E., Madom, R.J., and Boudart, M., **J. Catal.** 52, 45 (1978).
45. Gonzo, E. E., and Boudart, M., **J. Catal.** 52, 462 (1978).
46. Hussey, A. S., Keulks, G. W., Nowack, G. P., and Baker, R. H., **J. Org. Chem.** 33, 610 (1968).
47. Hussey, A. S. and G. P., **J. Org. Chem.** 34(2), 439 (1969).
48. Synfelt J. H., **Catal Rev.**, 3, 175 (1969).
49. Solymorsi F., Tombácz I. and Kocsis M., **J. Catal.**, 75, 78 (1982).
50. Solymosi F. and Endöhelyi A., **J. Mol. Catal.**, 8, 471 (1980).
51. Mériaudeau P., Ellestad O. H., Defaux M and Naccache., **J. Catal.**, 75, 243 (1982).
52. Pande N. K. and Bell A. T., **J. Catal.**, 98, 7 (1986).
53. Iizuka T., Tanaka Y. and Tanabe K., **J. Catal.**, 76, 1 (1982).
54. Agnol C. D., Gervasini A., Morazzoni F., Pinna F., Strukul G. and Zanderighi L., **J. Catal.**, 96, 106 (1985).
55. Niwa M. and Lunsford J. H., **J. Catal.**, 75, 302 (1982).
56. Del Angel G., Coq B. Figueras F., Fuentes S. and Gomez R., **Nov. J. Chem.**, 7, 173 (1983).
57. Kamai S., Hattori T. and Murakami Y., **J. Catal.**, 120, 370(1989).
58. McCabe R., Usman R., Ober K. and Gandhi H., **J. Catal.**, 151, 385(1995).
59. Van Meerten R.Z.C., De Graaf T.F.M. and Coenen J.W.E., **J. Catal.**, 46, 1(1977).
60. Satterfield, C.N., " **Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis**", MIT Press, Cambridge, MA, 108(1970).
61. Koros R.M. and Nowak E.J., **Chem. Eng. Sci.**, 22, 470 (1967).

62. Madon, R.J. and Boudart, M., **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 21, 438 (1982).
63. Boudart M. and Cheng W.C., **J. Catal.**, 117, 33 (1989).
64. Boudart M. and Mc Conica C. M., **J. Catal.**, 117, 33 (1989).
65. Madon, R.J., O' Connell J. P. and Boudart M., **J. Aiche.**, 24,904 (1978).
66. Maurel R. and Teiller J., **J. Bull Soc. Chem.**, 4191 (1968) France.
67. Maurel R. and Teiller J., **J. Bull Soc. Chem.**, 4650 (1968) France.
68. Geneste P. and Lozano Y., **C. R. Acad. Sci. Ser. C** 280, 1137 (1975).
69. Bonnet M., Geneste P. and Rodriguez M., **J. Org. Chem.**, 45, 40 (1980).
70. Kieboon A.P.G. and Van Bekkum H., **J. Catal.**, 44, 342 (1973).
71. Caga Y.T., Shut E. and Winterbottom J.M., **J. Catal.**, 44, 342 (1973).
72. Narita T., Miura H. Sugiyama K., Matsuda T. and Richard G.D., **J. Catal.**, 103,492 (1987).
73. Coq B., Figueras F. and Tazi T., **Z. Phys. D** 12, 579 (1989).
74. Del Angel G., Coq B., Fuentes and Gomez R., **Nov. J. Chem.**, 7, 173 (1983).
75. Del Angel, G., Coq, B., Dutartre, R., and Figueras, F., **J. Catal.** 87, 27 (1984).
76. Baker, R. T. K., **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 19, 161 (1979).
77. Bond G. C., **Studies in Surf. Sci. Catal.**, 11, 1 (1977).
78. Praliaud, H., Martin, G. A., **J. Catal.**, 72, 394 (1989).
79. Juszcsyk, Z. and Karpinski, Z., **J. Catal.**, 37, 45 (1998).
80. Karpinski, Z., **Adv. Catal.**, 37, 45 (1990).
81. Romanowski, W. and Lambert, R., **Thin Solid Films**, 127, 139 (1985).
82. Sadi, F., Duprez, D., Rossignol, S. and Miloudi, **Catal. Lett.**, 44, 221 (1997)
83. Wong, C. and Mc Cabe, R. W., **J. Catal.** 119, 47 (1989).
84. Beck, D. D., Capehart, T. W., Wong, C. and Belton, D.N. **J. Catal.** 144, 311(1993).
85. Baker, R.T.K., Prestridge, E.B. and Garten, R.L. **J. Catal.**, 59, 293 (1979).
86. Ronzón E., Del Angel G. **React. Kinet. Catal. Lett.** 62 (1), 75 (1997).
87. Richardson J.T. and Cale T.S. **J. Catal.**, 102, 419 (1986).
88. Lamy -Piar'a E., Bellegridi Y., Quazzani-Benhima L.E., and Barbier J,

- Catal. Lett.**, 19, 87 (1993).
89. Yacaman J. M., Romeu D., Fuentes S. and Domínguez J. M., **Surface Sci.**, 106, 472 (1981).
 90. Tauster S. J. And Fong S., **J. Catal.**, 55, 29 (1978).
 91. Vannice M. A. and Garten R. L., **J. Catal.**, 56, 236 (1979).
 92. Vannice M. A. and Sen. **J. Catal.**, 115, 65 (1989)
 93. Rylander P. N. **Hydrogenation Methods**. Academic Press London 1985
 94. Vannice M. A., and Sen B., **J. Catal.**, 115, 9 (1989).
 95. Kizling M. B. Bigey C., and Touroude R., **Appl. Catal., A. General**, 135, L13 (1996).
 96. Touroude R. and Gault F. G., **J. Catal.** 32, 279 (1974).
 97. Touroude R., **J. Catal.** 65, 110 (1980).
 98. Rylander P. N. **Hydrogenation Methods** Academic Press London 1985
 99. Poltarzewski Z., Galvagno S., Pietropaolo R. and Staiti P., **J Catal** 102, 190-198(1986).
 100. Galvagno S., Poltarzewski Z., Donato A., Neri G. and Pietropaolo R., **J. Mol Catal.**, 35, 365 (1986).
 101. Goupil Beccat **J. Catal.**, 126, 451 (1990).
 102. Raab C. G., Lercher J. A., **J. Molec. Catal.** 75, 71 (1992).
 103. Marinelli T. B., Nobururs S., and Ponec V., **J. Catal.**, 151, 431 (1995).
 104. Raab C. G., Vannice M. A., **J. Catal.**, 115 65 (1989).
 105. Vannice M. A., **J. Mol. Catal.**, 59, 165, (1990).
 106. Coloma F., Sepulveda A., Escribano, Rodríguez F., **Appl. Catal., A: General**, 123, L1 (1995).
 107. Li X., Wei Y., Cheng J. and Li R., **10th Inter. Cong. Catal.**, 2407 (1992).
 108. Lamy-Pitara E., El Ovazzani-Benhima L. and Barbier J., **10th Inter. Cong Catal.**, 2091 (1992).
 109. Raab C.G, English M. and Lercher J. A., **J. Mol. Catal.**, 75, 71 (1992).
 110. Poltarzewski y Galvagno **J. Catal.** , 102, 190 (1986).
 111. Nitta Y., Ueno K., and Imanaka T., **Appl. Catal.**, 56,9 (1989).

112. Richard D., Ockelord J., Giroir A.- Fendler and Gallezot P., **Catal. Lett.**, 3, 53 (1989).
113. Coloma F., Prado-Burguete and Rodriguez-. **10th Inter. Cong.Catal.**, 2103 (1992).
114. Wanhray A., Oukaci R. and Blacmond D. G., **New Front in Catal., Procc. of the 10th Int. Cong. on Catal.**, July, 2472 (1992) Budapest. Hungria.
115. Blackmond D. G., Oukaci R., Blanc B., and Gallezot P., **J. Catal.**, 131, 401. (1991).
116. Datye A. K., Kalakkad D. S., Yao M. H., and Smith D. J., **J. Catal.**, 155, 148 (1995).
117. Jentys A., Raab C.G., and Lercher A., **Proc. 10th Int. Congres.**, 2301 (1992).
118. Makouangou R., Dauscher A. and Touroude R. **Proceeding of the 10th Int. Congres. on Catal.**, 2475, 19-24 de July 1992.
119. Richard D., Ockelord J., Giroir- Fendler and Gallezot P., **Catal. Lett.**, 3, 53 (1989).
120. Ronzón E. y Del Angel G. **XV Simposio Iberoamericano de Catalisis.**, 1, 451(1996).
121. Kizling M. B. Bigey C. and Touroude P., **Appl. Catal. A: General**, 135 L13 (1996).
122. Burch R., **J. Catal.**, 71, 348 (1981).
123. Adkin S. R. and Davis B. H., **J. Catal.**, 89, 371 (1984).
124. Sánchez J., Segovia N., Moronta A., Arteaga A., Arteaga G. and Choren E., **Appl. Catal. A: General**, 101, 199 (1993).
125. Galvagno S., Donato A., Neri G. and Pietropaolo R., **J. Mol Catal.**, 42, 379 (1987).
126. Tuley W. F. and Adams R., **J. Am. Chem. Soc.**, 47, 3061 (1925).
127. Didillon B., El Mansour A., Candy J. P. and Basset J. M., **Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Proc. Int. Symp., Poitiers**, 137 (1990).
128. Bacaud R., Bussiere P. and Figueras F., **J. Catal.**, 69, 399 (1981).
129. Sexton B. A., Hughes A. E. and Foger K., **J. Catal.**, 88, 466 (1984).

130. Stencel J. M., Goodman J. And Davis B., **Proc. 9th Int. Congr. Catalysis**, Calgary, 3, 1291 (1988).
131. Beltramini J. N. and Trimm D. L., **Proc. 9th Int. Congr. Catalysis**, Calgary, 3, 1268 (1988).
132. Verbeek H. and Sachtler M. H., **J. Catal.**, 42, 257 (1977).
133. Kharson M. S., Kadinov G. B. and Palazov A. N., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 10, 267 (1979).
134. Goldwasser J., Arenas B., Bolivar C., Castro G. and Gimm J., **J. Catal.**, 100, 75 (1986).
135. Gutmann V., **The Donor-Acceptor Approach to Mol. Int.** Plenum Press, New York 1978.
136. Jentys A., Mc Hugh B. J., and Lercher J.L., **J.Phys. Chem.**, 96, 1324-1328 (1992).
137. Waghray A., Oukaci R., Blackmond D. G., **Proc. 10th Int. Cong. Catal.**, 2479 (1993)
138. Steneel J. M., Goodman J. and Dabis B. H. **Proc. 9th Int. Cong. Catal.**, 3, 1291(1988).
139. Raab C.G., English M., Marinelli T. B., and Lercher J. A., **J. Mol. Catal.**, 75, 71 (1992).
140. Englisch M., Jentys A., and Lercher J., **J. Catal.**, 166, 25 (1997).
141. Hubaut R., Daage M., and Bonelle J. P., **Appl. Catal.**, 22, 231 (1986).
- 142 Burch R. and Flanbard A. **J. Catal.**, 78,389 (1992).