



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Efecto del Tungsteno sobre la Estructura y Reactividad
de Catalizadores de Platino soportado en Alúmina**

Tesis que presenta:
José Luis Contreras Larios

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Asesor: Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita

Jurado Calificador:

Presidente: Dra. Margarita Viniegra Ramírez
Secretario: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres
Vocal: Dr. José Antonio Muñoz Arroyo
Vocal: Dr. Héctor Armandariz Herrera
Vocal: Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita

México, D.F. a 14 de Julio de 2010



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Fecha : 22/07/2010

Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACIÓN DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende; la presente CONSTANCIA DE PRESENTACIÓN DE DISERTACIÓN PÚBLICA de DOCTOR EN CIENCIAS del alumno JOSÉ LUIS CONTRAS LARIOS, matrícula 84260013, quien cumplió con los 180 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintitrés de julio del 2010 presentó la DEFENSA de su DISERTACIÓN PÚBLICA cuya denominación es:

EFFECTO DEL TUNGSTENO SOBRE LA ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADO EN ALUMINA

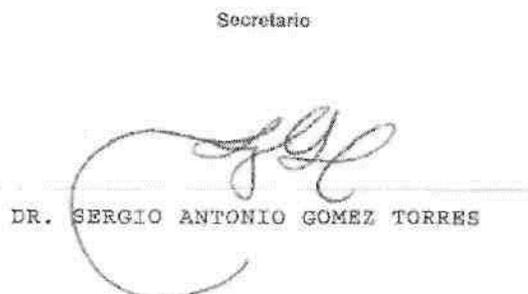
Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 18 0 créditos y el programa consta de 360 créditos.

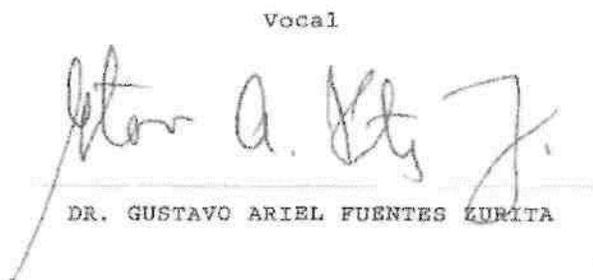
El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

Aprobar

Presidenta

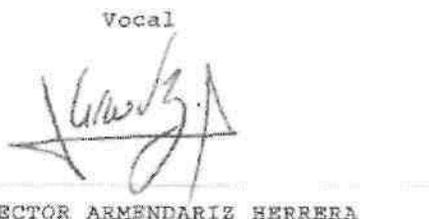
DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

Secretario

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

Vocal

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

Vocal

DR. JOSE ANTONIO MUÑOZ ARROYO

Vocal

DR. HECTOR ARMENDARIZ HERRERA

JURADO

UNIDAD ÍZTAPALAPA Coordinación de Sistemas Escolares

Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, DF, CP 09340 Apdo. Postal 555-320-9000

Tels. 5804-4880 y 5804-4883 Fax: 5804-4876

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas y a las instituciones que han contribuido para que esta tesis llegue a su fin. Especialmente al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita por su valiosa conducción en esta investigación.

Agradezco la Universidad Autónoma Metropolitana y al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades prestadas al trabajo experimental, a la recopilación bibliográfica y al apoyo de recursos humanos y técnicos.

Agradezco el trabajo de revisión de tesis que hicieron la Dra. Margarita Viniegra R., el Dr. José Antonio Muñoz A., el Dr. Héctor Armendáriz H. y al Dr. Sergio Gómez T. Sus correcciones y comentarios hicieron posible elaborar un manuscrito de mejor calidad.

Agradezco a mis hijos: Karla T. Contreras B, Martha L. López B. y José Luis Contreras B. por su gran apoyo al logro de esta meta.

Agradezco a la Lic. Martha Gómez P. y a la Ing. Guadalupe Gómez P. por su apoyo.

Agradezco a mi madre Graciela Larios C., mis Hermanos: Guillermo, Juan Carlos, Alberto y Blanca Contreras por su apoyo y guía.

Agradezco a la Lic. Patricia Martín del Campo B. y al Lic. Joel I. Santos G. por su gran apoyo.

Agradezco a todos los colegas que me impulsaron a terminar esta tesis, especialmente al Dr. Mario Vizcarra, al Dr. Carlos Martínez V., al Dr. Jorge Rodríguez G., al Ing. Jorge Jiménez P., al Dr. Rubén Dorantes, a la M en C. Leticia Nuño, a la M en C. Berenice Quintana D., al M en C. Ricardo Luna P., al M en C. Jorge Gasca R., al Dr. Ricardo Gallardo C., al M en C. J. Antonio Colín L., a la M en C. Beatriz Zeifert, al Dr. José Salmones, al M en C. Armando Vázquez R., al Dr. Juan Navarrete B., a la Dra. Lourdes Delgado, a la M en C. Rosa Ma. Espinosa V., a la M en C. Rosalva Sámano, al Dr. Oscar Bermúdez M. al Ing. Julio Maya V y al Dr. Manuel Gordon S. al Dr. Homero Jiménez R.

Agradezco a mis colegas y amigos del Laboratorio de Catálisis en la UAM-I y UAM-A, al M en C. Alfredo Hernández, al Dr. Angel Martínez H., al M en C. Víctor Rivera, al M en C. José Pablo Ruelas, al Dr. Miguel Autié y al Dr. Edilso Reguera por su apoyo.

Agradezco a mis maestros en la catálisis, especialmente al Dr. Joaquim Martins Ferreira, al M en C. Julio Zenith R., al Dr. Carlos Maldonado M., a la Dra. Graciela Chacón, al Dr. Sergio Fuentes M. y al Dr. Gabriel Aguilar R.

Finalmente agradezco al Señor mi Dios todopoderoso, por permitirme conocer un poco de estos maravillosos polvos que son los catalizadores

INDICE

INDICE	i
Lista de Figuras	v
Lista de Esquemas	x
Lista de Tablas	xi
RESUMEN	xii
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- ANTECEDENTES	3
2.1.- Catalizadores de Pt-W soportados en Al₂O₃ y en SiO₂	3
2.1.1.- Resumen de los antecedentes	7
2.2.- Hipótesis	8
2.3.- Objetivo	9
2.3.1.- Objetivos Específicos	9
3.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	10
3.1.- Preparación de catalizadores de Pt y W soportados en Al₂O₃.	10
3.1.1.- Preparación de catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃	10
3.1.2.- Preparación de catalizadores de WO _x /Al ₂ O ₃	10
3.1.3.- Preparación de catalizadores de Pt-WO _x /Al ₂ O ₃ por impregnación simultánea	10
3.1.4.- Preparación de catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ en forma Secuencial	11
3.1.4.1.- Preparación de catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ sol gel en forma secuencial	11
3.1.5.- Preparación del soporte WO _x -Al ₂ O ₃ por coprecipitación de Al(NO ₃) ₃ y (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ .	12
3.2.- Técnicas de Caracterización.	15
3.2.1.- Análisis del contenido de Pt y W por Absorción Atómica.	15
3.2.2.- Análisis de Cloruros	15
3.2.3.- Área Específica (BET).	15
3.2.4.- Reducción con Temperatura Programada (TPR)	15
3.2.5.- Quimisorción de H ₂ y Titulación O ₂ -H ₂	15
3.2.6.- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)	16
3.2.7.- Determinación de la acidez por Quimisorción de Piridina	16
3.2.8.-Difracción de rayos-X (XRD)	17
3.2.9.- Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	17
3.2.10.-Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	17
3.2.11.-Espectroscopia Raman	17
3.2.12.-Hidrogenación de benceno	17

3.3.- Evaluación Catalítica.	18
3.3.1.- Hidroconversión de n-Heptano	18
3.3.2.-Oxidación de Propano	19
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1.- Análisis de Textura	21
4.1.1.- Muestras soportadas en Al ₂ O ₃ comercial (Ketjen)	21
4.1.2.- Muestras coprecipitadas de Al ₂ (NO ₃) ₃ con (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁	23
4.2.- Difracción de Rayos-X de muestras de WO_x en Al₂O₃ coprecipitadas.	25
4.3.- Estudios del Intercambio del H₂PtCl₆ y (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁ en Al₂O₃	30
4.3.1.- Intercambio del H ₂ PtCl ₆ en γ-Al ₂ O ₃	30
4.3.2 - Intercambio del (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ en γ-Al ₂ O ₃	31
4.3.3.- Intercambio simultáneo del H ₂ PtCl ₆ y del (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ en γ-Al ₂ O ₃	31
4.3.4.- Intercambio secuencial del H ₂ PtCl ₆ sobre la muestra de WO _x ·Al ₂ O ₃ (muestra W-P).	32
4.4.- Patrones de Reducción.	33
4.4.1.- Termorreducción programada de la Al ₂ O ₃ Ketjen comercial .	33
4.4.2.- Termorreducción programada de muestras de WO _x /Al ₂ O ₃ .	33
4.4.3 – Termorreducción de óxidos de Pt en Al ₂ O ₃	35
4.4.4- Reducción en catalizadores preparados por impregnación simultánea.	37
4.4.5.- Reducción de catalizadores preparados por impregnación secuencial.	37
4.5.- Dispersión del Pt en los catalizadores.	39
4.5.1.- Efecto de los WO _x en los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados simultáneamente.	39
4.5.1.- Efecto de los WO _x en los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados secuencialmente.	40
4.6. - Estructura de las fases soportadas por UV-vis.	41
4.6.1- Espectros de WO _x /Al ₂ O ₃ .	41
4.6.2. - Espectros de catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ seco y calcinado	43
4.6.3.- Espectros UV-vis de catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ reducidos	46
4.6.4- Espectros de catalizadores bimetálicos de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ .	50
4.7.- Acidez superficial.	51
4.7.1.- Acidez en la Al ₂ O ₃	51
4.7.2.- Acidez en muestras de WO _x /Al ₂ O ₃	51
4.7.3.- Acidez en el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃	52

4.7.4.- Acidez en catalizadores bimetalicos de Pt/WO _x ·Al ₂ O ₃	53
4.8.- Hidrogenación de Benceno.	55
4.8.1.- Efecto del método de preparación y el contenido de W ⁶⁺ en la rapidez de reacción.	55
4.8.2.- Efecto de la temperatura de reducción en la rapidez de la reacción de hidrogenación.	56
4.8.3.- Rapidez de reacción inicial por sitio (Turnover frequency TOF).	57
4.9.- Modelo Superficial	58
4.10.- Hidroconversión de n-Heptano.	62
4.10.1.- Efecto de los WO_x y el método de preparación en el rendimiento de productos.	64
4.10.1.1.- Catalizadores preparados en forma secuencial	64
4.10.1.2.- Catalizadores Preparados Simultáneamente	64
4.10.2.- Efecto de la temperatura de reducción a 800°C	69
4.10.2.1.- Catalizadores preparados secuencialmente	69
4.10.2.2.- Catalizadores preparados simultáneamente	71
4.10.3.- Desactivación de catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃.	71
4.10.3.1.- Catalizadores preparados simultáneamente.	71
4.10.3.2.- Catalizadores preparados secuencialmente	72
4.11.- Oxidación de Propano.	75
4.11.1.-- Actividad catalítica en función de la temperatura de reacción.	75
4.11.2.- Desactivación catalítica en la oxidación de propano.	77
4.12.- Catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ usando la Al₂O₃ Sol-Gel.	79
4.12.1.- Análisis de Textura.	79
4.12.2.- Acidez del sistema Pt/WO _x ·Al ₂ O ₃	79
4.12.3.- Espectroscopia Raman de catalizadores de Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	81
4.12.4.- Microscopía Electrónica de Barrido en catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ .	85
4.12.5.- Efecto de la temperatura de reacción y de los WO _x en la conversión del n-Heptano.	86
4.12.5.1.- Efecto de los WO _x en la selectividad del n-Heptano.	86
4.13.- Modificaciones electrónicas del W⁶⁺ en las partículas de Pt y en la acidez Lewis de la Al₂O₃.	90
5.- CONCLUSIONES	91

BIBLIOGRAFÍA	93
APÉNDICE A: Técnicas de Caracterización	99
A.1.- Espectroscopia de Absorción Atómica.	99
A2.- Análisis de Cloruros	99
A3.- Análisis de textura y de Área Específica.	101
A4.- Reducción con Temperatura Programada (TPR)	102
A5.- Quimisorción de H ₂ y Titulación O ₂ -H ₂	103
A.6.- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)	104
A7.- Determinación de la acidez por Quimisorción de Piridina	105
A8.-Difracción de rayos-X (XRD)	106
A9.- Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)	108
A.10.-Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)	108
A11.-Espectroscopia Raman (RE)	110
Bibliografía	
APÉNDICE B Condiciones de operación para reactor diferencial	112
B1.- Determinación experimental de operación de reactor diferencial.	112
B1.1.- Balance de Materia en el saturador	
B2.- Verificación experimental de flujo de benceno a la salida del saturador en flujo de H ₂	114
Bibliografía.	
APÉNDICE C: Isotermas de adsorción y distribución de diámetro de poro de las muestras coprecipitadas de WO_x-Al₂O₃	116
APÉNDICE D: Efecto de la calcinación y reducción sobre el contenido de cloruros en el catalizador de Pt/Al₂O₃	124
D1.- Efecto de los tratamientos de secado, calcinación y reducción en la concentración de cloro retenido en γ -Al ₂ O ₃	124
Bibliografía	
APÉNDICE E: Intercambio de H₂PtCl₆ y (NH₄)₁₂ W₁₂O₄₁ en Al₂O₃	127
E1.- Intercambio de H ₂ PtCl ₆ en Al ₂ O ₃	127
E2.- Especiación del H ₂ PtCl ₆ en solución	128
E3.- Estudios experimentales del H ₂ PtCl ₆ adsorbido en la Al ₂ O ₃ .	130
E2.- Intercambio del (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ en Al ₂ O ₃	131
Bibliografía	
APÉNDICE F: Espectros Infrarrojo de los catalizadores de Pt-WO_x preparados secuencialmente	133
APÉNDICE G: Resultados de desactivación de catalizadores	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Procedimiento de preparación de catalizadores de Pt y W en γ -Al ₂ O ₃ por impregnación simultánea.	11
Figura 3.2 Procedimiento de preparación de catalizadores de Pt y W en γ -Al ₂ O ₃ por impregnación secuencial iniciando con el intercambio de W.	12
Figura 3.3. Procedimiento para la preparación de catalizadores soportados en Al ₂ O ₃ sol gel impregnados en forma secuencial, primero con (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ y luego con H ₂ PtCl ₆ .	13
Figura 3.4 Procedimiento de preparación de Al ₂ O ₃ por coprecipitación de compuestos de W (1 hasta 22%W) con el gel de Al(OH) ₃ en todos los casos el secado se efectuó a 110°C durante 12 h y la calcinación durante 6 h a cuatro diferentes temperaturas.	14
Figura 3.5. Instalación para la evaluación catalítica en microrreactor con análisis cromatográfico en línea.	18
Figura 3.6. Instalación para evaluación catalítica de n-Heptano en microrreactor con análisis en línea.	19
Figura 3.7. Instalación para la evaluación catalítica de la combustión de propano en microrreactor con análisis en línea	20
Figura 4.1. Efecto de la concentración de W sobre el área específica de la Al ₂ O ₃ comercial Ketjen.	21
Figura 4.2 Isotermas de adsorción/desorción del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (muestra P) calcinado y reducido.	21
Figura 4.3. Efecto de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada sobre la distribución del diámetro de poro, y la influencia de la adición de W (4%peso) sobre estas propiedades.	23
Figura 4.4. Efecto de la concentración del W y de la temperatura de calcinación sobre el área específica de la Al ₂ O ₃ coprecipitada con (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ .	24
Figura 4.5. Patrón de difracción de Rayos-X de Al ₂ O ₃ coprecipitada con WO _x y calcinada a 500°C por 6 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.	25
Figura 4.6 Patrón de difracción de Rayos-X de la Al ₂ O ₃ coprecipitada con WO _x y calcinada a 650°C por 100 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.	26
Figura 4.7. Patrón de difracción de Rayos-X de la Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C por 6 h.	27
Figura 4.8 Patrón de difracción de Rayos-X de la Al ₂ O ₃ coprecipitada con WO _x y calcinada a 800°C por 100 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.	28
Figura 4.9 XRD de la Al ₂ O ₃ calcinada a 950°C por 6 h.	29
Figura 4.10 Difractogramas de las muestras calcinadas a 950°C por 6 horas de las muestras: a) Al ₂ O ₃ , b) 0.5%W/Al ₂ O ₃ , c) 4%W/Al ₂ O ₃ , d) 8%W/Al ₂ O ₃ , e) 16%W/Al ₂ O ₃ , f) 18%W/Al ₂ O ₃ , g) 22%W/Al ₂ O ₃ .	29
Figura 4.11. Variación del pH en función del tiempo durante la preparación del catalizador de 0.37% de Pt en Al ₂ O ₃ a 60°C	30
Figura 4.12. Variación del pH en función del tiempo en la preparación del	

catalizador de 0.9 % de W (catalizador W _{0.9}) en Al ₂ O ₃ .	31
Figura 4.13. Variación del pH en función del tiempo en la preparación del catalizador de 0.9 % de W en Al ₂ O ₃	32
Figura 4.14 Efecto del tiempo de intercambio del H ₂ PtCl ₆ sobre el pH de la solución usada en el intercambio en muestras de WO _x /Al ₂ O ₃	32
Figura 4.15 TPR de Al ₂ O ₃ Ketjen calcinada a 500°C.	33
Figura 4.16 Termorreducción programada de las muestras impregnadas de W en Al ₂ O ₃ . (NH ₄) ₁₂ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O.	34
Figura 4.17 Efecto del contenido de WO _x en la termorreducción programada de las muestras de WO _x /Al ₂ O ₃ . Se muestra la concentración de W en %.	34
Figura 4.18 Consumo de H ₂ de la banda entre 750 y 1100°C por TPR de las muestras de WO _x /Al ₂ O ₃ preparados secuencialmente.	35
Figura 4.19 Termorreducción programada del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (Muestra P _{0.4})	36
Figura 4.20 Termorreducción programada de los catalizadores bimetalicos de Pt y W preparados por impregnación simultánea y calcinados en flujo de aire.	37
Figura 4.21 Consumo de H ₂ por termorreducción programada en función de la relación W/Pt para las dos series de catalizadores preparados ya sea simultánea o secuencialmente.	38
Figura 4.22 Termorreducción de los catalizadores preparados secuencialmente.	38
Figura 4.23. Efecto del contenido de W y la temperatura de reducción en la dispersión del Pt en los catalizadores preparados simultáneamente.	39
Figura 4.24 Figura 4.24 Cubo-octaédro con forma más probable a las observaciones de imagen de campo claro del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ mostrando la forma hexagonal de las partículas.[Zenith et al., [109].	40
Figura 4.25 Dispersión de Pt en función de la relación atómica W/Pt para los catalizadores preparados por impregnación secuencial y reducidos a 500 y a 800°C	41
Figura 4.26 Espectros UV-vis de las muestras de WO _x /Al ₂ O ₃ secas a 110°C. (a) 0.9 %W, (b) 2.1%W, (c) 3.98%W, (d) 7.89%W, (e) 15.5%W, (f) 21.8%W.	42
Figura 4.27 Espectros UV-vis de: (a) solución de metatungstato de amonio a pH de 4, (b) muestra W0.22 calcinado a 400°C, (c) solución de metatungstato de amonio a pH de 10, (d) muestra W0.9 calcinada a 500°C (e) una muestra de 3% de W en Al ₂ O ₃ calcinado a 500°C	43
Figura 4.28a Espectro UV-vis del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (P _{0.4}) seco a 110°C.	44
Figura 4.28b Espectro del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (P _{0.4}) seco, usando unidades de energía (eV) y la función F(R).	44
Figura 4.29 Máximos de las bandas de compuestos conocidos y los sugeridos por Lietz et al.,[121].	44
Figura 4.30 Espectros UV-Vis del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ calcinados en aire por 2 h.	45
Figura 4.31 Determinación de la diferencia de espectros entre el reducido y el calcinado a 500°C para el catalizador P _{0.4} . En la parte inferior se muestra la resta o diferencia debida al Pt metálico.	46
Figura 4.32 Espectro UV-Vis del catalizador con 0.37%Pt/Al ₂ O ₃ después de reducción en H ₂	47
Figura 4.33 Espectro UV-Vis del catalizador con 1 %Pt/Al ₂ O ₃ después de reducción en H ₂	47
Figura 4.34 Espectro UV-vis del catalizador de 3% Pt/Al ₂ O ₃ calcinado previamente a 500°C.	48

Figura 4.35 Integración del área bajo la curva del espectro del catalizador P _{0,4} reducido a 500°C	48
Figura 4.36 Integración del área bajo la curva del espectro del catalizador P ₃ reducido a 500°C	49
Figura 4.37 Área bajo la banda del espectro UV-Vis de los catalizadores P _{0,4} , P ₁ y P ₃ reducidos a 500°C contra la concentración de Pt soportados en Al ₂ O ₃ . (Contenido de Pt por absorción atómica)	50
Figura 4.38 Espectros UV-vis de los catalizadores bimetalicos de Pt/WO _x - Al ₂ O ₃ preparados en forma secuencial y calcinados a 500°C	51
Figura 4.39 Efecto de la concentración de W sobre la acidez de la Al ₂ O ₃ , efecto de la temperatura de reducción entre la Al ₂ O ₃ reducida a 500°C y la reducida a 800°C y comparación con el espectro del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (muestra P _{0,4})	52
Figura 4.40 Efecto del contenido de W y el efecto de la temperatura de reducción sobre la acidez Lewis de Al ₂ O ₃ cuando la temperatura de desorción de piridina fue 100°C.	53
Figura 4.41 Efecto de la concentración de W sobre la acidez Lewis en los catalizadores de Pt y W preparados simultáneamente a 100°C. Se observa también el cambio de acidez de un catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ + 1%K	54
Figuras 4.42 Acidez Lewis en función del contenido de W en catalizadores preparados simultáneamente	54
Figura 4.43 Acidez Lewis en función del contenido de W en catalizadores preparados en forma secuencial	54
Figura 4.44 Velocidad inicial de hidrogenación de benceno para los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados Simultánea y Secuencial cuando se redujeron en H ₂ a 500°C. Se anexa el catalizador (P-W3.4) preparado secuencialmente	56
Figura 4.45 Rapidez inicial de hidrogenación de benceno para los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados Simultánea y Secuencialmente después de la reducción con H ₂ a 800°C.	57
Figura 4.46 TOF inicial en la hidrogenación de benceno, para los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados Simultánea y Secuencialmente y reducidos a 500°C (R-500) y a 800°C (R-800).	58
Figura 4.47 Modelo superficial del efecto de los óxidos de W tanto en la función metálica y la función ácida la Al ₂ O ₃ .	61
Figura 4.49 Distribución de productos de reacción en la hidroconversión de n-Heptano sobre los catalizadores de Pt/WO _x /Al ₂ O ₃	63
Figura 4.50 Efecto del contenido de W en la hidroconversión del n-Heptano para los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados secuencialmente y reducidos a 500°C a 5 min de iniciada la reacción. Temperatura de reacción 500°C. (WHSV = 4.8 h ⁻¹)	65
Figura 4.51 Efecto del contenido de W en la hidroconversión del n-Heptano para los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados secuencialmente y reducidos a 500°C a 180 min de iniciada la reacción. Temperatura de reacción 500°C. (WHSV = 4.8 h ⁻¹)	68
Figura 4.52 Rendimientos a 5 min (promedio) de los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados simultáneamente y reducidos a 500°C. WHSV = 4.8 h ⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.	69
Figura 4.53 Rendimientos a 180 min de los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados simultáneamente y reducidos a 500°C. WHSV = 4.8 h ⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.	70
Figura 4.54 Rendimientos de los catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ preparados en	

forma secuencial y reducidos a 800°C. WHSV = 4.8 h ⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.	70
Figura 4.55 Rendimiento de cada reacción para los catalizadores simultáneos de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ reducidos a 800°C después de 5 min. WHSV = 4.8 h ⁻¹ y temperatura de reacción 500°C	71
Figura 4.56 Rapidez de reacción inicial R _o y R _s para la serie de catalizadores preparados simultáneamente y reducidos a 500°C.	72
Figura 4.57 Rapidez de reacción inicial R _o y R _s para los catalizadores preparados simultáneamente y reducidos a 800°C	72
Figura 4.58 Rapidez de reacción inicial R _o y R _s para la serie de catalizadores preparados secuencialmente y reducidos a 500°C.	73
Figura 4.59 Rapidez de reacción inicial R _o y R _s para la serie de catalizadores preparados secuencialmente y reducidos a 800°C.	73
Figura 4.60 Espectro FT-IR de coque depositado sobre un catalizador de: (a), 0.3%Pt-2%W y (b) 0.3%Pt-20%W desactivados utilizando etileno dentro de una celda especial a 350°C por 4h.	74
Figura 4.61 TPO de catalizadores de: (a) Pt/Al ₂ O ₃ , (b) Pt/WO _x /Al ₂ O ₃ desactivados en la reacción de reformado de n-C ₈ después de 6 h de operación a 500°C, relación H ₂ /nC ₈ =19,	75
Figura 4.62 Combustión de propano sobre catalizadores de Pt y Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ reducidos a 500°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 20 mg.	76
Figura 4.63 Combustión de propano sobre catalizadores de Pt y Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ reducidos a 800°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 20 mg	76
Figura 4.64 Combustión de propano de los catalizadores de Pt, Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ con TPR a 500°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 20 mg	77
Figura 4.65 Combustión de propano de los catalizadores de Pt, Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ con TPR a 800°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 20 mg	78
Figura 4.66 Isotermas de adsorción-desorción del catalizador W1.6-P _{sg}	79
Figura 4.67 Efecto del W en el área BET de los catalizadores de Pt-WO _x soportados en Al ₂ O ₃ sol-gel.	79
Figura 4.68 Espectro Infrarrojo de la piridina adsorbida a diferentes temperaturas para el caso del catalizador W53-P _{sg} (16% de W).	80
Figura 4.69 Efecto de la concentración de tungsteno sobre la acidez Lewis de los catalizadores de Pt/WO _x con Al ₂ O ₃ sol-gel.	81
Figura 4.70 Espectro Raman de WO ₃ y Al ₂ (WO ₄) ₃ productos grado reactivo.	82
Figura 4.71 Espectros de Raman de los catalizadores de Pt/WO _x / Al ₂ O ₃ sol gel después de ser calcinados	83
Figura 4.72 Modelo de estructuras de WO _x sobre Al ₂ O ₃ propuesto a diferentes concentraciones de W que se derivaron de la espectroscopia Raman y acidez con piridina (n = número de unidades monoméricas)	85
Figura 4.73 SEM de la Al ₂ O ₃ sol-gel, se muestran las dimensiones de algunas partículas semiesféricas.	85
Figura 4.74 SEM del catalizador W3.3-P _{sg} (con 1% W)	85
Figura 4.75 Catalizador W73-P _{sg} de alto contenido de W	86
Figura 4. 76 Otra toma del catalizador W73-P _{sg} con alto contenido de W.	86
Figura 4.77 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión para los	

catalizadores de Pt/WO _x - Al ₂ O ₃ sol-gel. WHSV 1.8 h ⁻¹ , H ₂ /n-C ₇ = 51	87
Figura 4.78.- Efecto de la concentración de W en el rendimiento a aromáticos para los catalizadores de Pt/WO _x - Al ₂ O ₃ . WHSV 1.8 h ⁻¹ , H ₂ /n-C ₇ = 51	87
Figura 4.79 Efecto de la concentración de los WO _x en el rendimiento a isómeros para los catalizadores de Pt/WO _x - Al ₂ O ₃ , WHSV 1.8 h ⁻¹ H ₂ /n-C ₇ = 51	87
Figura 4.80 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano para 350°C de temperatura de reacción. WHSV 1.8 h ⁻¹	88
Figura 4.81 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano para 400°C de temperatura de reacción. WHSV 1.8 h ⁻¹ , H ₂ /n-C ₇ = 51	88
Figura 4.82 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano para 500°C de temperatura de reacción. WHSV 1.8 h ⁻¹ H ₂ /n-C ₇ = 51	89
Figura 4.83 Conversiones X _{sg} y X _{sec} contra la relación W/Pt de la serie de catalizadores preparados con Al ₂ O ₃ sol gel y con Al ₂ O ₃ Ketjen respectivamente evaluados en la hidroconversión de n-heptano a 500°C. WHSV 1.8 h ⁻¹ H ₂ /n-C ₇ = 51	89

Figuras de Apéndice

Figura A1. Esquema general del equipo de análisis de Absorción Atómica.	100
Figura A2. Esquema general del equipo para análisis de cloruros por el método Volhard	100
Figura A3 Representación del aparato de adsorción física de N ₂ , de Micromeritics Inst. Corp. Model. 2000.	101
Figura A4 Equipo de Termorreducción programada de acuerdo a Robertson et al.,(1975) [A4].	102
Figura A5. Equipo volumétrico para la determinación de la dispersión de Pt en catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ mediante la quimisorción de H ₂ y/o titulación O ₂ -H ₂ .	103
Figura A6. Diagrama representativo de un espectrofotómetro UV-vis operando en el modo de reflectancia difusa.	105
Figura A7. Instalación para tratamientos de calcinación o reducción con H ₂ (in situ) de catalizadores usando la celda Harrick para la espectroscopia ultravioleta.	106
Figura A8. Instalación para evaluar la acidez en catalizadores en forma de pastilla usando la espectroscopia infrarrojo de piridina quimisorbida con tratamientos térmicos y vacío.	107
Figura A.9 Difractómetro de Rayos-X	108
Figura A10 Electrobalanza Cahn RG para análisis térmico gravimétrico.	109
Figura A11. Configuraciones de microscopios electrónicos TEM y SEM	109
Figura A12. Configuración de espectroscopia Raman.	110
Figura B1 Variación de la conversión X contra la relación W/Fao para diferentes tiempos de análisis manteniendo el sistema de reactor de lecho fijo en continuo.	113
Figura B2 Descripción de la configuración del saturador de vidrio	115
Figura B3 Variación del peso de benceno a la salida del saturado contra el tiempo.	115
Figura C1. Isoterma adsorción-desorción de Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	116
Figura C2. Distribución de tamaño de poro de Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	116
Figura C3. Isoterma adsorción-desorción de 0.5% W/Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	116
Figura C4. Distribución de tamaño de poro de 0.5% W/ Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	116
Figura C5. Isoterma adsorción-desorción de 4% W/ Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	117
Figura C6. Distribución de tamaño de poro de 4% W/Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	117
Figura C7. Isoterma adsorción-desorción de 8 % W/Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	117

Figura C8. Distribución de tamaño de poro de 8%W/Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	117
Figura C9. Isotherma adsorción-desorción de 16%W/ Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	118
Figura C10. Distribución de diámetro de poro de 16 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 500°C	118
Figura C11. Isotherma adsorción-desorción de 22 %W en alumina calcinada a 500°C	118
Figura C12. Distribución de tamaño de poro de 22 % W en alumina calcinada a 500°C	118
Figura C13. Isotherma adsorción-desorción de Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	119
Figura C14. Distribución de diámetro de poro de Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	119
Figura C15. Isotherma adsorción-desorción de 4%W en alumina calcinada a 650°C	119
Figura C16. Distribución de tamaño de poro de 4 %la alumina calcinada a 650°C	119
Figura C17. Isotherma adsorción-desorción de 8 %W/ Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	120
Figura C18. Distribución de tamaño de poro de 8 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	120
Figura C19. Isotherma adsorción-desorción de 16 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	120
Figura C20. Distribución de tamaño de poro de 16%W/Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	120
Figura C21. Isotherma adsorción-desorción de 22 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	121
Figura C22. Isotherma adsorción-desorción de 22 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 650°C	121
Figura C23. Isotherma adsorción-desorción de Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	121
Figura C24. Isotherma adsorción-desorción de Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	121
Figura C25. Isotherma adsorción-desorción de 4% W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	122
Figura C26. Isotherma adsorción-desorción de 4%W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	122
Figura C27. Isotherma adsorción-desorción de 8%W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	122
Figura C28. Isotherma adsorción-desorción de 8 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	122
Figura C29. Isotherma adsorción-desorción de 16%W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	123
Figura C30. Isotherma adsorción-desorción de 16 %W/Al ₂ O ₃ calcinada a 800°C	123
Figura D1 Efecto de la concentración de soluciones de HCl impregnadas en γ -Al ₂ O ₃ sobre el cloro que queda después de los tratamientos de secado (a 110°C), calcinación y reducción (a 500°C).	124
Figura D2 Termodesorción de NH ₃ del catalizador de 0.37%Pt/Al ₂ O ₃ bajo los siguientes tratamientos: (a) Secado por 18 h a 110°C, (b) calcinado en flujo de aire a 500°C 18 h, (c) reducido en flujo de H ₂ a 500°C por 2 h y (d) clorado en flujo de HCl a 450°C por 3 h y luego reducido en flujo de H ₂ a 450°C por 2 h.	125
Figura E1. Representación molecular del complejo de Pt adsorbido Shelimov, 2000[E4]	128
Figura E2. Especiación del H ₂ PtCl ₆ de acuerdo al mecanismo y constantes de formación reportados por Sillen y Martell [E5]	129
Figura E3 Especiación de soluciones concentradas de H ₂ PtCl ₆ reportadas por el grupo de Lambert [Carrier, 2000][E6].	130
Figura E4 Mecanismo de injerto del H ₂ PtCl ₆ sobre la Al ₂ O ₃ de Shelimov et al.,[E4]	131
Figura F1. Espectro infrarrojo del catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ (P _{0,4})	133
Figura F2. Espectro infrarrojo del catalizador W3.3-P	134
Figura F3. Espectro infrarrojo del catalizador W6.8-P	134
Figura F4. Espectro infrarrojo del catalizador W12-P	135
Figura F5. Espectro infrarrojo del catalizador W24-P	135
Figura F6. Espectro infrarrojo del catalizador W51-P	136
Figura F7. Espectro infrarrojo del catalizador W75-P	136
Figura G1 Desactivación del catalizador P _{0,4} reducido a 500°C	137

Figura G2 Desactivación del catalizador W3.3-P reducido a 500°C	137
Figura G3 Desactivación del catalizador W6.8-P reducido a 500°C	138
Figura G4 Desactivación del catalizador W12.4 -P reducido a 500°C	138
Figura G5 Desactivación del catalizador W24-P reducido a 500°C.	139
Figura G6 Desactivación del catalizador PW6.2 reducido a 500°C	139
Figura G7 Desactivación del catalizador P _{0,4} reducido a 800°C	140
Figura G8 Desactivación del catalizador P-W3.4 Reducido a 500°C.	140
Figura G9 Desactivación de un catalizador de Pt-Sn/Al ₂ O ₃ reducido a 500°C ,50 mg	141

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 4.1 Mecanismo de reacción en la deshidrociclización del n-heptano en un catalizador bifuncional de Pt/ Al ₂ O ₃	65
Esquema 4.2 Mecanismo de reacción en la deshidrociclización del n-heptano en un catalizador donde se tiene solo sitios metálicos de Pt	66
Esquema 4.3 Mecanismo de isomerización bifuncional de n-heptano donde el Pt y los sitios ácidos intervienen formando la olefina e iso-olefina para obtener el isoheptano.	67

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Composición, área BET y volumen de poro de catalizadores de Pt/WO _x -Al ₂ O ₃ (los valores de cloruros se mantuvieron constantes en 0.4 %Cl).	22
Tabla 4.2 Resultados de integración de área en UV-vis del catalizador de P ₃ por medio de curvas Gaussianas, utilizando el programa Peak Fit.	49
Tabla 4.3 Energías de Activación E _a (Kcal/ mol) de los catalizadores de Pt, Pt/WO _x -Al ₂ O ₃	76
Tabla 4.4 Rapidez iniciales R ₀ y pseudo-estacionaria R _s así como la relación R _s /R ₀ (relación de desactivación) evaluadas a 500 °C R (x10 ⁻³ Mol/h g cat.)	78
Tabla de Apéndice D1 Efecto de los tratamientos térmicos en un catalizador de 0.37%Pt/Al ₂ O ₃ respecto del contenido de cloro.	124

RESUMEN

En este estudio se investiga el efecto del tungsteno (W^{6+}) sobre la estructura, la reactividad y la desactivación de catalizadores de Pt soportado en γ - Al_2O_3 para el proceso de reformación de naftas. Se encontró que W^{6+} en pequeñas cantidades estabiliza los sitios metálicos superficiales de Pt así como el área de la Al_2O_3 y disminuye la acidez Lewis de la Al_2O_3 .

Se estudiaron dos métodos de preparación por intercambio iónico de ácido cloroplátnico y tungstato de amonio en alumina comercial y sol gel en forma simultánea y secuencial.

Por otra parte se estudió la Al_2O_3 coprecipitada con $Al(NO_3)_3$ y solución de $(NH_4)_{12}W_{12}O_{41}$. Se encontró un efecto estabilizador del W en el área específica BET cuando las muestras se calcinaron desde 500 a 950°C. Este efecto fue más notorio en la muestra de 0.5% de W.

Se observó que el W cambió la distribución de diámetro de poro de la Al_2O_3 de multimodal a unimodal en el intervalo de mesoporos. Se observó también por XRD que la Al_2O_3 calcinada a 800°C sin W empezó a transformarse de γ - Al_2O_3 a θ - Al_2O_3 , las muestras con W no mostraron la fase θ - Al_2O_3 . A 950°C se observó que la estabilización de la γ - Al_2O_3 se alcanza pero por encima de 16% W.

La función metálica se estudió por diferentes técnicas de caracterización como: titulación O_2 - H_2 , termorreducción programada con H_2 , espectroscopia ultravioleta-visible, oxidación de propano e hidrogenación de benceno. Por su parte la función ácida se investigó por espectroscopia infrarrojo de piridina adsorbida, la textura por fisisorción de N_2 y la estructura cristalográfica por difracción de rayos-X. La morfología de partículas se estudió por microscopía electrónica de barrido y la estructura superficial de los óxidos de W fue estudiada por espectroscopia Raman.

Finalmente los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidroconversión de n-heptano donde las dos funciones metal-ácido participaron.

El W^{6+} en forma de óxidos de tungsteno (WO_x) retardó la reducción de los óxidos de Pt en H_2 a temperaturas más allá de 500°C e inhibieron la sinterización de cristallitos de Pt a temperaturas de reducción de 800°C. Los óxidos de Pt pudieron ser reducidos a 500°C cuando se prepararon los catalizadores por el método secuencial iniciando con la impregnación del W^{6+} , sobre todo cuando la relación W/Pt fue de 3.3.

Al aumentar la relación W/Pt la dispersión del Pt disminuyó en las muestras reducidas a 500°C debido a una fuerte interacción entre las partículas de Pt con los iones de W^{6+} . Sin embargo fue notorio un efecto estabilizador de los WO_x cuando las muestras se redujeron a 800°C ya que en los catalizadores la dispersión de Pt permaneció constante y en algunos casos aumentó respecto de la dispersión del catalizador de Pt.

Por otra parte, se encontró que los iones de W^{6+} estuvieron presentes en coordinación tetraédrica y que estos iones estabilizaron la Al_2O_3 ya sea cuando se impregnaron superficialmente o cuando se coprecipitaron y fueron calcinadas desde 500 a 800°C.

Las bandas de los oxicloro complejos de Pt reportadas en la literatura fueron observadas por UV-vis en los catalizadores calcinados a bajas concentraciones en Al_2O_3 , de la misma manera se observó un incremento de la absorbancia en un intervalo de longitudes de onda entre 270 y 1800 nm después de que se redujeron en flujo de H_2 tres catalizadores de Pt/ Al_2O_3 "in situ" a diferentes temperaturas.

El cálculo del área bajo la curva absorbancia-longitud de onda para los catalizadores reducidos a 500°C se correlacionó con la concentración de Pt en el catalizador. Esta técnica de UV-vis demostró ser sensible a la reducción con H_2 de catalizadores con contenidos desde 0.37% hasta 3% Pt y se puede extender a otros tipos de catalizadores de metales en estado oxidado, de interés industrial.

Al aumentar la concentración de WO_x en la Al_2O_3 se observó que a bajos contenidos de W (< 8%) la acidez Lewis disminuyó mientras que a contenidos de W mayores ($W > 16\%$ peso), la acidez Brønsted apareció permaneciendo así hasta 22% de W.

La rapidez de reacción inicial por sitio promedio de todos los catalizadores estudiados en la hidrogenación de benceno fue 1.1 s^{-1} . Esta rapidez de reacción fue independiente del método de preparación de los catalizadores, la relación W/Pt y la temperatura de reducción.

En la hidroconversión de n-heptano, se identificaron tres regiones de rendimiento inicial (a 5 min) para los catalizadores secuenciales reducidos a 500°C . En la primer región a bajas relaciones ($W/Pt < 7$) los rendimientos a aromáticos e hidrogenación disminuyeron respecto de los correspondientes del catalizador de Pt.

La disminución de la dispersión del Pt en la primera reacción y la disminución de sitios ácidos Lewis en la segunda reacción podrían explicar este comportamiento. Los rendimientos de la reacción de isomerización así como de desintegración fueron en promedio 14% menores al rendimiento hacia aromáticos.

En estos mismos catalizadores pero en condiciones de reacción pseudo-estacionaria (a 180 min) se observó un máximo en el rendimiento a la producción de aromáticos Y_D , conformado por los catalizadores en relaciones W/Pt de: 3.3 y 6.7 superando al rendimiento Y_D del catalizador de Pt. Los rendimientos de las reacciones de isomerización e hidrogenación fueron más pequeños y no cambiaron mucho de los rendimientos del catalizador de Pt.

Para los catalizadores a relaciones W/Pt de 3.3 y 6.7 reducidos a 500°C , se observó una rapidez de reacción pseudo-estacionaria superior a la correspondiente para el catalizador de Pt. Cuando estos catalizadores fueron reducidos a 800°C la rapidez promedio de reacción pseudo-estacionaria fue 2 veces superior a la rapidez de reacción del catalizador de Pt.

En el caso de los catalizadores preparados simultáneamente, los rendimientos (a 5 min) de cada uno para la producción de aromáticos disminuyeron cuando la relación W/Pt aumento respecto del rendimiento Y_D del catalizador de Pt.

Por su parte, el rendimiento de hidrogenación disminuyó más del 60% del mostrado por el catalizador de Pt. Este comportamiento fue debido también a la disminución de sitios de Pt y de sitios ácidos de Lewis por la presencia de los WO_x en Al_2O_3 .

Esta serie de catalizadores evaluados a 180 min mostró una disminución del rendimiento a aromáticos así como el rendimiento a isómeros respecto de los rendimientos correspondientes del catalizador de Pt. Solo cuando los catalizadores se redujeron a 800°C el rendimiento a aromáticos fue superior al rendimiento del catalizador de Pt.

Esta serie de catalizadores secuenciales reducidos a 500°C y a bajas relaciones W/Pt mostraron mayor rendimiento a la producción de aromáticos y mayor rapidez de reacción que los catalizadores simultáneos.

Los catalizadores de Pt y W preparados con Al_2O_3 sol gel por su parte, mostraron mayores conversiones que los catalizadores secuenciales en alumina Ketjen. Si bien estos catalizadores sol gel fueron más activos, el rendimiento a la deshidrociclización a 500°C (a una relación W/Pt de 3.3) fue menor que en el preparado en alumina Ketjen.

Por su parte se encontró en los catalizadores sobre alumina sol gel el mayor rendimiento (15%) a isómeros cuando la relación W/Pt fue de 26 y que esta relacionado a la presencia de sitios Brønsted.

La estabilización del W se demostró en el caso de la combustión de propano los catalizadores a bajas relaciones W/Pt de 3.3 preparados secuencial y simultáneamente mostraron la menor desactivación, así mismo mostraron las menores energías de activación.

En base a los resultados experimentales, se demostró la superioridad de estos catalizadores tanto en rapidez de reacción como en selectividad a la producción de aromáticos. Se demostró que los iones de W^{6+} estabilizaron las partículas de Pt formadas y además dado que no formaron

aleación W-Pt ni partículas de W que geoméricamente afectaran al Pt, se propone que efectivamente los iones de W^{6+} modifican las propiedades electrónicas del Pt

1.- INTRODUCCIÓN

La pérdida de área metálica durante la operación comercial de catalizadores metálicos soportados, usando metales preciosos se lleva a cabo en la refinación del petróleo, en síntesis químicas y en el control de la contaminación ambiental y es causada por la sinterización de partículas metálicas o por la aleación del metal activo con el metal del soporte debido a que estos catalizadores son sujetos a altas temperaturas ya sea durante su operación o durante su regeneración.

El estudio de estos fenómenos es importante en el caso de catalizadores con metales como Pt, Ni, Rh, Ru, Ag, Fe, soportados en diferentes materiales [1-5]. Este fenómeno es función de la temperatura, tiempo, atmósfera y tipo de soporte [6-8]. La rapidez de sinterización es significativamente afectada por la elección del metal, del promotor, la carga metálica y el método de preparación del catalizador.

Una de las principales etapas de diseño en la preparación de catalizadores metálicos soportados industriales, se refiere a la estabilización de los sitios metálicos superficiales catalíticamente activos como el Pt frente a la severidad de la operación del reactor industrial especialmente las altas temperaturas. La estabilización se puede lograr por el uso de promotores texturales o estructurales que causan cambios físicoquímicos al catalizador. En el caso del catalizador del proceso de reformación de naftas, los aditivos tales como el W [1,6-7,9-10] Re,[11], Sn [12,13] Ge[14] e Ir[15] interactúan junto con el Pt y el soporte Al_2O_3 proporcionando una mayor estabilidad [13,10] y de esta manera mejorar la selectividad hacia productos que elevan el índice de octano [12]. Con respecto a este mismo proceso el uso de los catalizadores bimetálicos o multimetálicos promovidos, ha permitido mejorar la severidad de la operación del proceso permitiendo trabajar a mayor temperatura y menor presión de operación y de esta manera, mejorar la selectividad de las reacciones de reformación [12,13][16-22].

Un sistema bimetálico muy interesante y poco estudiado es el que está formado por Pt soportado en Al_2O_3 promovido con óxidos de tungsteno ($\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$). El tungsteno se encuentra en estado oxidado WO_x (el W está como ión W^{6+}) soportado en Al_2O_3 . El W^{6+} estabiliza las partículas de Pt [10] motivo por el cual algunas compañías han utilizado las patentes comerciales en donde demuestran que es un buen prototipo en el proceso de reformación de naftas del petróleo [23] así como también en los procesos de producción de gasolinas de alto octano hidrotratando fracciones aromáticas con un catalizador de Pt-W/ZSM-5Na [24]. También se han publicado patentes donde el Pt y el W más otros metales como Mo, Ni o Pd soportados en zeolita-Y mas Al_2O_3 fueron activos para reacciones de hidrodeseintegración [25,26], también para la hidroconversión de hidrocarburos [26] y catalizadores de Pt-W en donde el metal noble junto con el W pueden ser regenerados [27].

En la literatura abierta, se ha mencionado que el tungsteno soportado en Al_2O_3 , funciona como un promotor estructural que permite mantener el área del soporte después de tratamientos a alta temperatura [28], observándose una interacción muy fuerte entre los WO_x y la Al_2O_3 . Se ha reportado [29] que los WO_x quedan bien dispersos en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y también que en presencia de los cristallitos de Pt existe una transferencia electrónica de las partículas de Pt al ión W^{2+} [30].

En el intervalo de submonocapa del WO_x sobre Al_2O_3 parece interesante el estudio del W debido a la formación de estructuras superficiales muy estables y que conducen a las aplicaciones a alta temperatura ya que bajo esas condiciones el W^{6+} estabiliza las fases de transición de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28]. Además, el W^{6+} en cantidades por debajo de la monocapa es muy resistente a la reducción [28, 31-33]. De la misma manera, la Al_2O_3 en presencia del WO_x es resistente a los tratamientos con vapor de agua a alta temperatura [34].

La estabilización de partículas de Pt parece ser causada por la formación de óxidos superficiales mixtos donde el W^{6+} ancla la estructura contra los arreglos superficiales del soporte

Al_2O_3 . Sin embargo parece existir un límite a este efecto que es establecido por la capacidad de saturación de los sitios superficiales del soporte. Una cobertura de monocapa en el caso de Al_2O_3 , corresponde a alrededor de 14.5 % peso de $\text{WO}_3/100 \text{ m}^2$ [34]. Arriba de esa cobertura hay cambios en la estructura de las especies superficiales de W^{6+} y el WO_3 cristalino másico empieza a ser detectado. Conforme la carga del WO_x aumenta, las propiedades de la superficie se aproximan a las del WO_3 en bulto.

Existen precedentes sobre el efecto positivo del W contra el sinterizado del Pt [10] así como sobre la dispersión y reactividad de catalizadores soportados en SiO_2 [30, 35,36] en Al_2O_3 [23,37-43] y en MgO [44] y se ha mencionado su alta selectividad a la producción de aromáticos a partir de compuestos parafínicos [45]. Sin embargo, no es claro cual es la estructura formada entre el Pt y las especies del W que son responsables de las nuevas propiedades superficiales. Las alternativas propuestas varían desde anclaje directo de Pt^0 por átomos de W^{2+} [30,35], a varios tipos de interacción entre Pt^0 y especies superficiales de WO_x , incluyendo la presencia de WO_{3-z} reducido en la parte superior de los cristalitas de Pt [46] o la cobertura de especies de W^{6+} con Pt^0 [38] o que los cationes de W mantienen al Pt en una forma altamente dispersa y donde el W actúa estabilizando a las partículas de Pt.

La mayor parte de esa información ha sido obtenida usando altos contenidos tanto de Pt como de W y con diferentes métodos de preparación [1,6]. Consecuentemente, hay poca información acerca de la interacción de W con Pt cuando los contenidos de metal son bajos (<1%) y aún explorando otros métodos de preparación [47]. Estas concentraciones son características de los catalizadores industriales para procesos tales como el reformado de naftas, donde una fuerte interacción entre los precursores óxidos ha sido observada [37].

En este estudio se investiga el papel que desempeña el W^{6+} como promotor estructural en el soporte Al_2O_3 y que como consecuencia es capaz de modificar las propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas de los cristalitas de Pt. Además, se investiga cómo este promotor en forma de ión metálico, enlazado superficialmente con el soporte, es capaz de disminuir la acidez Lewis, modificando con ello la selectividad de la reacción bifuncional de reformación de naftas.

Mediante diversas técnicas de caracterización catalítica tales como la reducción con temperatura programada (TPR), titulación $\text{O}_2\text{-H}_2$, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopía infrarrojo (IR) de piridina adsorbida, espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido e hidrogenación de benceno, es posible conocer la estructura superficial de especies de Pt y de W que permita explicar cómo estabiliza el W en forma indirecta a las partículas de Pt.

Como contribución de este estudio se ha llegado a confirmar y/o rechazar algunas de las propuestas estructurales presentadas en estudios reportados en la literatura por ejemplo la formación de aleaciones bimetálicas del W con el Pt.

Finalmente se evaluaron estos catalizadores bimetálicos en la hidroconversión de n-heptano que es una reacción prueba en el desarrollo de catalizadores bimetálicos para el proceso de reformación catalítica y en la combustión de propano.

2.- ANTECEDENTES

Los catalizadores bimetálicos de Pt y W han permitido mejorar las condiciones de operación de los procesos químicos industriales. En este sentido la operación a mayor temperatura ha permitido observar mayor estabilidad térmica de las partículas de Pt. La literatura abierta menciona algunos de los procesos catalíticos de interés industrial en que se ha reportado el uso de Pt promovido con W.

Algunos de esos procesos son: Proceso de reformación catalítica de naftas del petróleo, proceso para la producción de aromáticos: benceno, tolueno y xilenos (BTX), proceso de isomerización catalítica de parafinas lineales, catalizadores para la conversión catalítica de contaminantes gaseosos, proceso para la hidrogenación catalítica de hidrocarburos, en la elaboración de detectores de gases industriales o domésticos, en catalizadores para la síntesis de compuestos orgánicos y en catalizadores para la reformación catalítica de metano e hidrocarburos para obtener hidrógeno.

En esta tesis vamos a tratar solo los catalizadores para el proceso de reformación de naftas del petróleo.

2.1.- Catalizadores de Pt-W/ Al_2O_3 y en SiO_2

Recientemente se publicó un estudio de catalizadores de Pt-W en Al_2O_3 [9] bajo condiciones de reacción de alta presión (15-25 atm) usando n-heptano a una relación molar de H_2 /n-heptano de 5 con un LHSV de 1.5 h^{-1} en donde se encontró que en presencia de W los catalizadores mostraron alta selectividad y estabilidad para la reacción de isomerización.

A una conversión dada, los catalizadores de Pt-W produjeron menor concentración de productos de desintegración. Los autores encontraron que el W modifica la acidez del soporte resultando en alta selectividad a isomerización y baja selectividad para desintegración, así mismo encontraron que el W modificó las propiedades del Pt sin profundizar cómo lo hizo.

Recientemente también se publicó otro estudio de catalizadores de Pt-W promovidos con Ni y soportados en sílica-alumina amorfa [1], preparados por el método sol-gel. Se encontró que la actividad catalítica y acidez superficial dependen mucho de las temperaturas de calcinación y reducción. Se observó que la interacción Pt-W dependió de las condiciones de pretratamiento sin mencionar qué tipo de interacción existe.

Los mismos autores publicaron otro trabajo sobre la preparación de catalizadores de Pt-W_xO_y promovidos con Ni preparados por una técnica híbrida entre sol-gel e impregnación incipiente usando como soporte SiO_2 - Al_2O_3 , los catalizadores mostraron resultados en la isomerización de n-hexano [6]. Nuevamente se encontró que las condiciones de pretratamiento tales como; temperatura de calcinación y de reducción afectan mucho sus propiedades catalíticas.

En otro estudio, catalizadores de Pt-W y Pt-Sn en Al_2O_3 fueron evaluados con la reacción de reformación de n-Octano. El Pt fue reducido a metal pero solo una pequeña cantidad tanto de los óxidos de W como de Sn se redujo. El W y el Sn disminuyeron las propiedades de quimisorción de H_2 del Pt, sin embargo se observó un aumento en la reacción de deshidrociclización del n-octano así como también la función ácida fue ajustada para aumentar las reacciones de isomerización y ciclización y para disminuir la desintegración mejorando también la estabilidad del catalizador.

A pesar de que se observó una disminución de la deshidrogenación en los catalizadores de Pt-W y Pt-Sn, la función metálica no fue la controlante de los mecanismos bifuncionales de deshidrociclización. El sistema de Pt-Sn mostró la mejor reactividad expresada como la relación de la función ácida a la función metal, presentando una distribución de xilenos diferente respecto de los otros catalizadores [10].

Una de las investigaciones más relevantes sobre la interacción a nivel atómico del catalizador de Pt y W en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue publicada por Alexeev et al., (2000) [47]. Para la preparación de los catalizadores se utilizaron precursores bimetálicos organometálicos de $[\text{Pt}[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2(\text{PNC})_2]$ y $[\text{Pt}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$, así mismo una mezcla de $[\text{PtCl}_2(\text{PNC})_2]$ y $[\text{W}(\text{CO})_6]$.

Los catalizadores fueron caracterizados por EXAFS y quimisorción de H_2 , O_2 y CO . Por medio de EXAFS se encontró que el W ya sea en cualquiera de los precursores bimetálicos ayudo a mantener el Pt en una forma altamente dispersa durante el tratamiento de H_2 (reducción de H_2 a 400°C por 2 h) conduciendo a la formación de clusters de Pt de únicamente 4 a 6 átomos de Pt en promedio.

Resultados de EXAFS sobre Pt indican una sustancial contribución de Pt-W en muestras preparadas a partir de los precursores bimetálicos, pero no en muestras preparadas a partir de los dos precursores monometálicos, los números de coordinación Pt-W en las primeras muestras fueron de alrededor de 2 y 1, en promedio la distancia entre átomos de Pt y W fue de 2.71 Å. Por su parte el análisis del W indicó unas interacciones de W-P sustanciales en las muestras preparadas a partir de los precursores bimetálicos con un número de coordinación promedio W-Pt de alrededor de 1 a una distancia de 2.71 Å.

Los resultados son consistentes con la inferencia de que unidades W-Pt-W (o Pt-(W₂)-Pt) en el precursor fueron retenidos siguiendo la remoción de los ligandos por el tratamiento de reducción con H_2 . Los datos de EXAFS también mostraron que las interacciones Pt-W en muestras preparadas a partir de precursores bimetálicos fueron lo suficientemente fuertes para ser mantenidos incluso bajo condiciones de oxidación/reducción a temperaturas de 400°C .

En adición a las contribuciones metal-metal, los datos de EXAFS muestran interacciones sustanciales de ambos Pt y W con átomos de O_2 del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se infiere que los “clusters” de Pt son estabilizados en un estado altamente disperso por sus interacciones con los cationes de W (identificados por los datos de adsorción de oxígeno) los cuales fueron mantenidos en el lugar por interacciones con los átomos de O_2 superficial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (indicado por los datos de EXAFS).

En contraste la muestra preparada a partir de los dos precursores monometálicos está caracterizada por una carencia o falta de interacción Pt-W y por partículas de Pt relativamente grandes. Los clusters de Pt soportado hechos a partir de precursores bimetálicos mostraron quimisorción de CO , de H_2 y actividades catalíticas en la hidrogenación de tolueno más bajas, que los correspondientes valores para las muestras hechas a partir de los precursores monometálicos, los cuales incorporaron partículas de Pt más grandes.

Por otra parte los catalizadores conteniendo W fueron un orden de magnitud más activos que Pt/ Al_2O_3 para la hidrogenación de crotonaldehído para dar alcohol crofílico aunque estos catalizadores fueron aún no selectivos para esta reacción. Los datos indican que W formó islas microscópicas aisladas sobre la alumina, influenciando la adsorción y catálisis del Pt por su proximidad al W. Datos de literatura indican que otras combinaciones de metales nobles y oxofílicos sobre soportes óxidos se comportan similarmente.

En otro estudio de catalizadores bimetálicos soportados que incorporan W en donde se ha sustituido el Pt por el Pd soportado en Al_2O_3 los catalizadores fueron evaluados en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno con catalizadores Pd-W y Pd-Co los cuales resultaron ser resistentes a la presencia del azufre [48].

En este estudio la incorporación de W sobre catalizadores de Pd/ Al_2O_3 mostró que promueve la resistencia al envenenamiento del catalizador por compuestos de azufre en la hidrogenación selectiva de estireno. Se encontró que los catalizadores bimetálicos tanto de Pd-W como de Pd-Co fueron más activos que el catalizador monometálico de Pt/ Al_2O_3 y además se menciona la presencia de interfases de Pd-W muy activas.

En la preparación de catalizadores bimetálicos sobre Al_2O_3 , Aboul Gheit (1995)[42] señalan que para el caso del catalizador de Pt-W es necesario establecer dos etapas de impregnación (con

H₂PtCl₆ y paratungstato de amonio) para que los dos metales queden homogéneamente distribuidos debido a su diferencia en velocidades de adsorción, a diferencia de sistemas como el Pt-Ir (H₂PtCl₆ y ácido cloroirídico) en donde la velocidad de adsorción de los precursores es muy parecida.

Explorando otros tipos de soportes, Alkady et al.(1993)[43] prepararon catalizadores bimetalicos de Pt-W y fueron evaluados en la hidroconversión del n-heptano. El catalizador se preparo conteniendo Pt, W, Ge, Ir o Re soportado sobre Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ o mordenita-H. Los catalizadores se evaluaron en un reactor catalítico de alta presión en flujo de H₂. La combinación bimetalica incluyo 0.35%Pt mas W, Ge, Ir o Re (0.35%).

Los metales se impregnaron usando ácido cítrico como agente mejorador de impregnación lográndose altas dispersiones de metal. En la hidroconversión de n-heptano la combinación de W, Ir o Ge con el Pt en Al₂O₃ disminuyó la selectividad a la isomerización arriba de 450°C. Por otra parte el Ge e Ir mejoraron la selectividad de hidrogenación del catalizador de Pt.

Sin embargo el W disminuyó ambas selectividades de las reacciones de hidrogenación e isomerización del n-heptano. El cambio de soporte catalítico a SiO₂-Al₂O₃ o mordenita-H modificó la selectividad a la reacción de isomerización. Este comportamiento observado en la selectividad fue mejor que al utilizar la combinación con Re o con W respectivamente

En otro estudio, Farbotko et al. (1991) [49] han preparado catalizadores de Pt/WO₃-Al₂O₃ impregnando el Pt con los métodos a mojado incipiente y el húmedo normal. Se ha observado de los resultados de quimisorción de O₂ e H₂, que el catalizador de Pt preparado por el método de mojado incipiente se obtiene una dispersión 3 veces mayor de Pt comparada con la dispersión obtenida para los catalizadores preparados por el método húmedo. Adicionalmente, se estudio el efecto desactivante que produce la alta temperatura de calcinación (850 K) sobre la reactividad de quimisorción de H₂ y O₂.

El cambio de soporte también ha sido explorado para los catalizadores de Pt-W estudiando la reformación del 3-metilhexano. Se estudió el aumento en la carga de W y el uso de SiO₂ en lugar de la Al₂O₃. Este cambio se reflejó en una disminución en la actividad total y selectividad de aromatización. La espectroscopia de rayos-X de fotoelectrón (XPS) fue usada para estudiar estos catalizadores.

Las especies de W estuvieron fuertemente ancladas sobre el soporte a baja concentración de W. Las especies de W₂O₇ no fueron reducibles (W⁶⁺) y no estuvieron accesibles catalíticamente. Al parecer el W esta obstruido por pequeñas partículas de Pt y cuando el contenido de W está más allá de la monocapa, una fracción de W produce especies reducibles y grandes partículas de Pt son accesibles desde la superficie. Sin embargo otra fracción de W resulta fuertemente anclada en el soporte, resultando en especies no reducibles ni accesibles [50].

Otro trabajo previo al estudio de EXAFS de catalizadores de Pt-W/Al₂O₃ pero ahora en MgO fue hecho por Alexeev et al. (1996) [44] quienes mostraron que cuando se preparan catalizadores usando un precursor bimetalico de Pt y W tal como [Pt{W(CO)₃(C₅H₅)₂(PNC)₂}] y así mismo una mezcla de los precursores monometalicos [PtCl₂(PNC)₂] y [W(CO)₆], se obtienen catalizadores en donde el W disminuye la quimisorción del CO y el H₂, la reducción fue mayor en las muestras preparadas con el precursor que contenía los 2 metales que en el catalizador preparado a partir de la combinación de los precursores monometalicos. EXAFS mostró números de coordinación de 2 y distancias Pt-W de 2.71 Å.

El catalizador preparado a partir del precursor bimetalico fue más de un orden de magnitud menos activo para la hidrogenación de tolueno que el catalizador preparado a partir de los dos precursores monometalicos.

En un estudio de reacción catalítica de n-hexano Farbotko,et al.(1993)[51] prepararon catalizadores de Pt-W/Al₂O₃ usando una relación atómica de Pt/W de 1, caracterizaron sus muestras por TEM, TPR y TPD de H₂. Los autores encontraron pocas diferencias en las reacciones catalíticas

y baja isomerización además de que la reacción procede por mecanismos tradicionales de migración de enlace y de formación de compuestos cíclicos y la migración del metilo es favorecida.

No fue encontrada ninguna correlación entre la contribución relativa del mecanismo cíclico y la hidrogenólisis no selectiva del metilciclopentano. Encontraron que tanto el 2 metil pentano y el 2 metilpenteno siguieron una trayectoria de reacción similar, además de que la interfase Pt-WOx es responsable para el comportamiento catalítico del sistema. Ellos propusieron un mecanismo para la hidrodesintegración y para la isomerización.

Por su parte M'Boungou et al., (1991)[39] estudiaron catalizadores bimetálicos de Pt-W soportados tanto en Al₂O₃ como en SiO₂ aplicando técnicas como XPS y la hidroconversión del 3-metilhexano. Los autores encontraron que al aumentar el contenido de W la actividad total y la selectividad a aromáticos disminuye. Encontraron W fuertemente "anclado" al soporte a bajas concentraciones así como W no reducible en forma de W⁶⁺ y no accesible catalíticamente. El W es impedido por pequeñas partículas de Pt y al aumentar la carga de W arriba de la monocapa entonces hay una migración a la superficie y una porción de WOx son reducibles y otra no.

Los mismos autores en otro trabajo estudiaron la misma reacción y encontraron que a bajas concentraciones de W en el bimetálico Pt-W/Al₂O₃ existe un incremento de la actividad y la selectividad en aromatización [38], comparados con el catalizador de Pt/Al₂O₃. Los cambios en la actividad y selectividad en los catalizadores de Pt-W son atribuidos a una interacción moderada del W que hace entre el Pt y la Al₂O₃ la cual modifica el tamaño de partícula metálica.

Estos cambios son observados en catalizadores de Pt-con alto contenido de W/Al₂O₃ y en Pt-W/SiO₂. Por otra parte la formación del carburo superficial y modificación de la quimisorción de H₂ puede ser propuesta para explicar la reactividad bajo una baja presión de H₂.

Otros estudios catalíticos de sistemas bimetálicos de Pt-W y Pt-Mo soportados en SiO₂ fueron hechos utilizando en la preparación compuestos organometálicos de W y Mo para la aplicación en la reacción de hidroconversión de neopentano [60-61]. Los catalizadores bimetálicos mostraron una disminución de la selectividad a la reacción de isomerización con un incremento de actividad hacia la reacción de hidrogenólisis tomando como comparación el catalizador de Pt/SiO₂.

Varias contribuciones se han hecho de este sistema bimetálico de Pt-W soportado en SiO₂ por Regalbuto et al.,(1988) [52] en este trabajo se estudiaron los catalizadores en la reacción de NO con CO usando la espectroscopia FTIR dentro de un reactor "in situ" de recirculación. Se encontró que la adición de WO₃ al sistema Pt/SiO₂ aumento la actividad en dicha reacción. Dicha adición permitió disminuir la cobertura superficial del CO.

Los cristallitos de Pt fueron decorados por subóxidos de WO₃ y sitios de adlineación resultaron de la decoración del WOx sobre el Pt y fueron responsables de los efectos promocionales y la cinética. Se encontró una correlación entre la actividad aumentada y la concentración de sitios de adlineación para explicar la cinética y los resultados de IR. La adición de WO₃ al Pt/Al₂O₃ se sugiere que se produce un pequeño número de sitios de adlineación que tienen alta actividad de disociación de NO.

Otro trabajo de Regalbuto et al.,[46] del sistema Pt-W/SiO₂ encontraron que la presencia de WO₃ disminuyó el tamaño de cristalito de Pt final además que la quimisorción de CO disminuyo sensiblemente debido a las interacciones Pt-WOx. Cambios en la energía de enlace electrónica sugieren que la transferencia electrónica de carga podría tomar lugar. Los autores proponen un modelo de partículas de Pt decoradas por WOx parcialmente reducidas.

Completando sus estudios sobre caracterización de catalizadores de Pt-W/SiO₂, en otra investigación Regalbuto et al., (1987) [53] prepararon unos catalizadores modelo de Pt y WOx soportados en SiO₂ montados en una rejilla para estudios de TEM y las mismas regiones de los catalizadores fueron observadas durante los pretratamientos. Después de la impregnación y de una segunda calcinación se observaron [capas de material](#).

Derivado de este estudio se sugiere que el fuerte estado de interacción metal- soporte (SMSI) proviene de especies monodispersas de óxidos de W formadas durante el segundo paso de calcinación a baja temperatura.

Por otra parte se han preparado catalizadores de Pt promovidos con Re, W y Mo con el fin de sustituir parcialmente la cantidad de Pt en la hidrogenación de aromáticos [62]. Se encontró que en ausencia de Pt, estos metales son catalíticamente inactivos. En la reacción de hidrogenación a alta temperatura ($> 100^{\circ}\text{C}$) Re, W y Mo parecen sustituir al Pt hasta al menos un 66, 50 y 33 % de los átomos de Pt respectivamente, proporcionando casi la misma conversión que el Pt.

A bajas temperaturas de hidrogenación (50°C) el catalizador conteniendo 0.6% Pt es más activo que aquellos conteniendo combinaciones bimetalicas. A bajas temperaturas de reacción cuando se tiene una alta sustitución de Pt por el W parece funcionar mejor, así un catalizador de 0.3% Pt-0.3%W y tiene la misma actividad que un catalizador de 0.6% peso de Pt. En el caso del Mo cuando se combina con el Pt parece actuar como un inhibidor y no como promotor [54]. Otra publicación sobre el mismo tema fue hecha por los mismos autores [55].

En otro trabajo del mismo Aboul-Gheit (1982) [56] estudio el efecto del Cloro en catalizadores de Pt-W y Pt-Ge sobre Al_2O_3 en la hidrogenación del benceno e hidroconversión de n-heptano. Estos autores encontraron que para la hidrogenación de benceno, el Ge disminuyó la actividad del Pt particularmente cuando el Cloro estuvo presente. Para la isomerización de n-heptano el Ge también disminuyó la actividad del Pt en presencia de Cloro.

Sin embargo el W disminuyó la isomerización principalmente en ausencia de Cloro. Para la desintegración de n-heptano el Ge mejoro la actividad del Pt en presencia del Cloro, mientras que el W disminuyo la actividad del Pt en ambos casos con ausencia y presencia de Cl. Estos autores también encontraron que la reacción de deshidrociclización de n-heptano no fue significativa.

Por su parte los investigadores rusos han contribuido a este sistema bimetalico de Pt-W sobre SiO_2 , tales como Kuznetzov (1976)[57] y Ioffe (1977) [30] encontraron que el W se encontró en un estado de oxidación de baja valencia. Se identifico alta dispersión del Pt a una temperatura de reducción de hasta 700°C , además la actividad catalítica aumentó (ya sea por gramo de Pt o por átomo superficial de Pt) para la hidrogenación de benceno y particularmente para la hidrogenólisis del etano, además disminuyo la adsorción de H_2 y CO sobre los catalizadores reducidos.

Este sistema bimetalico parece ser buen ejemplo de la interacción metálica del Pt con el W, ya que la SiO_2 parece tener menor interacción metal soporte que la Al_2O_3 . Los autores sugirieron un modelo para explicar los datos experimentales en donde se asume la formación de especies superficiales en los cuales los agrupamientos de platino metálico son estabilizados por integración con los iones de W de baja valencia enlazados al soporte.

Por otra parte, se publicó una patente del catalizador de Pt-W/ Al_2O_3 [23] en que se demuestra que este catalizador ,bimetalico fue mas selectivo a la formación de aromáticos en función del tiempo (más de 7 h) que el catalizador comercial de Pt-Re/ Al_2O_3 y además fue más activo que el catalizador comercial de Pt/ Al_2O_3 .

El método de preparación consistió en mezclar simultáneamente tanto el H_2PtCl_6 como el WCl_2 en solución con alcohol etílico e impregnar la Al_2O_3 , luego secar en flujo de N_2 a 121°C por 16 h y se redujo en flujo de H_2 a 482°C durante 16 h evaluando el catalizador en la reacción de hidroconversión de n-octano. Se mencionó que colocando los dos precursores de Pt y de W juntos se favorece la selectividad a la formación de aromáticos.

En otra patente se menciona que un catalizador de Pt promovido con W y Ge sobre Al_2O_3 se ha desarrollado para el proceso de reformación de naftas [59] en donde se utilizaron bajos contenidos de metal (0.1% peso W, 0.2% Ge y 0.375%Pt) promovidos con 0.6% de Cloro. Los resultados de conversión así como de selectividad y producto reformado demostraron una clara superioridad en los valores de índice de octano, respecto de un catalizador de Pt/ Al_2O_3 preparado de

igual manera. Se sugiere en la patente que el W actúa junto con el Ge para promover y estabilizar al Pt.

La estabilización de los sitios metálicos superficiales debe investigarse debido a que estos catalizadores serán puestos en operación especialmente a altas temperaturas. La estabilización se ha logrado en sistemas como Pt-Re [11] y Pt-Sn [12,13] sin embargo es un fenómeno que no se ha explicado suficientemente.

2.2.- Resumen de los antecedentes

En general en los catalizadores de Pt y W soportados en Al_2O_3 se observa que los óxidos de W no son reducibles a temperaturas menores a 500°C y que están en estado iónico como W^{6+} . El efecto de la adición del W al catalizador de Pt/ Al_2O_3 en la selectividad a isómeros varia dependiendo del procedimiento de preparación y del soporte como SiO_2 - Al_2O_3 . En algunos estudios la presencia del W disminuye esta selectividad y en otros la mejora. En algunas preparaciones esta adición mejora la selectividad a la formación de aromáticos.

El W favorece la formación de apiñonamientos (clusters) de Pt en Al_2O_3 en forma altamente dispersa después de la reducción en H_2 . Las distancias entre átomos de Pt y W no van más allá de 2.7 \AA . La fuerza de unión entre átomos de Pt y W permite que aún después de la oxidación /reducción en H_2 prevalezcan estructuras W-Pt-W unidas.

Los clusters de Pt altamente dispersos son estabilizados por sus interacciones con los cationes de W los cuales son mantenidos en su lugar por fuertes interacciones con los átomos de O_2 de la superficie de la Al_2O_3 . El método de preparación usando precursores monometálicos ya sea de Pt o de W producen partículas de Pt más grandes que cuando se utiliza un precursor bimetálico de Pt-W.

En catalizadores de Pt/ SiO_2 promovidos por WO_x se encontraron partículas de Pt decoradas con sub-óxidos de WO_3 y la creación de sitios de adlineación que estuvieron relacionados con la actividad de disociación del NO.

También en este soporte, la adición de WO_x al sistema Pt/ SiO_2 disminuyó el tamaño de cristalito de Pt y la quimisorción de H_2 y CO. La fuerte interacción metal-soporte (SMSI) en estos catalizadores de Pt/ WO_x - SiO_2 proviene de la presencia de especies iónicas de W^{6+} monodispersas formadas durante la calcinación.

2.2.- HIPÓTESIS

Se sabe que metales como Re, Sn e Ir promueven la actividad y longevidad del catalizador de Pt en Al_2O_3 en el proceso de Reformación de naftas. En la literatura se menciona que estos metales disminuyen o inhiben el proceso de sinterizado y promueven la eliminación de depósitos de coque.

También se ha mencionado que la presencia de un metal en estado iónico en la Al_2O_3 contribuye a evitar el sinterizado del Pt, a modificar la acidez del soporte y a modificar la selectividad en reacciones con hidrocarburos. Sin embargo esto no ha sido probado completamente.

Un promotor interesante para probar esta idea es el W ya que ha demostrado que se encuentra como ión W^{6+} en la Al_2O_3 cuando se reducen los oxiclurocomplejos de Pt a metal.

Se supone que la presencia de óxidos de W en la superficie de la Al_2O_3 podría ayudar a estabilizar térmicamente la Al_2O_3 , estabilizar las partículas de Pt y disminuir los sitios ácidos de Lewis del soporte.

Este efecto promotor del W sobre las partículas de Pt y sobre los sitios ácidos, podría ayudar a mejorar el desempeño catalítico a la producción de aromáticos e isómeros ya que los sitios ácidos de Lewis promueven principalmente las reacciones de hidrogenación.

2.3.- OBJETIVO

Estudiar el efecto de un metal promotor en estado iónico como W^{6+} cuando es depositado en el catalizador de Pt/Al_2O_3 a efecto de contribuir a esclarecer las teorías actuales sobre cuál es el papel que el promotor ejerce sobre los efectos geométricos o electrónicos en la estabilización de las partículas de Pt y su relación con la selectividad hacia reacciones de deshidrociclización e isomerización de hidrocarburos parafínicos y con su resistencia a la desactivación por coque.

2.3.1.- Objetivos Específicos

1. Determinar cómo afecta la concentración de W^{6+} (o también WO_x) en la dispersión y grado de reducción del platino, en la acidez del soporte y en la hidroconversión de n-heptano cuando los catalizadores se reducen a $500^\circ C$ y a $800^\circ C$.
2. Investigar qué tipo de estructuras de óxidos de Pt y de W se forman.
3. Determinar cómo afecta el método de preparación simultáneo y secuencial, en la dispersión del Pt, en la acidez del soporte y en la actividad catalítica.
4. Determinar como afecta el tratamiento de reducción de estos catalizadores en condiciones de reacción oxidante (la combustión de propano en aire).

3.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1.- Preparación de catalizadores de Pt y W soportados en Al₂O₃.

En la preparación de estos catalizadores de Pt y W se utilizó γ -Al₂O₃ (Ketjen-0003P) comercial, en forma de polvo (tamaño de partícula de 0.01 a 0.0125 μ m), teniendo las siguientes características: área específica (BET) de 172 m²/g, volumen de poro de 0.22 cm³/g y densidad compacta de 0.8 g/cm³.

3.1.1.- Preparación de catalizadores de Pt/Al₂O₃

Se prepararon tres catalizadores de Pt utilizando el método de intercambio aniónico [60], variando el contenido de Pt desde 0.4, 1 y 3% peso soportados en γ -Al₂O₃ comercial (Ketjen). El procedimiento consistió en preparar una solución con H₂PtCl₆ (Alfa Products, Ventron) con una concentración de 3.3 x 10⁻³ M (como Pt) a 60°C a la concentración requerida para alcanzar el contenido de Pt ya mencionado manteniendo una agitación continua y se midió el pH continuamente con un equipo Conductronic PH-10. A esta solución se le adicionó una cantidad constante de γ -Al₂O₃ durante 1 h.

Posteriormente se filtró, se secó a 110°C por 24 h y se calcinó a 500°C por 2 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron: P_{0.4}, P₁ y P₃. Los resultados de composición y de área específica se muestran en la Tabla 4.1

3.1.2.- Preparación de catalizadores de WO_x/Al₂O₃

Los catalizadores conteniendo WO_x sobre γ -Al₂O₃ fueron preparados por intercambio con una solución acuosa de paratungstato de amonio (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁.5H₂O, (Aldrich) con una concentración de 7.68 x 10⁻³ M (como W) [31,61].

Se prepararon cuatro sólidos con contenidos de W desde 0.17 hasta 1.7% peso (Tabla 4.1) los cuales se nombraron como W0.17 a W1.7. La variación del pH durante el intercambio se midió por medio de un equipo conductronic PH-10.

3.1.3.- Preparación de catalizadores de Pt-WO_x/Al₂O₃ por impregnación simultánea

Estos catalizadores bimetálicos se prepararon por intercambio aniónico [60] a partir de una solución conteniendo ácido cloroplatínico H₂PtCl₆.6H₂O (Alfa Products, Ventron) con una concentración de 3.3 x 10⁻³ M (como Pt) y a partir de otra solución conteniendo (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁.5H₂O, (Aldrich) con una concentración de 7.68 x 10⁻³ M (como W).

Una vez que esta solución fue preparada en agua desmineralizada, con las concentraciones adecuadas, se mantuvo en agitación a 50°C y se adicionó γ -Al₂O₃ en polvo durante 60 min. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del protocolo de preparación. El pH fue medido con un equipo Conductronic PH-10 durante el intercambio.

Una vez que se estabilizó la variación de pH (aproximadamente 60 min) el polvo resultante se filtró, se secó en estufa con vacío a 110°C durante 18 h y se calcinó a 500°C durante 2 h para oxidar los precursores intercambiados en la Al₂O₃. Finalmente los catalizadores fueron reducidos a 500°C o a 800°C durante 2 h en flujo de H₂ para obtener el Pt en forma metálica en la superficie de la γ -Al₂O₃. Estas muestras se denominaron PW con un número enfrente que significa la relación W/Pt.

Procedimiento de impregnación simultáneo

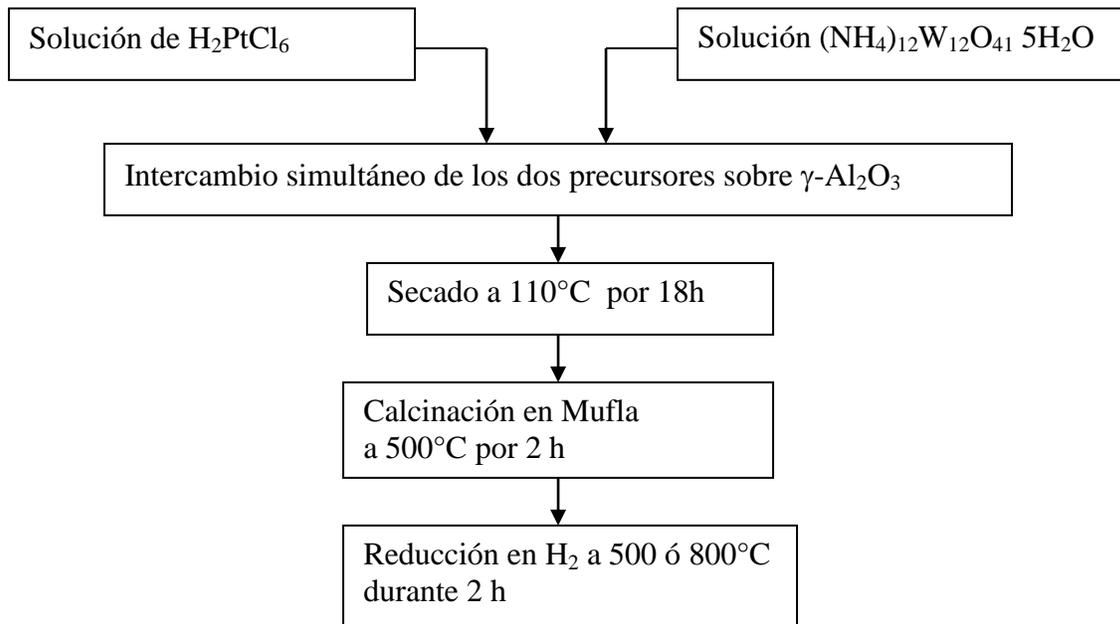


Figura 3.1 Procedimiento de preparación de catalizadores de Pt y W en γ - Al_2O_3 por impregnación simultánea.

3.1.4.- Preparación de catalizadores de Pt/ WO_x - Al_2O_3 en forma Secuencial

Se prepararon seis catalizadores iniciando la impregnación de $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa en γ - Al_2O_3 . Una vez que se intercambió el precursor de W en γ - Al_2O_3 a diferentes concentraciones (desde 1 hasta 22% peso de W) fue filtrado, secado a 110°C por 12 h y calcinado a 500°C durante 2 h (Figura 3.2).

En seguida se intercambió H_2PtCl_6 con el sólido anterior tratando de mantener constante la concentración de 0.37% Pt. Estos sólidos se secaron a 110°C , 18 h y en seguida se calcinaron a 500°C por 2 h. La nomenclatura de las muestras se formó como sigue: la letra W significa tungsteno y el número significa la relación W/Pt. La letra P significa que contiene Pt, de esta manera el catalizador W3.3-P significa que contiene una relación W/Pt de 3.3 y 0.37%Pt preparado secuencialmente.

Adicionalmente a las muestras anteriores, se preparó un catalizador secuencial pero invirtiendo el orden de intercambio, es decir se intercambió primero la solución de H_2PtCl_6 en Al_2O_3 para alcanzar un 0.37% de Pt luego se secó a 110°C por 18 h, y posteriormente se intercambió este sólido con $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 1% W. Finalmente se secó y calcinó a 500°C por 2 h. Se le denominó P3.4-W.

3.1.4.1.- Preparación de catalizadores de Pt/ WO_x - Al_2O_3 sol gel en forma secuencial

Se preparó Al_2O_3 sol gel usando el método de Yoldas, (1975)[62] que consistió en hidrolizar una solución de trisecbutóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ en etanol (relación molar de 1/50) (Figura 3.3). La mezcla se dejó agitando por 1 h a 60°C . Después de dejar envejecer un día, el sólido obtenido se secó a 110°C por 24 h. El siguiente paso fue impregnar el $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ a 25°C

mediante intercambio iónico durante 1 h, luego se filtró, se secó a 110°C por 12 h y se calcinó a 600°C por 12 h. Finalmente se impregnó H_2PtCl_6 en solución acuosa a 60°C durante 1 h. El sólido filtrado se secó a 110°C por 18 h y se calcinó a 600°C por 12 h.

Procedimiento de preparación secuencial

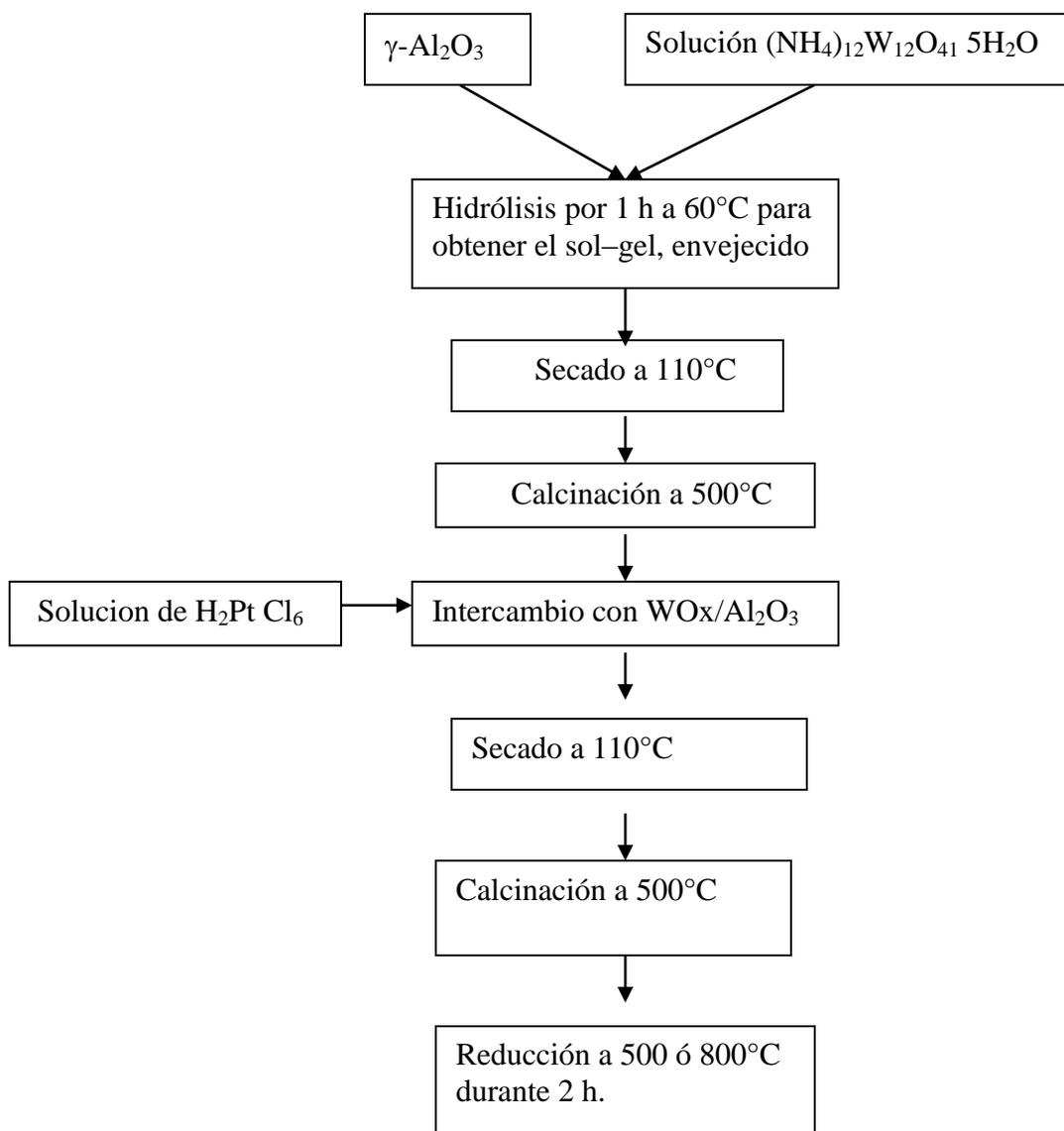


Figura 3.2 Procedimiento de preparación de catalizadores de Pt y W en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por impregnación secuencial iniciando con el intercambio de $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y luego con el intercambio de H_2PtCl_6

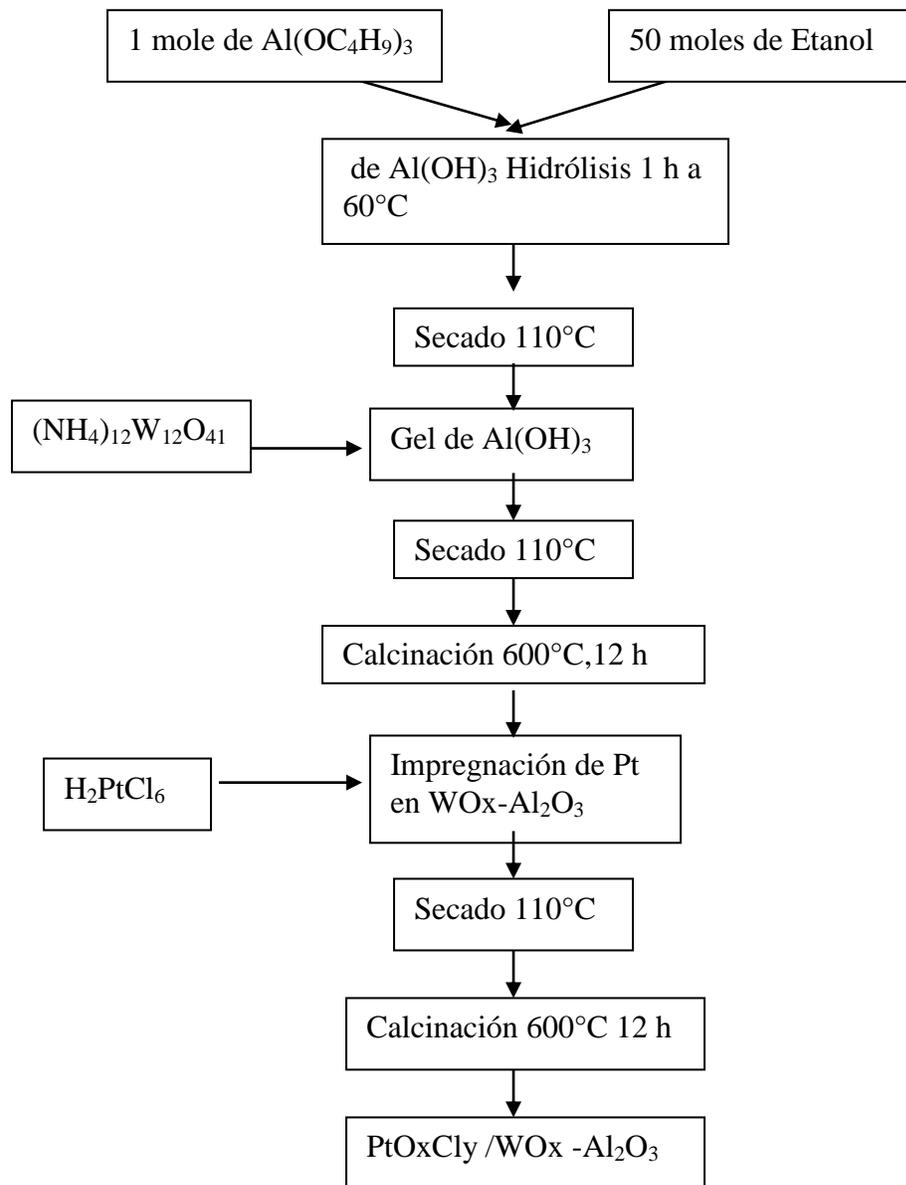


Figura 3.3. Procedimiento para la preparación de catalizadores soportados en Al_2O_3 sol gel impregnados en forma secuencial, primero con $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ y luego con H_2PtCl_6 .

3.1.5.- Preparación del soporte $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ por coprecipitación de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$

Con el fin de determinar el efecto del W cuando se coprecipita con los hidróxidos de Al se prepararon muestras de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ con $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ a un pH de 9-10 utilizando el NH_4OH como agente básico (Figura 3.4). Las cantidades de $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calcularon en base a la

concentración de W equivalente a la concentración de W de los catalizadores preparados secuencialmente (Figura 3.2).

Una vez coprecipitados los sólidos en solución acuosa a 60°C se filtraron y se secaron a 110°C durante 18 h para finalmente determinar el área BET y someterlos a cuatro temperaturas de calcinación: 500, 650, 800 y 950°C durante 6 h a fin de conocer el área y la distribución de tamaño de poro.

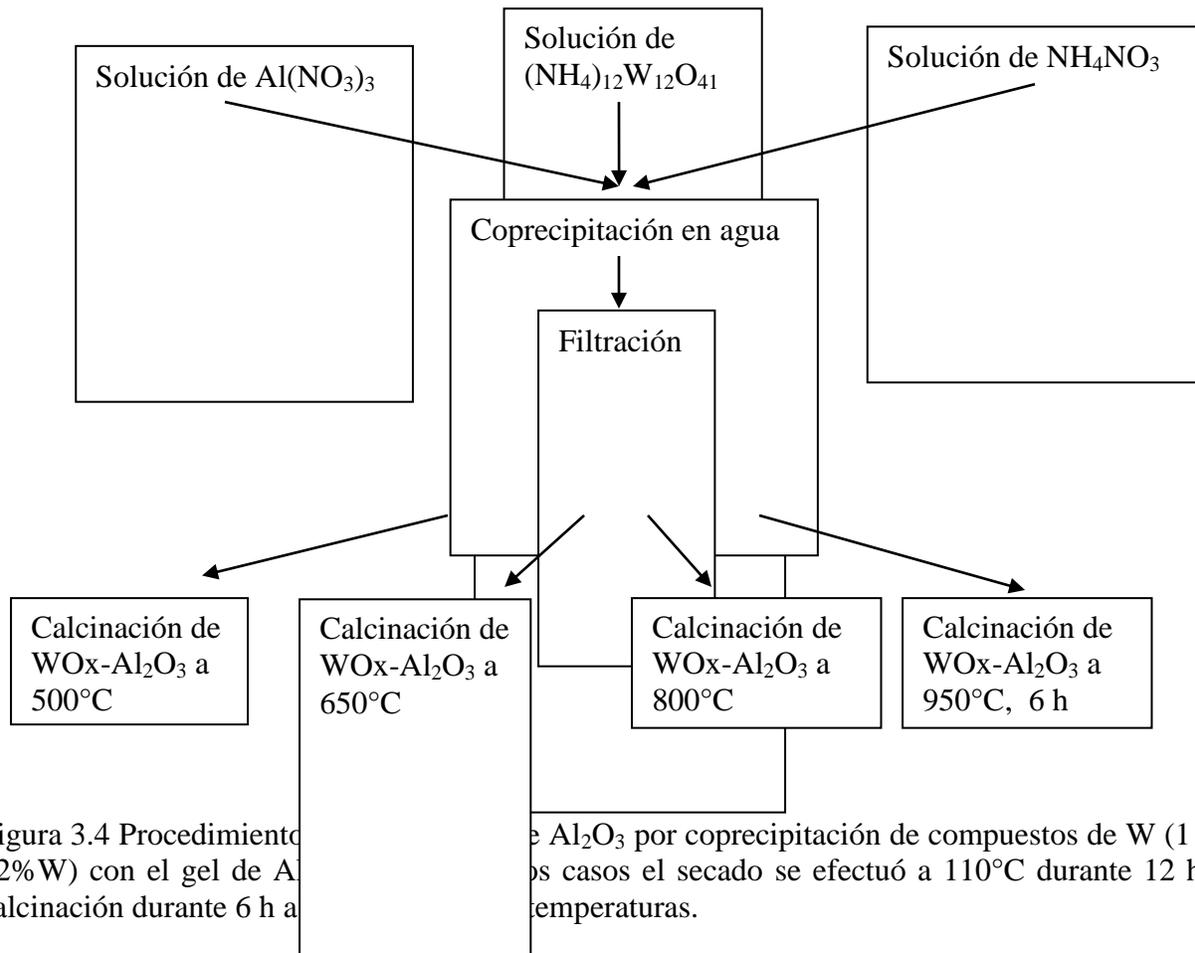


Figura 3.4 Procedimiento de síntesis de $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ por coprecipitación de compuestos de W (1 hasta 22%W) con el gel de Al_2O_3 en los casos el secado se efectuó a 110°C durante 12 h y la calcinación durante 6 h a las diferentes temperaturas.

3.2.- Técnicas de Caracterización.

3.2.1.- Análisis del contenido de Pt y W por Absorción Atómica.

El contenido de Pt y W fue determinado por espectroscopia de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer Mod.AAnalyst 400 se utilizaron soluciones estándar tanto de Pt como de W. Para el análisis se utilizó 0.5 g de catalizador y el contenido se expresó en porcentaje peso. Este análisis puede dar un error de 0.05 % (ver Apéndice A) [63].

3.2.2.- Análisis de Cloruros

El análisis de cloruros se efectuó por el método Volhard [64].(Ver Apéndice A) Se utilizó 1 g de catalizador el cual se sometió a una digestión ácida con ácido sulfúrico. Los gases resultantes se recolectaron en un matraz con AgNO_3 , el cloro presente formó AgCl y el AgNO_3 en exceso se valoró con tiocianato de amonio (NH_4CNS) por retroceso usando como indicador visual un alumbre férrico. El cloro se analizó a niveles de hasta 0.01% peso. Los contenidos de cloro se muestran en la sección de resultados y en la Tabla 4.1

3.2.3.- Área Específica (BET).

El área específica (BET) de los catalizadores se determinó por fisisorción de N_2 [65](ver Apéndice A). Cada muestra se desgasificó a una presión de (1×10^{-3} Torr) y 300°C durante 3 h para eliminar agua y gases como el CO_2 . Posteriormente se efectuó la fisisorción de N_2 a baja temperatura en un equipo ASAP-2000 (Micromeritics). Se determinó la isoterma para cada catalizador y se calculó el área específica, volumen y diámetro de poro promedio. El error de la técnica fue de ± 5 %.

3.2.4.- Reducción con Temperatura Programada (TPR)

La reducción de los complejos oxidados de Pt y de W se determinó por medio de la integración de los picos o señales debidas al consumo de H_2 , durante la reducción con temperatura programada. Para ello se utilizó un equipo estándar de flujo continuo [66] con una trampa de acetona-hielo seco (ver Apéndice A).

Después de la calcinación, las muestras se sometieron a vacío (1×10^{-5} Torr) y calentamiento a 500°C durante 16 h para ser desgasificadas. Posteriormente se estabilizaron a temperatura ambiente (25°C) y se inició la alimentación de una mezcla gaseosa conteniendo 5 % vol. de H_2 en Ar (Matheson UHP). Cada muestra se calentó a un programa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por medio de un programador de temperatura (West 2040), habiéndose verificado que la variación de la temperatura respecto del tiempo fuera lineal. El consumo de H_2 en unidades de área de integrador, se calibró por medio de la reducción de una muestra de CuO másico en una electrobalanza Cahn-RG cuyos resultados se utilizaron en la reducción de la misma muestra en el equipo de TPR, de tal forma que bajo las mismas condiciones de reducción se obtuvo la relación de mmoles de H_2 consumido/unidad de área.

3.2.5.- Quimisorción de H_2 y Titulación $\text{O}_2\text{-H}_2$

Esta técnica permitió determinar cuánto Pt es activo para la quimisorción de H_2 y O_2 del total depositado en la Al_2O_3 (llamado dispersión de Pt). Por medio del método volumétrico convencional (ver Apéndice A) se determina la quimisorción de H_2 o la cantidad de O_2 consumida por titulación del H_2 previamente quimisorbido en el Pt [67]. Estos gases se quimisorben o reaccionan produciendo agua que se adsorbe en Al_2O_3 . Los catalizadores en polvo (0.5 g) se estudiaron en un equipo volumétrico convencional donde se determinaron los consumos H_2 por quimisorción, (o por titulación $\text{O}_2\text{-H}_2$), utilizando la diferencia de los consumos de H_2 total menos el H_2 fisisorbido. Las moles de H_2 se determinaron a partir de las isotermas (cuando $P \rightarrow 0$ Torr) [68].

Las muestras fueron colocadas en una celda de vidrio después de ser reducidas en H₂ (100 torr) a 500°C por 2 h y se desgasificaron por 18 h en alto vacío (1 x 10⁻⁵ Torr). Todas las quimisorciones de H₂ o las titulaciones O₂-H₂ fueron hechas a 25°C.

El cálculo de la dispersión metálica (D) del Pt a partir de los consumos de H₂ y/o O₂ se efectuó con la ecuación (3.1) y se expresa en % de Pt activo [68].

$$D = n N[\text{Oc}] / [t/\text{Mm}] \times 100 \quad (3.1)$$

Donde: n = sitios de Pt que quimisorben/por molécula de O₂(o H₂) adsorbida.

N = Número de Avogadro (6.023 x 10²³ moléculas/mole)

Mm = Peso molecular del gas en cuestión (O₂ o H₂)

Oc = Oxígeno quimisorbido en moles/g de catalizador

t = Contenido de Pt en g/g de catalizador.

3.2.6.- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)

Los espectros UV-vis por reflectancia difusa, de catalizadores en polvo se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian (Cary 5E) equipado con una esfera de integración [69] (ver apéndice A). Las muestras consistieron de polvos (malla 100) con el mismo grado de compactación [70] y mismos tamaños de partícula en el rango de 0.1 a 1 μm [71]. Se utilizó un estándar de politetrafluoroetileno como referencia. En este estudio se hizo un análisis de la superficie de catalizadores secos, calcinados en aire y reducidos en H₂.

Se estudiaron tres muestras de catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃ (Ketjen) conteniendo 0.37, 1 y 3% Pt (P_{0.4}, P₁ y P₃) que se colocaron dentro de una celda Harrick (Harrick Scientific Products, Inc.) equipada con una resistencia eléctrica para calentar desde 100 hasta 500°C. Con esta celda se pudo dar tratamientos térmicos “in situ” con flujo de gases (construida en acero inoxidable 316) y diseñada para estudios de reflectancia difusa.

Esta celda fue montada en un aditamento especial (Praying Mantis Diffuse Reflection Attachment) dentro del espectrómetro UV-Vis. Los procedimientos de calcinación y reducción de las muestras se realizaron “in situ” con aire o con H₂ cromatográfico (Infra-Air Products) usando un flujo de 0.2 ml/s respectivamente.

El tratamiento térmico de las muestras fue desde 100 hasta 500°C y el espectro UV-Vis fue registrado a 25°C después de cada paso o incremento de temperatura en presencia de flujo del gas correspondiente. El intervalo de análisis fue desde 200 hasta 3000 nm y la sensibilidad fue de 1 nm. Los espectros se restaron del espectro de la Al₂O₃ cuando estaban secos a calcinados y se estudio el efecto de la temperatura de oxidación y reducción en los óxidos de Pt.

Para un estudio posterior en algunas muestras se estudio la función de Kubelka-Munk para conocer la contribución de las especies superficiales de PtO_y o WO_x por substracción de espectros [72].

3.2.7.- Determinación de la acidez por Quimisorción de Piridina

Esta técnica involucra la determinación del espectro infrarrojo de piridina adsorbida en el catalizador en forma de pastilla delgada mediante prensado [73] a través de la cual debe atravesar el haz de luz y en ausencia de KBr (ver Apéndice A). Cada muestra se montó en una celda capaz de recibir calentamiento y vacío al mismo tiempo mientras que el espectro infrarrojo se registraba [74].

Cada muestra se trató en vacío de 1×10^{-4} Torr a 500°C durante 0.5 h y la piridina se adsorbió a 25°C a partir de una mezcla de piridina- N_2 al 4% durante 15 min. El espectro de piridina adsorbida se obtuvo en un equipo infrarrojo con transformada de Fourier (Nicolet) a varias temperaturas de adsorción, hasta alcanzar 500°C .

3.2.8.-Difracción de rayos-X (XRD)

En nuestro estudio, los patrones de difracción de las muestras previamente calcinadas se obtuvieron con el fin de investigar los cambios de fase en la Al_2O_3 utilizando un difractómetro Rigaku (Phillips X'pert) operado a 30 kV y 20 mA utilizando radiación $\text{CuK}\lambda$ ($\lambda=0.1541$ nm) a una velocidad de 0.02° /min entre 20° y 80° de 2θ con catalizadores analizados en polvo. Una descripción más detallada de la operación del equipo se tiene en el Apéndice A

3.2.9.- Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

Nuestros análisis se realizaron en una electrobalanza Cahn RG colocando una muestra de 100 mg y se le hizo pasar un flujo de N_2 , de aire o de H_2 de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se analizó la pérdida de peso en función de la temperatura. Una descripción más detallada de la operación del equipo se tiene en el Apéndice A

3.2.10.-Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Para los análisis de SEM los catalizadores fueron tamizados a malla 200 y fueron impregnadas con átomos de Au para mejorar la observación. Se utilizó un microscopio Jeol JSM-5910LV el cual se trabajó en vacío (1×10^{-6} torr). Una descripción más detallada de la operación del equipo se tiene en el Apéndice A

3.2.11.-Espectroscopia Raman

El espectro Raman de las muestras calcinadas se registró en el intervalo de longitud de onda desde 100 a 1400 cm^{-1} usando un aparato Thermo Nicolet Raman (modelo Almega) equipado con una fuente láser Nd:YVO4DPSS. La línea de excitación del láser fue 532 nm y la potencia fue de 25 mW. La muestra se colocó en una celda de vidrio no fluorescente con 16 barridos. La información se llevo a un gráfico. Ver Apéndice A

3.2.12.-Hidrogenación de benceno

La hidrogenación de benceno utilizando las muestras de catalizadores Pt y W se estudió en un microrreactor de flujo conectado en línea con un cromatógrafo de gases (Figura 3.5)

Se fijó la presión parcial de benceno (99.9 %, Merck) en 71.65 Torr usando un saturador de vidrio a temperatura constante de 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). El gas de arrastre fue H_2 y la presión global en el sistema fue de 590 Torr, manteniendo el flujo de H_2 en 1 ml/seg.

El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo de gases (Varian CP-3380) equipado con un detector de ionización de flama, una columna capilar VF-1 de 15 m y un software cromatográfico (Varian).

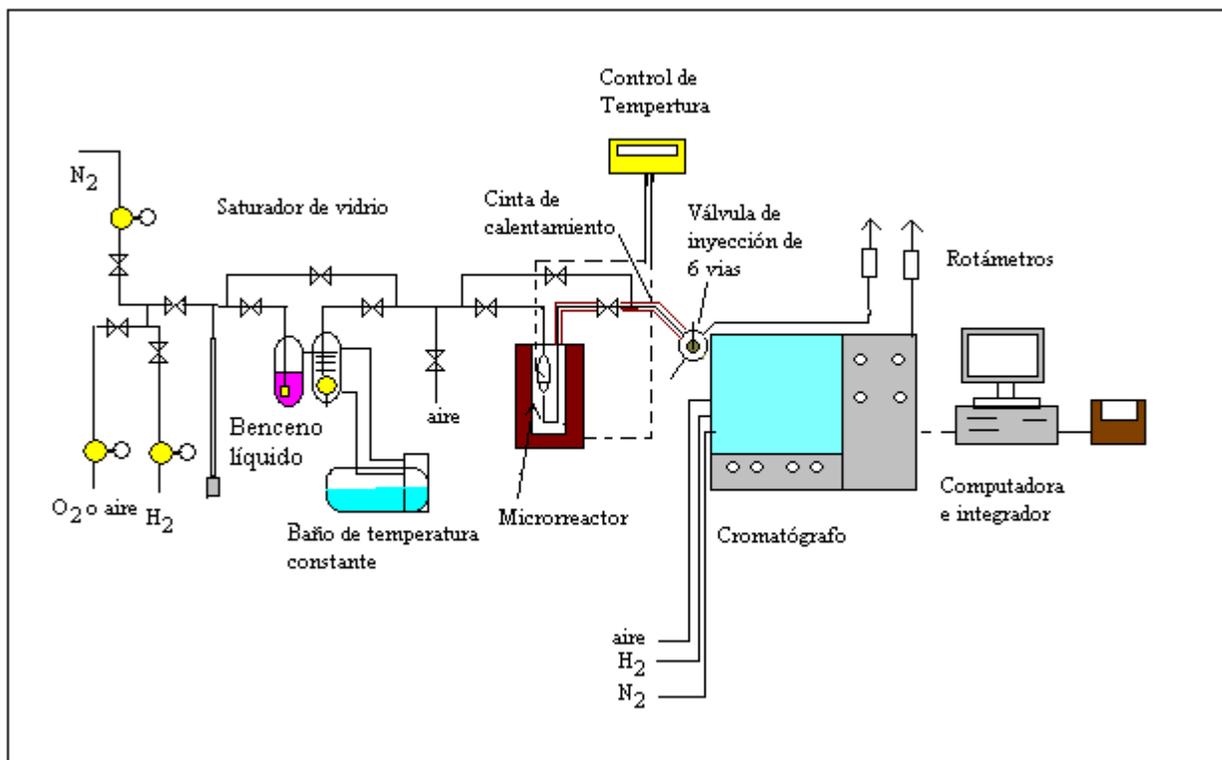


Figura 3.5. Instalación para la evaluación catalítica en microrreactor con análisis cromatográfico en línea.

La temperatura de reacción se mantuvo constante y controlada a $100^{\circ}C$. La conversión y la velocidad de reacción se calcularon por medio de curvas de calibración para benceno y para ciclohexano. Se utilizaron 50 mg de catalizador en cada evaluación.

Las pruebas de desactivación catalítica se llevaron a cabo bajo el régimen de reactor diferencial (1 ml/s y un tamaño de partícula de 0.01 cm) [75](ver Apéndice B), teniendo una duración de 180 min. La tubería que conducía del microrreactor a la válvula de inyección del cromatógrafo se mantuvo a $60^{\circ}C$ con una cinta de calentamiento a fin de evitar la condensación del benceno.

Antes de hacer estos experimentos se hicieron pruebas experimentales de flujo contra conversión y tamaño de gránulo [75] para asegurar que no existieran limitaciones de transferencia de masa externa e interna (reactor diferencial).

3.3.- Evaluación Catalítica.

3.3.1.- Hidroconversión de n-Heptano

En una instalación de microrreactor con análisis conectado en línea a un cromatógrafo de gases (Varian CP-3380) con detector de ionización de flama y un software cromatográfico (Varian) se llevaron a cabo los estudios de actividad catalítica para las muestras de $Pt/WO_x/Al_2O_3$ (Figura 3.6). Las líneas se construyeron con acero inoxidable 304 mientras que el microrreactor y el saturador fueron hechos de vidrio.

H_2 fue de alta pureza (AGA, grado cromatográfico) se hizo pasar por una trampa para eliminar O_2 (Oxy-trap) manteniendo la temperatura del saturador en $0^{\circ}C$, siendo la presión parcial

del n-heptano (Phillips 99.99%) de 11.36 torr. La temperatura de reacción en las pruebas de desactivación fue de 500°C con un espacio velocidad (WHSV) de 4.8 h⁻¹. La duración de cada una de las pruebas de reacción fue de 180 min.

Previamente se hicieron pruebas experimentales de flujo contra conversión, tamaño de gránulo y tiempos de análisis además de calcular el factor de efectividad [75] para asegurar que no existieran limitaciones de transferencia de masa externa e interna. (ver Apéndice B).

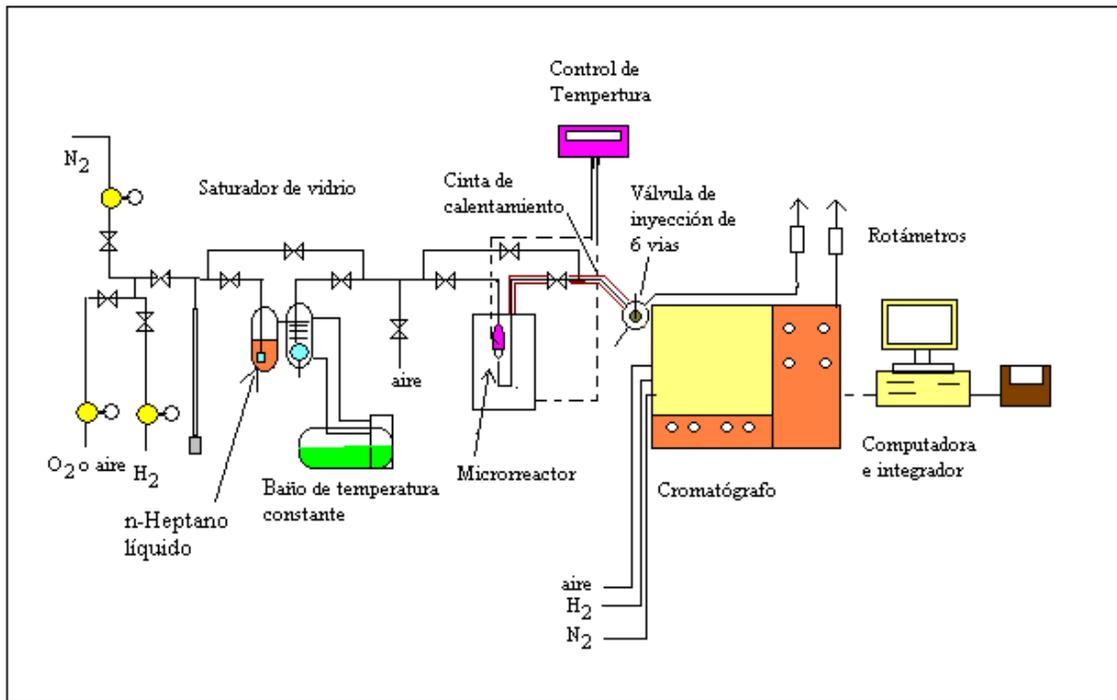


Figura 3.6. Instalación para evaluación catalítica de n-Heptano en microrreactor con análisis en línea.

3.3.2.-Oxidación de Propano

Algunos catalizadores de Pt/WO_x/Al₂O₃ se evaluaron en la oxidación de propano usando un microrreactor de lecho fijo conectado en línea a un cromatógrafo de gases (Gow-Mac 550 FID) usando una columna empacada de 6 pies empacada con tricresilfosfato en bentona 34, la instalación de evaluación se aprecia en la Figura 3.7. En esta evaluación no se requirió el saturador.

La presión total dentro del sistema de reacción permaneció constante en 590 torr, la composición de propano fue de 999 ppm en aire seco (Linde-Praxair).

Cada experimento se realizó dos veces usando un flujo de 300 ml/min utilizando 50 mg de catalizador con un espacio velocidad de 3385 min⁻¹ usando condiciones estándar (1 atm y 273 K) para el cálculo del flujo volumétrico alimentado y una densidad de catalizador de 0.8 g/cm³. Se barrió la temperatura desde 200 a 500°C y las evaluaciones de desactivación se efectuaron a 500°C durante 180 min. La granulometría del catalizador fue de malla 100 (US Tyler).

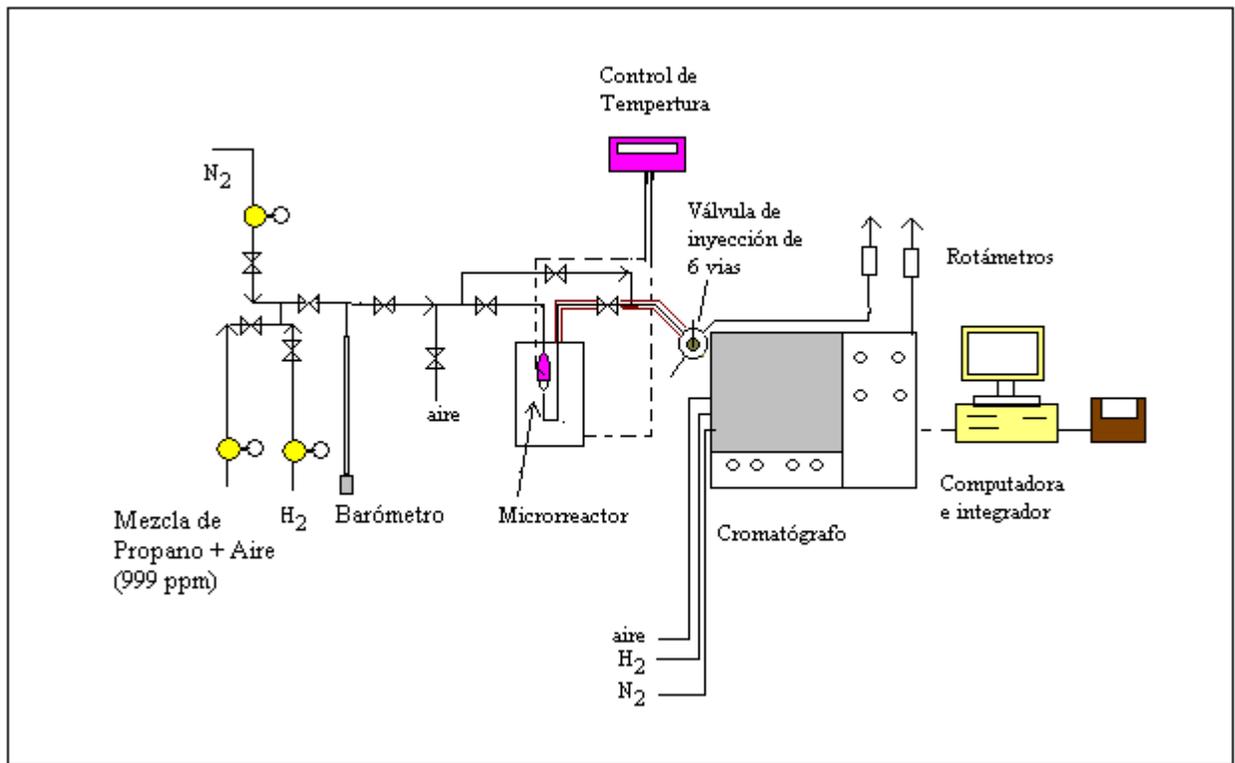


Figura 3.7. Instalación para la evaluación catalítica de la combustión de propano en microreactor con análisis en línea

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Análisis de Textura

4.1.1.- Muestras soportadas en Al₂O₃ comercial (Ketjen)

La variación del área específica debido a la adición de Pt y de W en los catalizadores preparados simultáneamente (Tabla 4.1) fue mínima (menos del 0.5%), así cuando el contenido de W aumentó hasta 8% la disminución del área fue del 5.2%. El volumen de poro permaneció casi constante (en 0.4 cm³/g) y el tamaño de poro promedio fue de 75 Å. En el caso de los catalizadores preparados secuencialmente, se observa que al aumentar el contenido de W hasta 22% el área disminuye un 11.7% (Figura 4.1) El error en área en la determinación del equipo fue ± 5%.

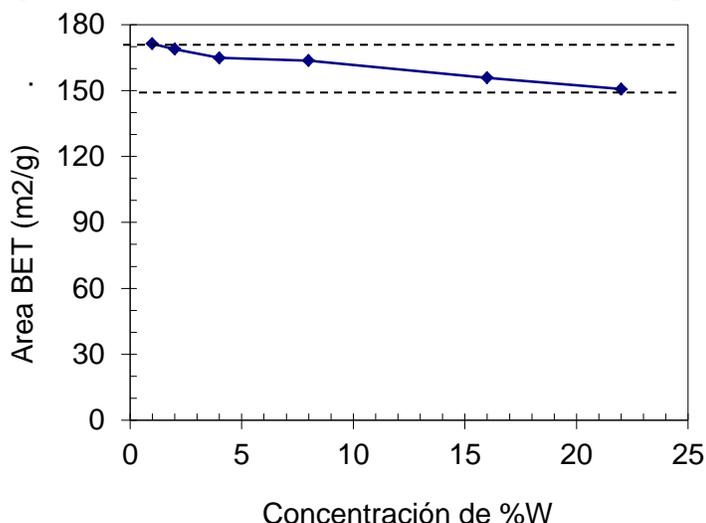


Figura 4.1. Efecto de la concentración de W sobre el área específica de la Al₂O₃ comercial Ketjen.

La isoterma de adsorción-desorción del catalizador de Pt/Al₂O₃ correspondió al tipo IV de la clasificación de BET [76], tal como se aprecia en la Figura 4.2. Así mismo, observamos que la curva de isoterma de adsorción-desorción corresponde a la presencia de poros con forma de tintero o botella con un cuello estrecho [77].

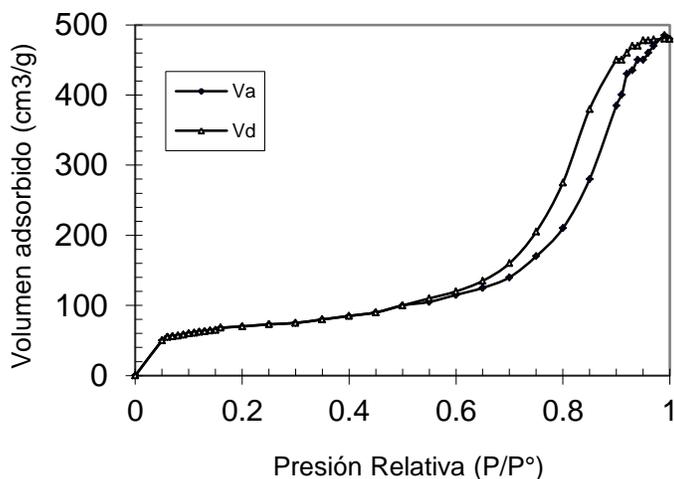


Figura 4.2 Isotermas de adsorción/desorción del catalizador de P_{0.4} calcinado y reducido.

Tabla 4.1. Composición, área BET y volumen de poro de catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ (Los valores de cloruros se mantuvieron constantes en 0.4 %Cl).

Muestra	Composición por absorción atómica. (%p)			Area (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
	Pt	W	W/Pt ^a		
Soporte y Monometálicos de Pt y de W					
Al ₂ O ₃	0	0	0	172	0.4
P _{0.4}	0.32	0	0	172	0.4
P ₁	1.03	0	0	172	0.4
P ₃	2.94	0	0	171	0.4
W0.17	0	0.17	-	171	0.4
W0.22	0	0.22	-	171	0.4
W0.4	0	0.4	-	170	0.4
W0.9	0	0.9	-	170	0.4
Catalizadores Bimetálicos de Pt-WO _x preparados simultáneamente					
PW0.5	0.37	0.17	0.49	171	0.4
PW1.5	0.32	0.45	1.50	171	0.4
PW2.2	0.33	0.76	2.19	170	0.4
PW5	0.27	0.94	4.90	170	0.39
PW6.2	0.29	1.70	6.24	170	0.38
Catalizadores bimetalicos de Pt-WO _x en Al ₂ O ₃ Ketjen preparados secuencialmente					
P-W3.4 ^b	0.32	1.04	3.39	171	0.39
W3.3-P	0.32	0.90	3.28	171	0.4
W6.8-P	0.33	2.10	6.78	168	0.4
W12-P	0.34	3.98	12.4	165	0.38
W24-P	0.35	7.89	24.0	163	0.37
W51-P	0.32	15.5	51.61	156	0.34
W75-P	0.31	21.8	74.93	150	0.33
Catalizadores bimetalicos de Pt-WO _x en Al ₂ O ₃ sol gel preparados secuencialmente					
W1.6-P _{sg}	0.32	0.5	1.65	298	0.48
W3.3-P _{sg}	0.32	1.03	3.32	258	0.44
W6.5-P _{sg}	0.33	1.97	6.53	260	0.39
W13-P _{sg}	0.32	4.1	13.6	259	0.44
W26-P _{sg}	0.34	7.8	25.8	245	0.45
W53-P _{sg}	0.34	16.1	53.3	250	0.37
W73-P _{sg}	0.33	22.1	73.2	235	0.38

^a Relación atómica W/Pt

^b Catalizador preparado secuencialmente pero iniciando con el H₂PtCl₆

4.1.2.- Muestras coprecipitadas de $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$ con $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$

El efecto de la adición $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ durante la precipitación del gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ se observa en la distribución de tamaño de poro (Figura 4.3) y en el área BET (Figura 4.4)

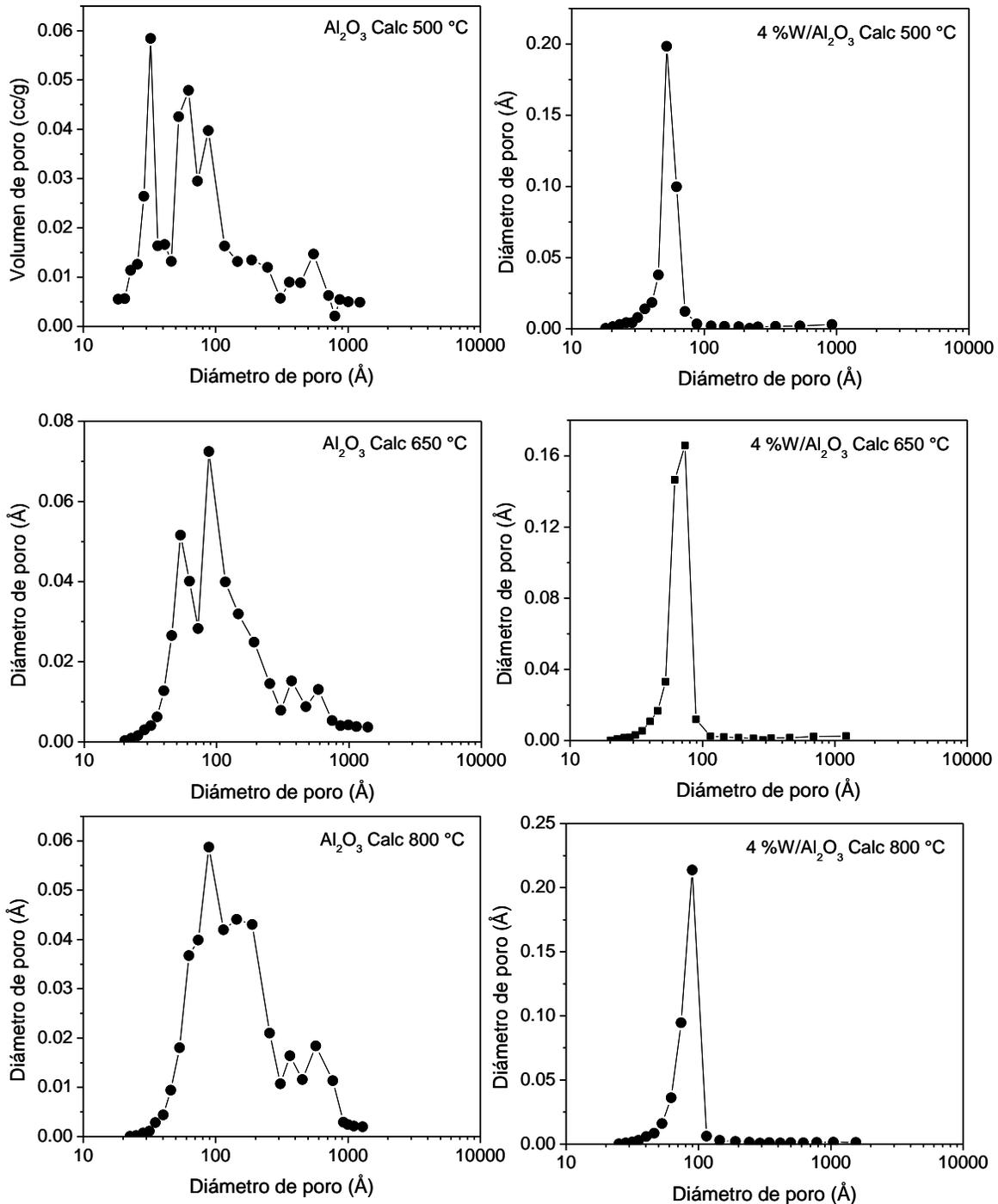


Figura 4.3. Efecto de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada sobre la distribución del diámetro de poro, y la influencia de la adición de W (4% peso) sobre estas propiedades.

Las muestras de Al_2O_3 mostraron una distribución multimodal de diámetro de poro y la variación del volumen de poro fue menor a $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$. La adición de W (en 4% peso) produjo una

distribución de poros unimodal cuyo máximo aumenta con la temperatura de calcinación desde 55 Å hasta 90 Å. Para la muestra de 4% W/Al₂O₃ calcinada a 800°C se observó que desaparecen los poros mayores a 120 Å y solo se observa un máximo de diámetro de poro menor a 100 Å. Este mismo comportamiento se observa en las demás muestras con W (Apéndice C)

El área específica promedio, de las muestras de WO_x-Al₂O₃ calcinadas a 500°C (Figura 4.4) disminuyó 4% en promedio respecto del área de la Al₂O₃. Es notable que la muestra con 0.5% W mostró una disminución del 9.8%. Sin embargo la disminución de área se reduce con el aumento de la concentración de WO_x.

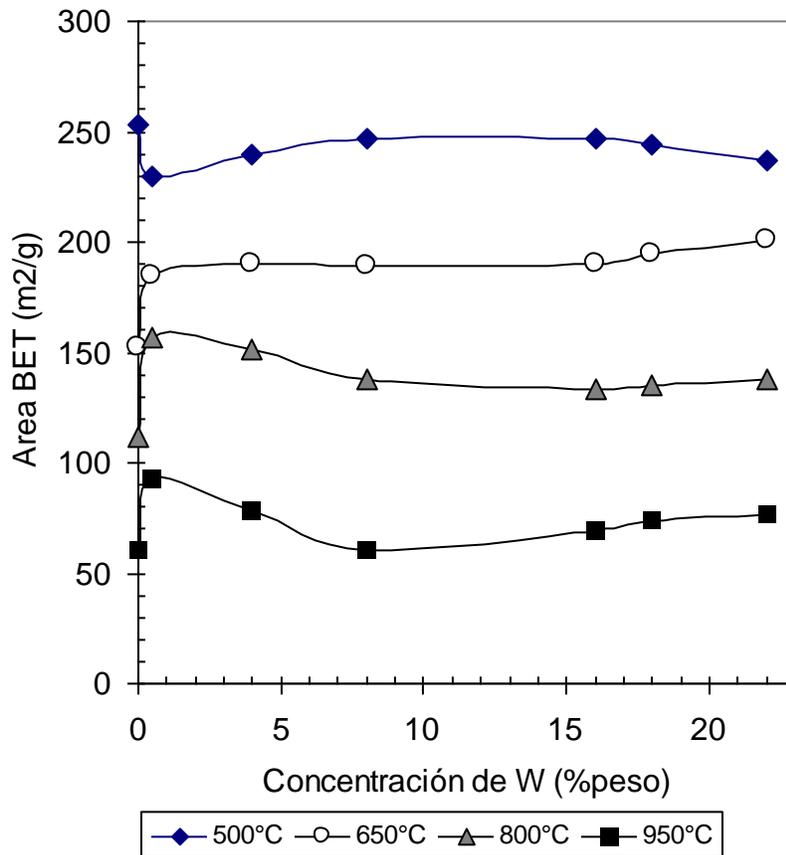


Figura 4.4. Efecto de la concentración del W y de la temperatura de calcinación sobre el área específica de la Al₂O₃ coprecipitada con (NH₄)₁₂W₁₂O₄₁.

Cuando aumentamos la temperatura de calcinación hasta 650°C el área de la Al₂O₃ disminuyó 41 % mientras que el área promedio para las muestras con W disminuyó 25 %.

Por su parte cuando la Al₂O₃ fue calcinada a 800°C su área disminuyó 57% (respecto del área de Al₂O₃ calcinada a 500°C) mientras que para las muestras con contenidos entre 4 a 22% W, el área disminuyó un promedio de 45%. En estas preparaciones fue notable la disminución tan baja de la muestra con 0.5% W, la cual mostró una disminución de área del 37%.

El colapso de área específica en alúmina cuando se calientan a altas temperaturas se ha considerado como un parámetro de estabilidad térmica del material [78,79]. En este estudio se demostró que solo bastan bajos contenidos de W (0.5% W) para obtener una Al₂O₃ más estable. Los análisis de Difracción de Rayos-X confirman lo anterior tal como sigue en la siguiente sección.

4.2.- Difracción de Rayos-X de muestras de WO_x en Al_2O_3 coprecipitadas.

Los resultados de rayos-X muestran que se tiene la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando calcinamos a 500°C y conforme aumenta el contenido de W se observa que la cristalinidad (intensidad de la señal) disminuye (Figura 4.5). No se observan reflexiones de otro tipo de Al_2O_3 y no se observan señales de la presencia de óxidos de W aun a contenidos altos del metal.

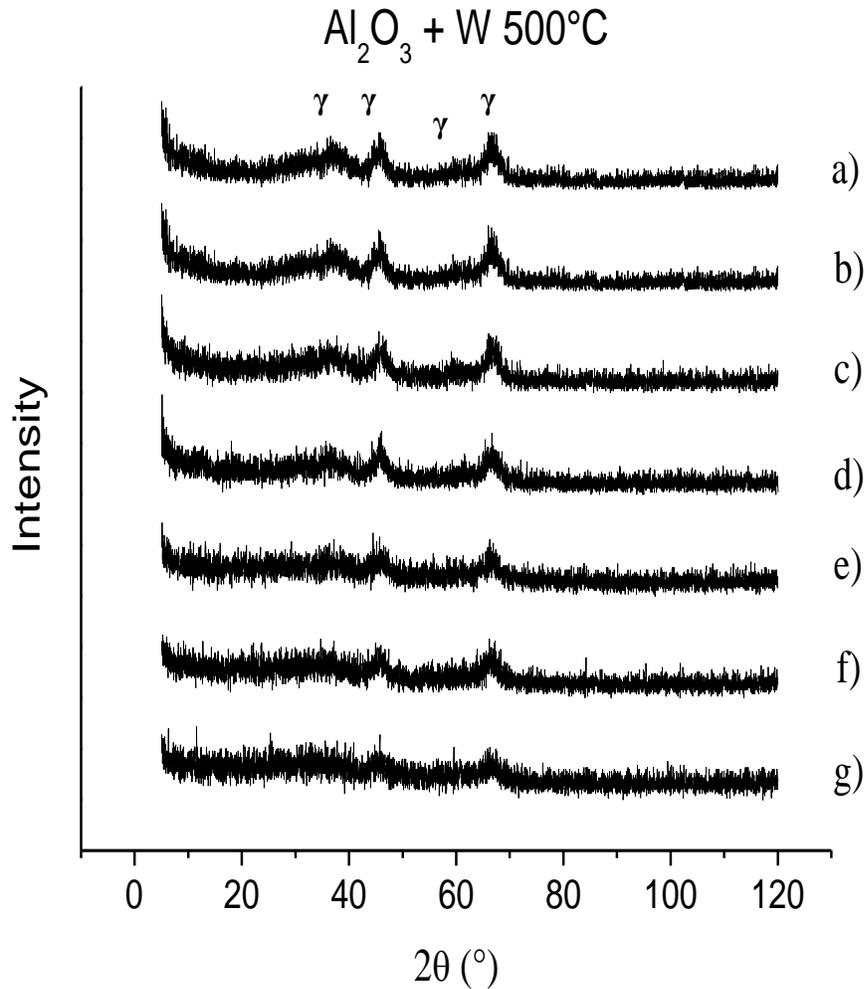


Figura 4.5. Patrón de difracción de Rayos-X de Al_2O_3 coprecipitada con WO_x y calcinada a 500°C por 6 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.

El comportamiento de las muestras cuando se calcinan a 650°C no difiere grandemente de las muestras calcinadas a 500°C (Figura 4.6), solo se observa una señal muy pequeña de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cuando la Al_2O_3 , es calcinada a 800°C el patrón de difracción (Figura 4.7) muestra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y empiezan a aparecer algunas reflexiones de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las transiciones cristalográficas de $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ parecen evidentes tal como están reportadas ampliamente en la literatura [80-82].

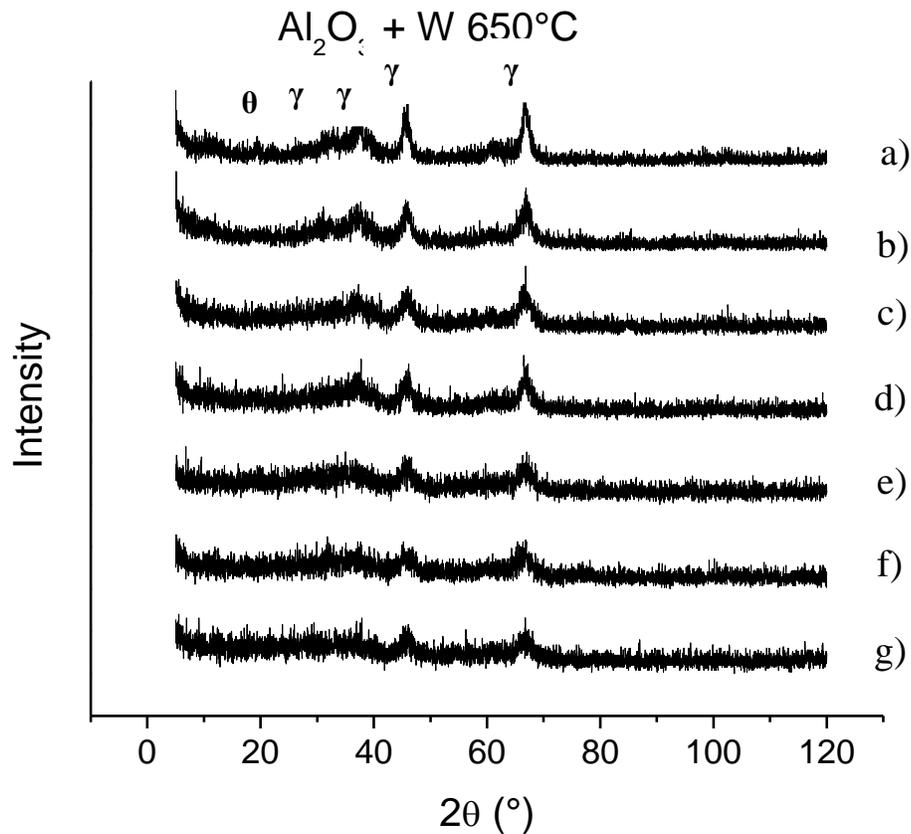
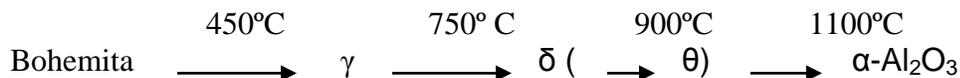


Figura 4.6 Patrón de difracción de Rayos-X de la Al₂O₃ coprecipitada con WO_x y calcinada a 650°C por 100 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.

Sin embargo, la presencia del W en pequeñas cantidades (0.5% y 4%W) en la Al₂O₃ no muestra las reflexiones principalmente de θ-Al₂O₃ y se parece al difractograma de la γ-Al₂O₃ calcinada a 500°C. Nuevamente las intensidades de las reflexiones de las demás muestras calcinadas a 800°C conteniendo desde 8 a 22% de W (Figura 4.8) van disminuyendo conforme aumenta la concentración de W.

Para nuestras comparaciones con lo reportado en la literatura [80-82], la alúmina ha mostrado sus cambios cristalográficos a las siguientes temperaturas



El efecto estabilizador del W podría ser parecido al encontrado para cuando el óxido de itrio (Y₂O₃) estabiliza la Al₂O₃ [83]. Se ha encontrado que un tamaño más pequeño de cristalitas de alúmina es efectivo para retardar el sinterizado a altas temperaturas. Además se menciona que se mejora la estabilidad térmica cuando se incorporan las especies de itrio durante la preparación en aerogel. El efecto de estabilización pasa por un máximo cuando se tiene 10% de Y.

Se menciona que Y retarda los rearrreglos de malla en nuevas fases cuando la alúmina no promovida es calentada. Se menciona que las especies de Y inducen a la formación de sitios de Al

en forma de tetraedro distorsionado. Este efecto de enlace del Y al Al es claramente detectado por ^{27}Al AIMAS NMR en muestras calcinadas a 750°C .

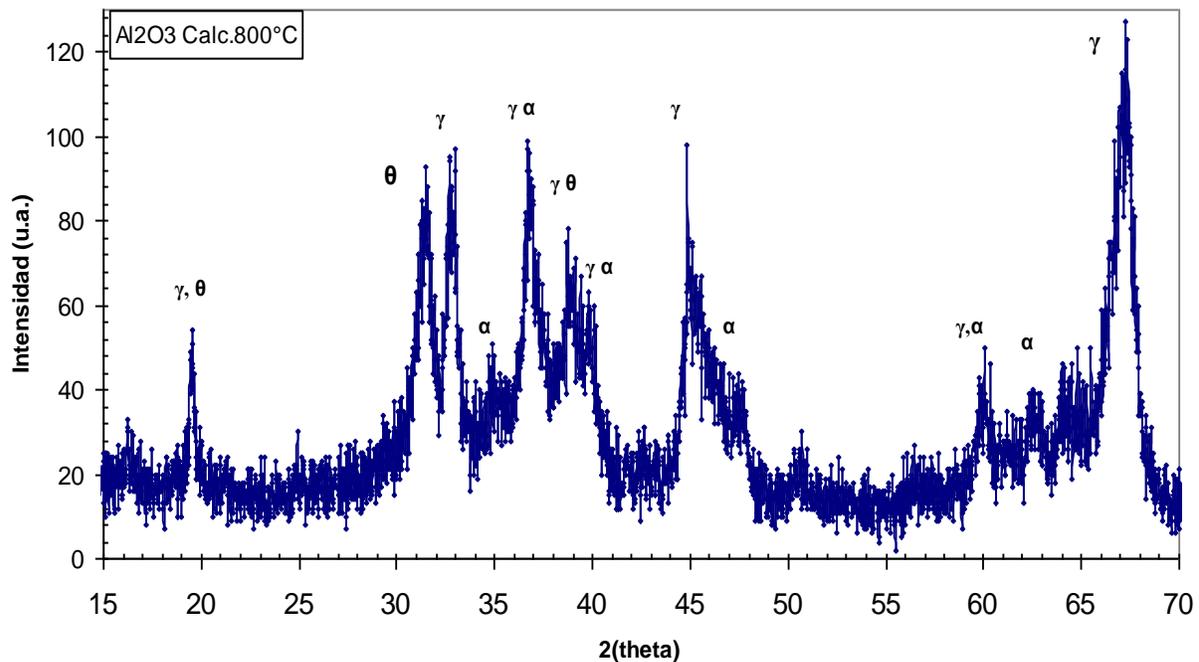


Figura 4.7. Patrón de difracción de Rayos-X de la Al_2O_3 calcinada a 800°C por 6 h.

El lantano también estabiliza la Al_2O_3 [82] ya que al aumentar la temperatura de calcinación, la disminución del área es menor que en la alúmina sin La. El mismo efecto fue observado por Chen et al.,[84]. Se menciona que operando a temperaturas menores a 1000°C la pérdida de área de la Al_2O_3 es atribuida a la sinterización de partículas.

Mientras que a temperaturas mayores de 1000°C la pérdida de área se debe tanto a sinterización como a transformaciones de fase. Las especies altamente dispersas de La retardan ambos la sinterización y las transformaciones de fase y sus pérdidas de área asociadas. La formación de LaAlO_3 principalmente retarda la pérdida de área que resulta de la transformación hacia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La estabilización de la Al_2O_3 ha sido estudiada adicionando otros elementos tales como Ba, Mg, Pr y Ce [80] usando el método sol gel de preparación y tres procedimientos de síntesis, siendo el procedimiento sol gel el que proporcionó las mayores áreas en los materiales.

En el estudio previo se observó que cantidades pequeñas del elemento fueron suficientes para aumentar la temperatura de transición de fase de la fase θ a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta 1350°C . Las muestras más promisorias fueron las que contenían Ba y Pr, incluso después de 5h a 1200°C se mantuvo un área de $32 \text{ m}^2/\text{g}$ en relación con la incompleta y muy lenta transformación de $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los autores encuentran por análisis térmico diferencial (DTA) una banda ancha centrada en alrededor de 1000°C que la atribuyen a la transición de $\delta \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que un pico bien definido a 1180°C es característico de la transición de fase de $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para todas las muestras se obtuvieron similares curvas en el intervalo desde $25\text{-}900^\circ\text{C}$. También se observó que muestras promovidas con Ba y Pr incrementaron en 135°C la temperatura de transición de la transformación de fase de $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el correspondiente fenómeno de

estabilización, mientras que otros elementos como el Mg y el La no modificaron la temperatura de transición de fase de la Al_2O_3 sin promover (1180°C).

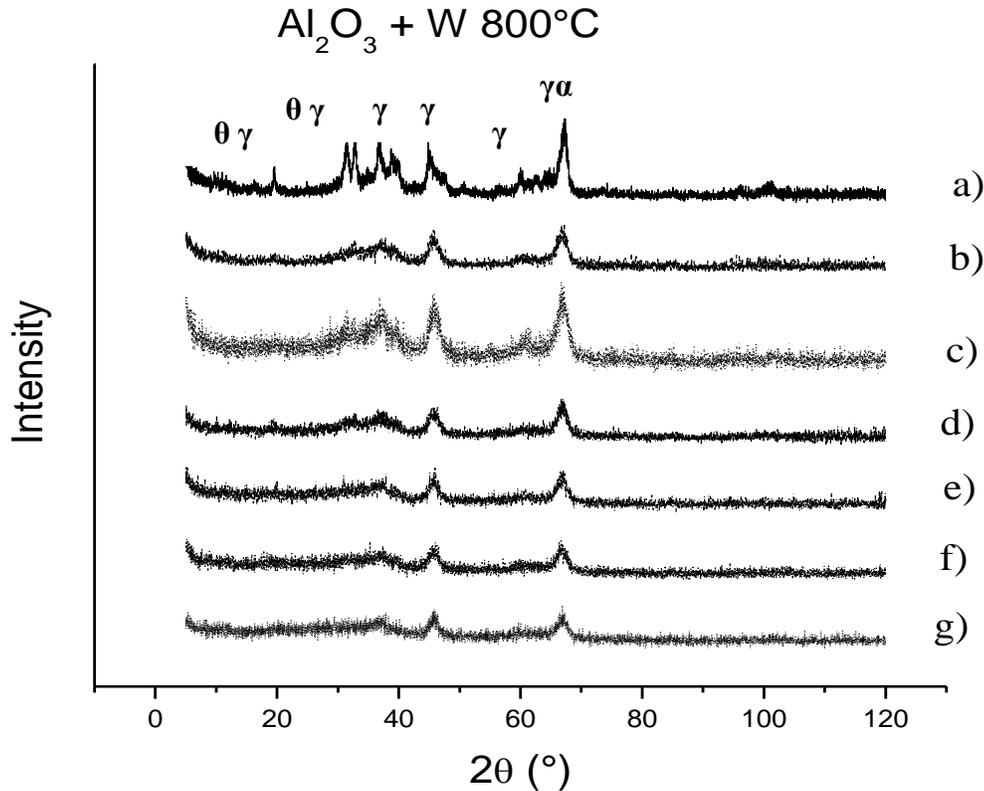


Figura 4.8 Patrón de difracción de Rayos-X de la Al_2O_3 coprecipitada con WO_x y calcinada a 800°C por 100 h. Contenido de (a) 0 % W, (b) 0.5%, (c) 4%, (d) 8%, (e) 16%, (f) 18 % (g) 22%.

En nuestro caso la temperatura de tratamiento hasta 800°C nos indicó que la transición de la fase $\gamma \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presenta cuando no hay WO_x . Además, se demostró que el efecto promotor de los WO_x en la estructura de la Al_2O_3 es notable a contenidos tan bajos como 0.5% W. No se observó la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, a contenidos mayores de 0.5% W

En el caso de la calcinación de Al_2O_3 a 950°C se observan nuevamente varias fases; γ , θ , y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.9), tal como se observó en la Al_2O_3 calcinada a 800°C (Figura 4.7), sin embargo en este caso los picos están mejor definidos y con mayor intensidad, la cristalinidad aumentó y fue definida por la presencia aumentada de los picos debidos a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los difractogramas de las muestras con W calcinadas a 950°C se observan en la Figura 4.10. Se puede analizar con más claridad el efecto estabilizador del W a contenidos superiores al 16 % (Figura 4.10). La presencia de las fases γ , θ , y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observan en muestras con menos del 8% W, sin embargo a contenidos desde 16% a 22% los WO_x permiten mantener la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

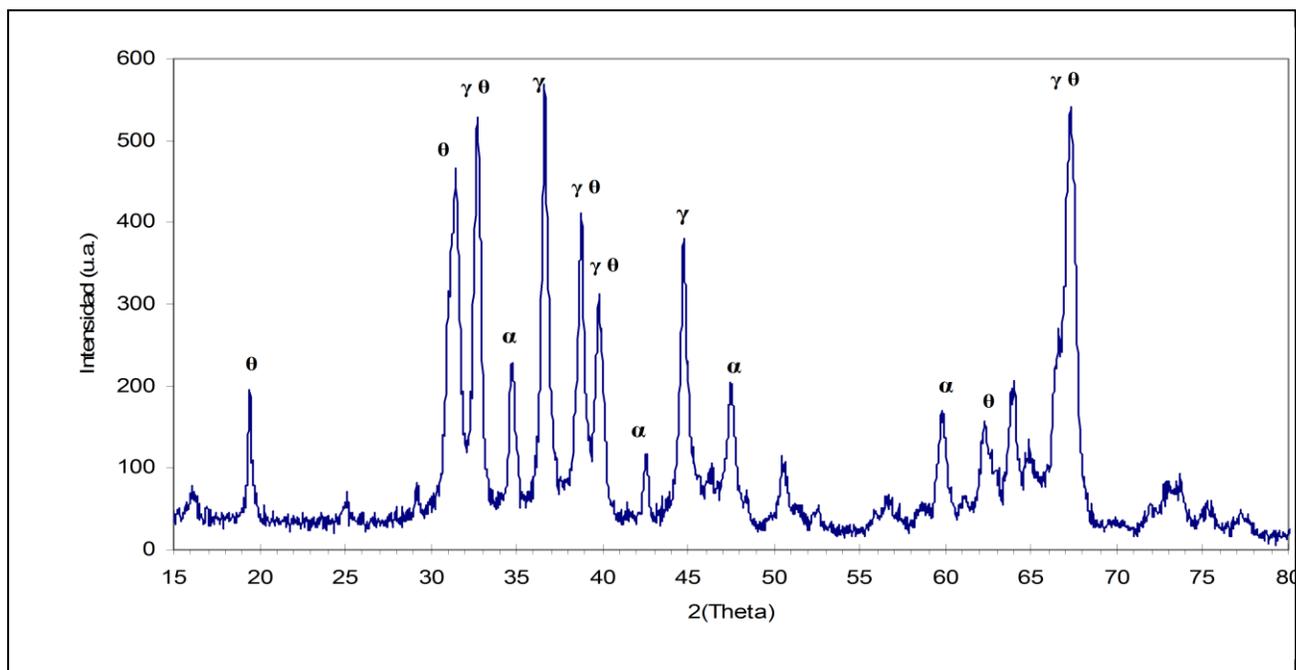


Figura 4.9 XRD de la Al_2O_3 calcinada a 950°C por 6 h.

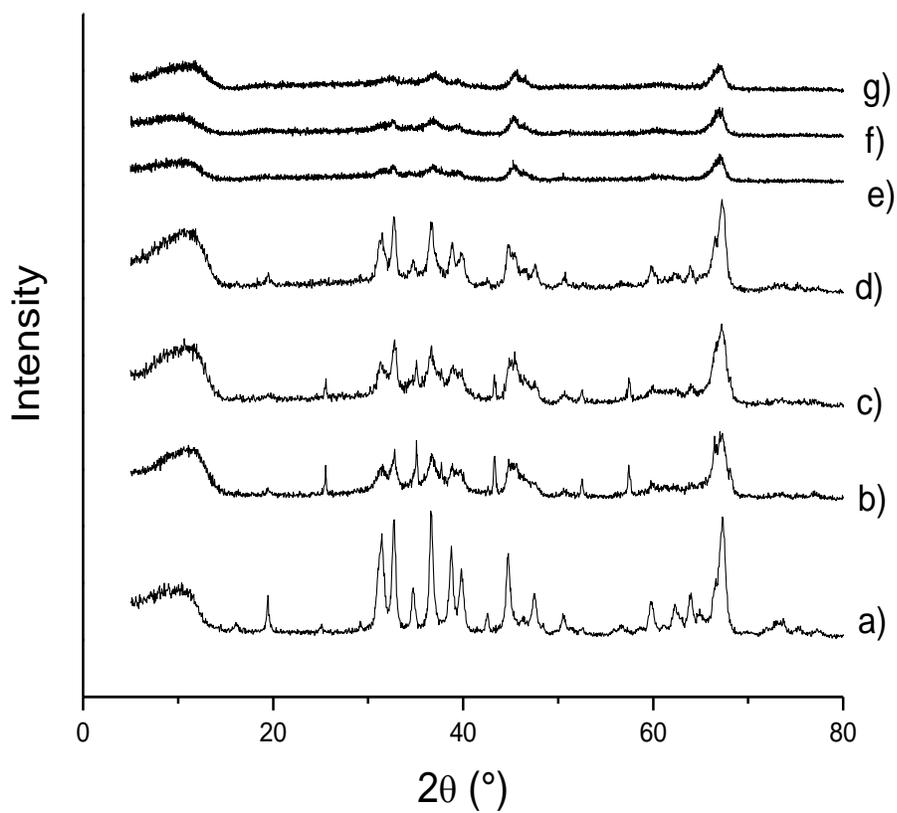


Figura 4.10 Difractogramas de las muestras calcinadas a 950°C por 6 horas de las muestras: a) Al_2O_3 , b) 0.5% W/ Al_2O_3 , c) 4% W/ Al_2O_3 , d) 8% W/ Al_2O_3 , e) 16% W/ Al_2O_3 , f) 18% W/ Al_2O_3 , g) 22% W/ Al_2O_3 .

4.3.- Estudios del Intercambio del H_2PtCl_6 y $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en Al_2O_3

En este estudio se prepararon tres catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 0.37, 1 y 3% nominal de Pt. También se prepararon cuatro muestras de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ donde el contenido de W varió desde 0.17 a 0.9% W. En los catalizadores bimetalicos la concentración de Pt se mantuvo constante en 0.37 % peso mientras que el contenido de W varió entre 0.17 a 1.7 % para los catalizadores preparados simultáneamente, mientras que el contenido de W varió entre 0.5 hasta 22% W para los catalizadores secuenciales (Tabla 4.1).

La composición de cloruros no varió significativamente en las muestras siendo el promedio de 0.45% Cl, en muestras calcinadas y reducidas. Así mismo se hizo un estudio del efecto de estos pretratamientos en el contenido de cloro que se muestra en el Apéndice D

Durante la preparación de las muestras, se estudió la variación del pH de la solución de intercambio conteniendo ya sea el H_2PtCl_6 o el $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en Al_2O_3 para conocer el tiempo en que se alcanza el equilibrio de la reacción de intercambio aniónico. Se analizó el intercambio del H_2PtCl_6 en Al_2O_3 (catalizador $\text{P}_{0.37}$), luego el intercambio del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ y finalmente el intercambio durante las preparaciones simultanea y secuencial.

4.3.1.- Intercambio del H_2PtCl_6 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La mayor parte del intercambio del H_2PtCl_6 en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se llevó a cabo en los primeros 6 min, (Figura 4.11) obteniéndose los contenidos de Pt de la Tabla 4.1 Se observó que la coloración amarillenta típica del ácido cloroplatínico desaparece en 20 min a una temperatura de 60°C .

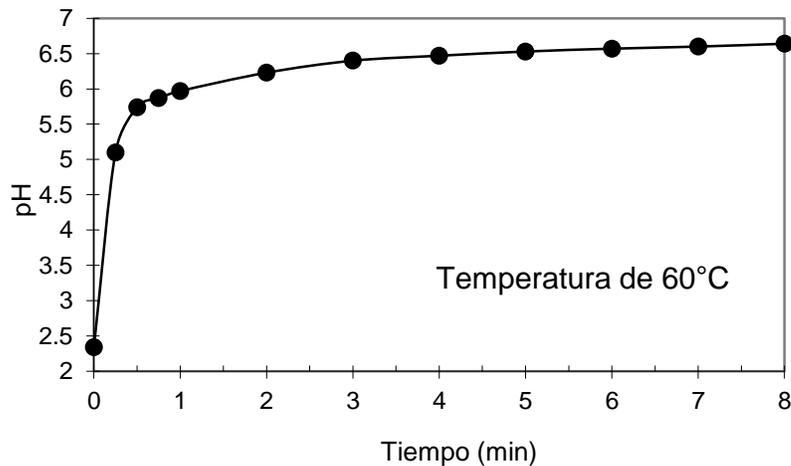


Figura 4.11. Variación del pH en función del tiempo durante la preparación del catalizador de 0.37% de Pt en Al_2O_3 a 60°C

Los experimentos demostraron que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es capaz de intercambiar fácilmente los aniones de Pt, con lo cual, en 0.25 min el pH aumento un 78% y en 60 min el intercambio fue completo.

El intercambio del H_2PtCl_6 sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado por diversos autores recientemente por Shelimov et al.[85-89] por Santacesaria et al.[90], Benesi, et al.[91], Dorling et al.[92], [Maatman, et al., [93] y Mang et al.[94].

El proceso de intercambio iónico en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ según Brunelle et al. [95] está regulado básicamente por tres factores: el punto isoeléctrico del soporte, el pH de la solución acuosa y la naturaleza del complejo metálico. Debido al carácter anfotérico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, durante el intercambio aniónico la superficie se polariza con carga positiva. Por debajo de un pH de 8, que es

el punto isoeléctrico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se favorece la interacción del anión $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ con grupos OH superficiales [96]. Este comportamiento ha sido comprobado por estudios de electroforesis y neutralización a pH constante [91]. Sin embargo recientemente se han hecho análisis más sofisticados para conocer cómo es el intercambio superficial del H_2PtCl_6 . (ver Apéndice E).

4.3.2 - Intercambio del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El intercambio del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (muestra $\text{W}_{0,9}$) se llevó a cabo en 0.75 min. (Figura 4.12) de manera similar al intercambio de H_2PtCl_6 (los tiempos fueron parecidos).

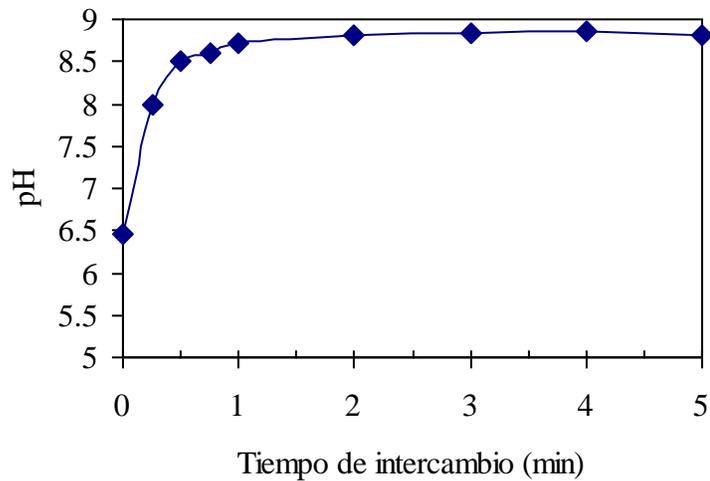
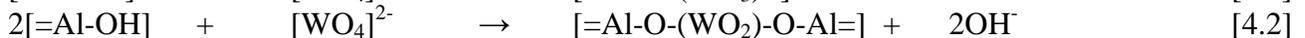
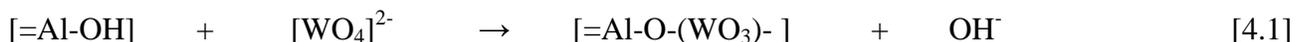


Figura 4.12. Variación del pH en función del tiempo en la preparación del catalizador de 0.9 % de W (catalizador $\text{W}_{0,9}$) en Al_2O_3 .

Este cambio de pH obedece a un intercambio de iones tungstato con los grupos hidróxidos de la Al_2O_3 y que está fundamentado por estudios de micro-electroforesis y titulación potenciométrica hechos por Karakonstantis, et al. [97,98]. Las reacciones de intercambio que ellos proponen en un intervalo de pH entre 3 a 10, fueron:



Estos autores proponen la participación de hidróxidos superficiales neutros. Estas especies se difunden desde la solución hasta el plano interno de Helmholtz de la doble capa desarrollada entre la superficie de las partículas de Al_2O_3 y la solución de impregnación

4.3.3.- Intercambio simultáneo del H_2PtCl_6 y del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La variación del pH contra el tiempo para la muestra preparada poniendo simultáneamente ácido H_2PtCl_6 y $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ se aprecia en la Figura 4.13. Esta muestra se denomina ($\text{PW}_{4,9}$) y es una curva intermedia a la presentada por los dos casos de impregnación anteriores.

Esta variación de pH es muy parecida a la que se encontró en los casos del intercambio individual de los aniones PtCl_6^- y $[\text{WO}_4]^{2-}$ sin embargo no podemos hacer interpretaciones mecánicas del sistema. Es probable que pueda existir una interacción entre los precursores, en solución acuosa antes de intercambiarse con los sitios de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o también podría existir una competencia entre ellos por los grupos hidróxidos. A pH ácidos existe la posibilidad de formación

de un hetero-politungstato de Pt formado entre los aniones tungstato y el H_2PtCl_6 ya que se sabe que los iones tungstato $[\text{WO}_4]^{2-}$ forman iones condensados complejos de isopolitungstatos en solución ácida [97].

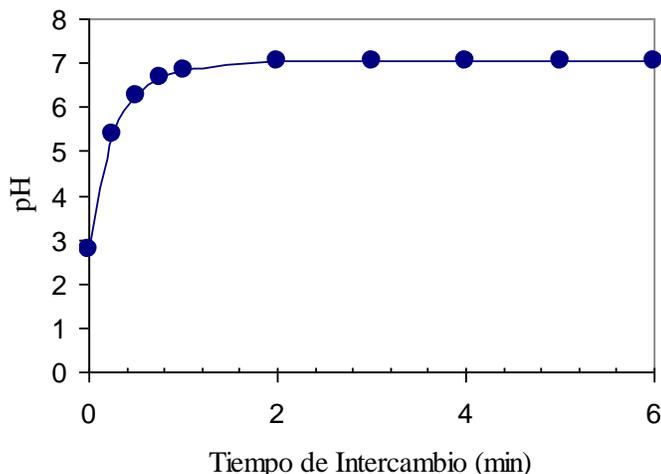


Figura 4.13. Variación del pH en función del tiempo en la preparación del catalizador de 0.9 % de W en Al_2O_3 .

4.3.4.- Intercambio secuencial del H_2PtCl_6 sobre la muestra de $\text{WO}_x\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (muestra W-P).

Al impregnar Pt sobre una muestra de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ la variación del pH fue similar a la variación del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con la única diferencia de que se obtuvo un pH final menor. El pH a 60 min disminuye cuando aumentó el contenido de W (Figura 4.14).

Este comportamiento podría explicarse si consideramos que las especies oxidadas de W, enlazadas a la Al_2O_3 disminuyen la densidad de grupos OH^- de la superficie de Al_2O_3 sobre los cuales el H_2PtCl_6 se intercambia. Esto significa que una parte del H_2PtCl_6 quedaría en la solución. Estas muestras fueron secadas una vez que terminó el intercambio.

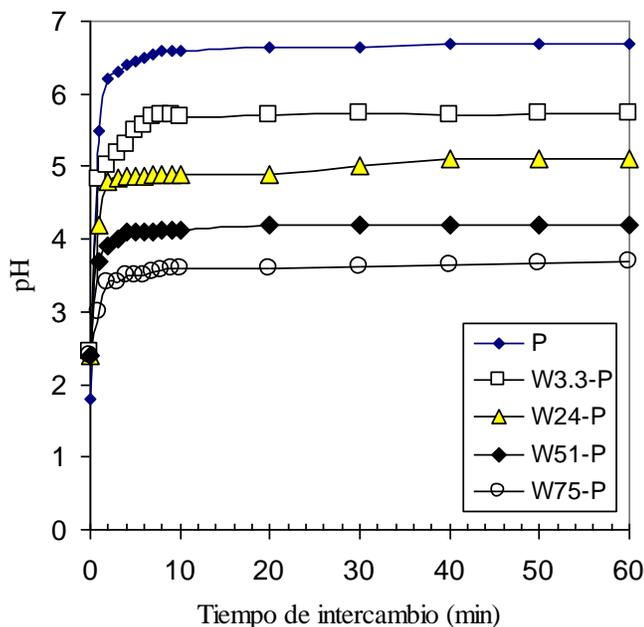


Figura 4.14 pH de la solución de H_2PtCl_6 usada en el intercambio con muestras de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ contra el tiempo.

4.4.- Patrones de Reducción.

4.4.1.- Termorreducción programada de la Al_2O_3 Ketjen comercial .

La reducción con H_2 a temperatura programada (TPR) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ketjen se muestra en la Figura 4.15. Se observa que en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial hay dos picos centrados alrededor de 730 y 875°C. El primero corresponde a la presencia de SO_2 , mientras que el segundo a 760°C, correspondió al desprendimiento de H_2S [99].

Otros autores, como Burch et al.[100] han reportado también que estos picos son debidas a sulfatos en sus catalizadores soportados en Al_2O_3 .

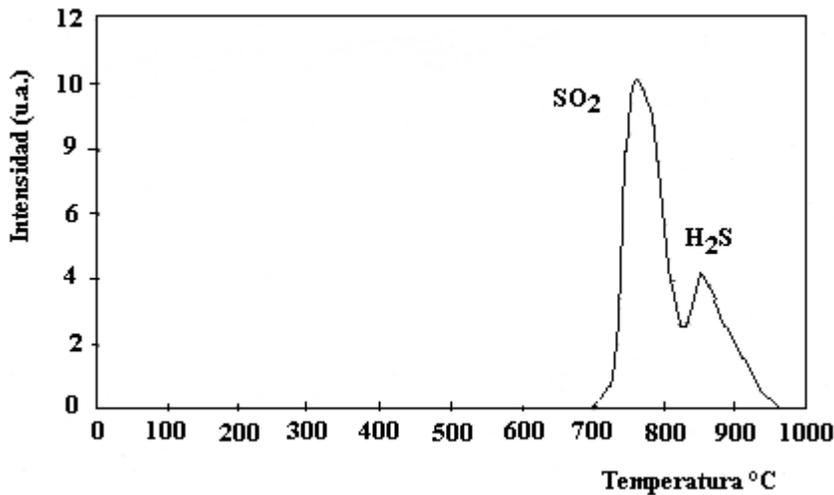


Figura 4.15 TPR de Al_2O_3 Ketjen calcinada a 500°C.

4.4.2.- Termorreducción programada de muestras de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de las muestras conteniendo W (muestras W0.17 a W0.9) encontramos los mismos picos de reducción de sulfatos que en la Al_2O_3 Ketjen que se utilizó como soporte (Figura 4.16). En estas muestras se observó que el consumo de H_2 disminuye conforme aumenta el contenido de W de 0.17 hasta 0.9 %W, tal como fue encontrado por Thomas et al., [101].

No se encontraron picos debidas a la reducción de los óxidos de tungsteno a temperaturas menores a 1000°C en los materiales con un bajo contenido de W (menos de 1%). Thomas et al.,[101] también observaron que cuando el contenido de W era bajo, se requerían temperaturas más altas para la reducción y encontraron un solo pico.

Solo a temperaturas mayores los autores mencionados pudieron observar un pico centrado en 1050°C debida a la reducción de los óxidos de tungsteno.

En el caso del aumento de la concentración de W, la temperatura de la reducción de los WO_x disminuye así como también los picos se vuelven más anchos (Figura 4.17). Estas mismas observaciones fueron hechas por Thomas et al.,[101] en muestras con contenidos equivalentes de W en la misma Al_2O_3 comercial. Dado que la reducción del WO_3 másico se lleva a cabo a 530 °C y la

reducción del $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ se efectúa a 667°C [101] y no se observan estos picos en la Figura 4.17, podemos excluir la existencia de estos compuestos cuando el contenido de W fue menor a 22%.

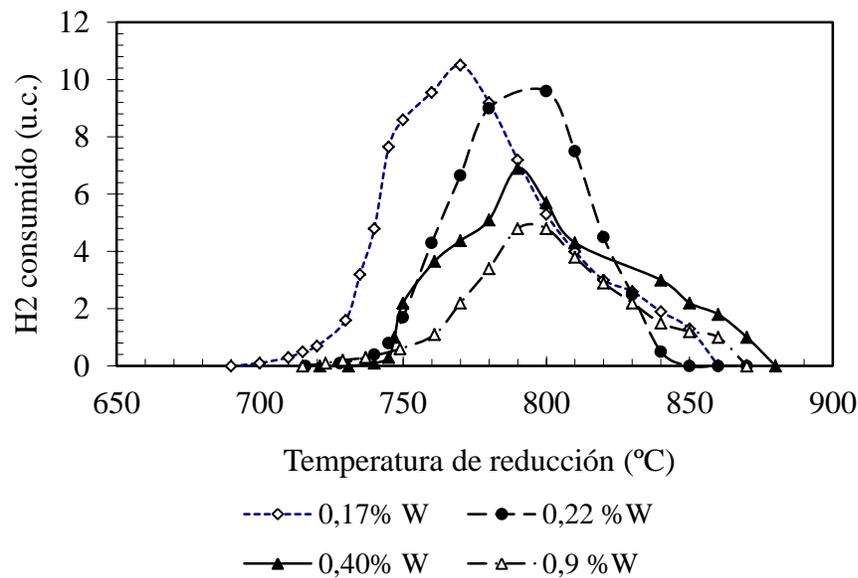


Figura 4.16 Termorreducción programada de las muestras impregnadas de W en Al_2O_3 . $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Para el caso de las muestras entre 4 a 22 % de W se observó un consumo de H_2 (Figura 4.18) con dos comportamientos: el primero a contenidos menores a 18 % (19.5%W fue la concentración de monocapa propuesta por Salvati et al [31]), cuya pendiente promedio fue de 4.65 moles de $\text{H}_2/\text{g atm W}$ y el otro comportamiento tuvo una pendiente mayor debido a la probable reducción de óxidos de W másicos.

La región a contenidos de más de 22% de W podría corresponder a un sistema multicapas de WO_x de alto consumo de H_2 reducible a menores temperaturas (Figura 4.17) con la posible formación de bronces de W ($\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ rómbico, $\text{H}_{0.5}\text{WO}_3$ cúbico que en forma genérica llamaremos H_xWO_3) [46].

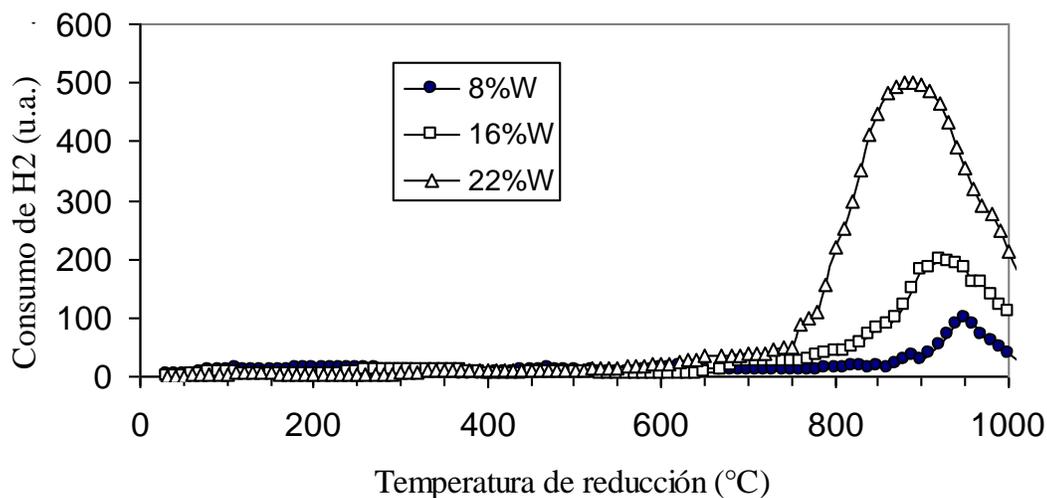


Figura 4.17 Efecto del contenido de WO_x en la termorreducción programada de las muestras de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se muestra el porcentaje de W.

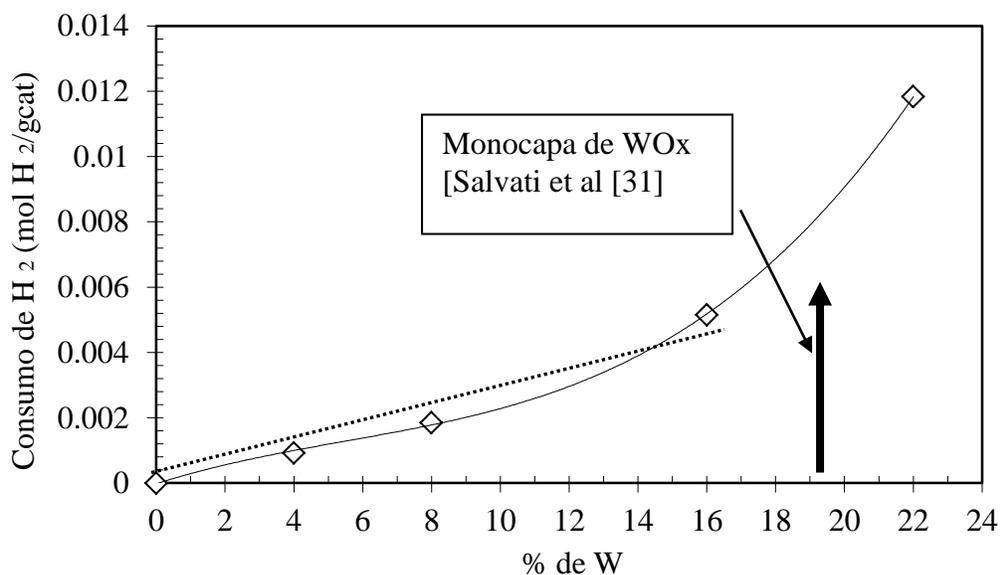


Figura 4.18 Consumo de H₂ del pico entre 750 y 1100°C por TPR de las muestras de WO_x/Al₂O₃ preparados secuencialmente.

La reducción de las muestras con menor concentración de W requiere una mayor temperatura. El desplazamiento del máximo de reducción a menor temperatura de reducción para las muestras de WO_x/Al₂O₃ también fue observado por Thomas et al. [101].

Por espectroscopia infrarrojo fue posible analizar el líquido efluente de la corriente de la caracterización por TPR, observándose formación de agua (no se encontró Cl⁻ al reducir a 500°C, los Cl⁻ quedaron impregnados a la Al₂O₃). Sin embargo, existe la posibilidad de la formación de bronce generados después de la reducción (sobre todo a alta concentración de W), tal como ha sido encontrado por Regalbuto et al. (1987) [46].

4.4.3 – Termorreducción de óxidos de Pt en Al₂O₃

En nuestros estudios de reducción hemos ajustado los datos experimentales aplicado el método de deconvolución con curvas Gaussianas (programa Peak Fit® de Jandel Scientific) (1991).

En el caso del catalizador de Pt/Al₂O₃ se detectaron tres picos de reducción con máximos localizados en 115, 270 y 430 °C, (Figura 4.19). Estos mismos picos fueron observados por otros autores cuando utilizaron la Al₂O₃ (Ketjen) en la preparación de sus catalizadores de Pt [102].

El primer consumo de H₂ a baja temperatura mostró un máximo en 115°C correspondiente a la reducción de PtO₂ másico. Este compuesto está débilmente enlazado al soporte y ha sido identificado por Yao et al. [103]. Otro estudio también lo confirmaron McNicol y Short [104].

El segundo pico de reducción con máximo en 245°C, ha sido reportado por varios autores [102,103] y Lieske et al. [105]. Este pico ha sido atribuido a la reducción de un compuesto oxiclorado de platino.

Autores como Lieske et al.[105] encontraron un pico localizado en 260°C para un catalizador de Pt/Al₂O₃ calcinado a 300°C, determinando que se trataba de la reducción de un compuesto del tipo (Pt(OH)_xCl_y)_s.

En otra muestra del mismo catalizador, encontraron un pico a 290°C cuando aumentó la temperatura de calcinación a 600°C. Los autores sugirieron la presencia de un oxicluro complejo de platino del tipo (PtO_xCl_y)_s. Sus afirmaciones se basaron en análisis de espectroscopía ultravioleta (reflectancia difusa).

Por su parte, Yao et al. [103] propusieron la existencia de dos posibles estados oxidados de Pt, una fase particulada de PtO₂ reducible a baja temperatura y una fase dispersa de óxido de Pt fuertemente enlazada al soporte que se reduce a temperatura cercana a la reducción del oxiclurocomplejo de Pt previamente citado.

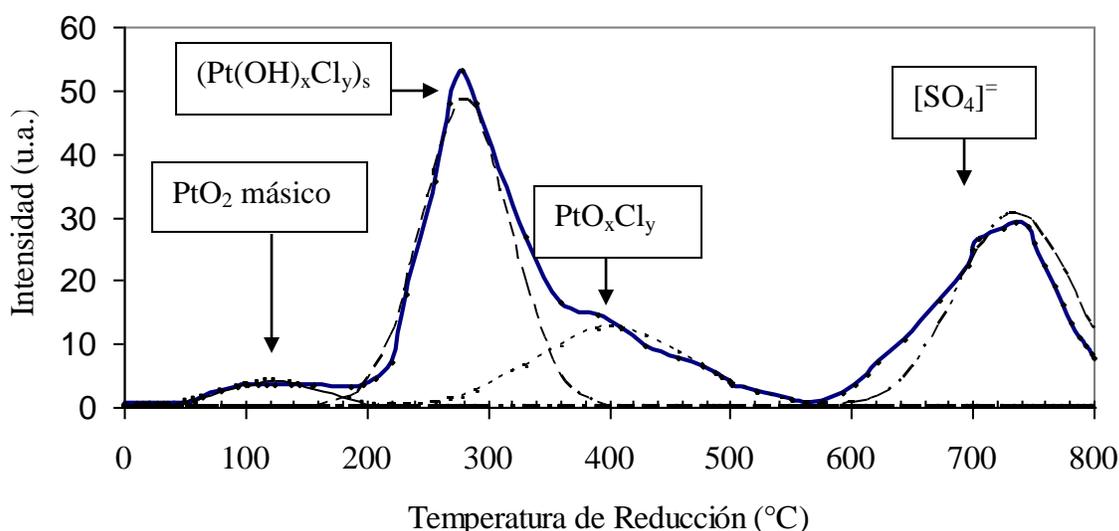
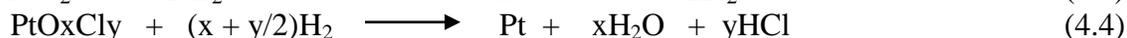


Figura 4.19 Termorreducción programada del catalizador de Pt/Al₂O₃ (Muestra P_{0.4})

Según estos autores, conforme más pequeña es la concentración de los óxidos de platino, más fuerte es la interacción del óxido de Pt disperso con la Al₂O₃. Otros autores mencionan la existencia de un complejo de reducción del tipo Pt-Al₂O_{3-x} y/o la formación de la aleación Pt₃Al sugerida por Dautzenberg et al. [106]. Sin embargo por nuestros propios estudios de análisis de cloro es más factible la propuesta de Lieske et al. [105].

El tercer pico apareció a 430°C y corresponde a una especie de Pt fuertemente enlazada al soporte. Este pico ha sido reportado en otros estudios [102] y podría estar relacionada a la formación de otro complejo del tipo PtO_xCl_z, sin embargo no se encontró un pico bien definido a esta temperatura en Al₂O₃.

Cuando se impregna el H₂PtCl₆ en SiO₂, se encuentran tres picos debidas a compuestos clorados de Pt, siendo el más alto a 452°C [107]. Las reacciones de reducción podrían ser:



Es de hacer notar que compuestos de Pt conteniendo Cl^- son más difíciles de reducir que los compuestos de Pt conteniendo O^- o grupos OH^- , así también compuestos de Pt conteniendo bajas concentraciones de Cl^- son más difíciles de reducir [107].

Nuestra propia experiencia ha encontrado que se observa un numero mayor de picos y de mayor temperatura para el caso de catalizadores de Pt no calcinados que los catalizadores calcinados (los PtO_xCl_y están presentes después del secado).

La suma total del consumo de H_2 por TPR para el catalizador $\text{P}_{0.4}$ ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), alcanzó una relación de 2.2 moles de $\text{H}_2/\text{átomo Pt}$ (Figura 4.20). Esto corresponde a una valencia en el platino de +4, tal como se ha reportado en la literatura [103, 105].

4.4.4-Reducción en catalizadores preparados por impregnación simultánea.

En el caso de los catalizadores de $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación simultánea, (PW0.17 a PW5), encontramos las mismos picos de reducción que en el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ solo que los consumos de H_2 fueron disminuyendo al aumentar la concentración de W (Figura 4.20).

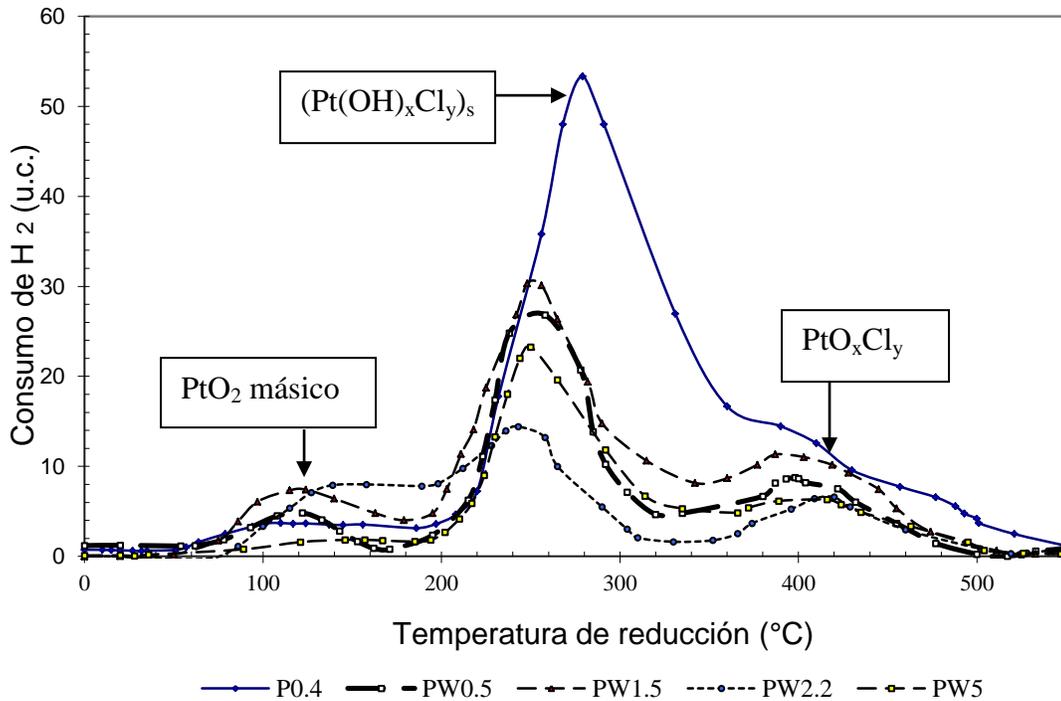


Figura 4.20 Termorreducción programada de los catalizadores bimetalicos de Pt y W preparados por impregnación simultánea y calcinados en flujo de aire.

Los consumos de H_2 para estos catalizadores mostraron picos con valores inferiores a los picos del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.21). La relación H_2/Pt promedio para estas muestras fue cercana a 1, que fue menos de la mitad del valor que mostró el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (que fue de 2.2).

4.4.5.- Reducción de catalizadores preparados por impregnación secuencial.

En este caso nuevamente aparece el consumo de H_2 en 245°C (Figura 4.22) siendo parecido al mismo pico principal que aparece en el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.19). En todos los casos de reducción de muestras bimetalicas de Pt y WO_x se presentaron los tres picos que aparecen en la muestra de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el consumo de H_2 se muestra en la Figura 4.21.

Al aumentar el contenido de W, nuevamente el consumo total de H₂ de la reducción de los oxiclорuros de Pt disminuye así como en el caso de los catalizadores preparados simultáneamente. El proceso de reducción de los óxidos de Pt depende fuertemente del tipo de soporte en que estos óxidos están soportados: [108].

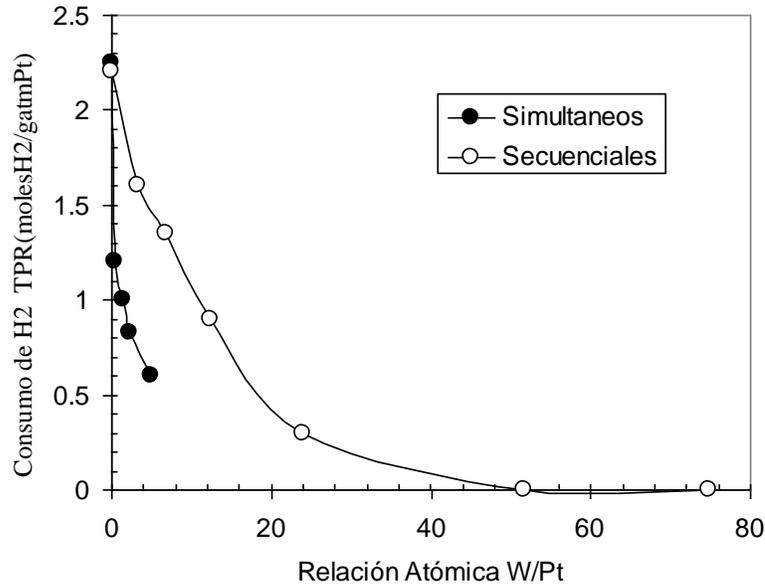


Figura 4.21 Consumo de H₂ por termorreducción programada en función de la relación W/Pt para las dos series de catalizadores preparados ya sea simultánea o secuencialmente.

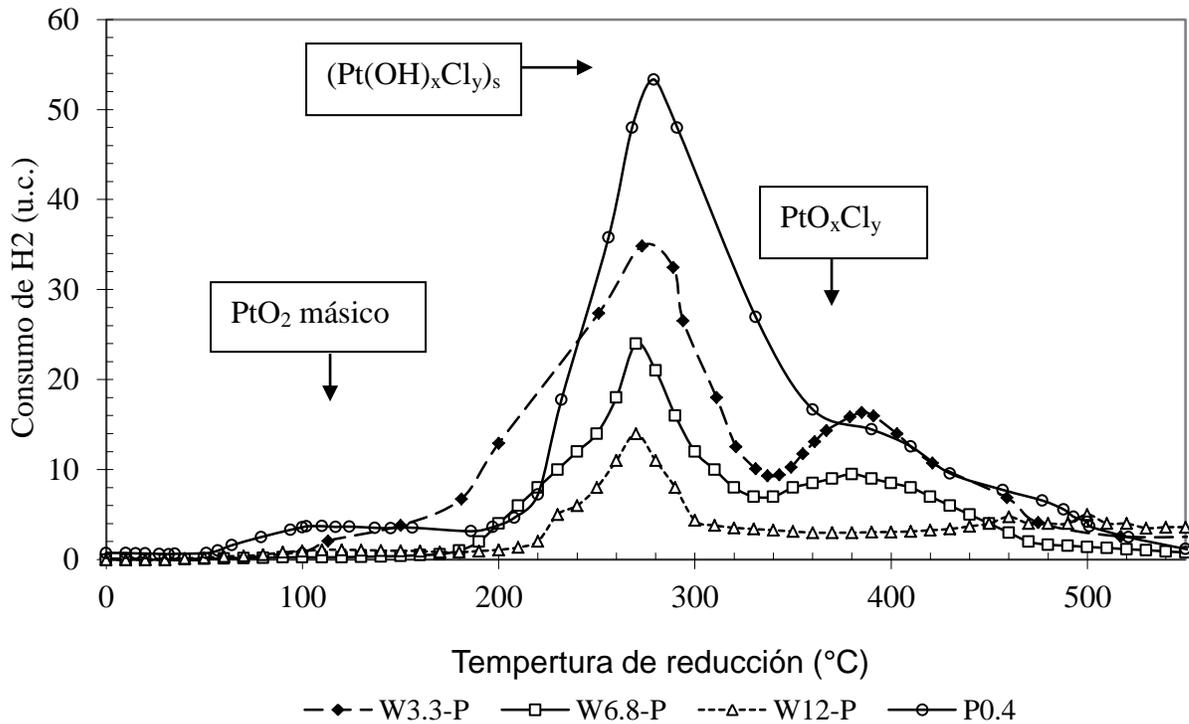


Figura 4.22 Termorreducción de los catalizadores preparados secuencialmente.

4.5.- Dispersión del Pt en los catalizadores.

4.5.1.- Efecto de los WO_x en los catalizadores de $Pt/WO_x-Al_2O_3$ preparados simultáneamente

La mayor dispersión de Pt correspondió al catalizador de Pt/Al_2O_3 reducido a $500^\circ C$ (Figura 4.23). La presencia del W en los catalizadores preparados simultáneamente (PW0.5 a PW5) y reducidos a $500^\circ C$ produjo una disminución respecto del catalizador de Pt sin W. Este comportamiento coincide con los resultados de Alexeev et al.[47] y de Ioffe et al.[30]32] quienes observaron una disminución en la quimisorción de H_2 y CO , así como también en los resultados de los estudios de Regalbuto et al. [49].

El catalizador de Pt/Al_2O_3 siempre alcanzó la mayor dispersión y la causa parece ser que los oxiclорuros de Pt sobre Al_2O_3 son difíciles de reducir debido a una fuerte interacción con los WO_x los cuales están fuertemente enlazados con la Al_2O_3 .

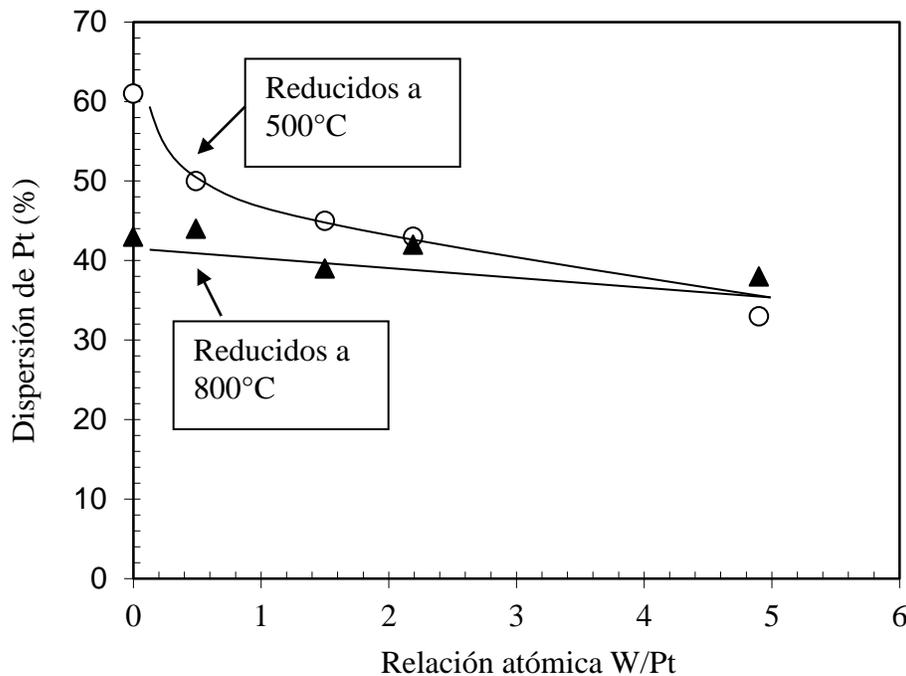


Figura 4.23. Efecto del contenido de W y la temperatura de reducción en la dispersión del Pt en los catalizadores preparados simultáneamente.

Otra posibilidad para explicar la disminución en la quimisorción de H_2 podría ser debida a una modificación en la forma que pudieran tener las partículas de Pt al final del proceso de su formación en presencia de los iones de W^{6+} .

Es conocido que la dispersión o quimisorción de H_2 está intrínsecamente relacionada a la cantidad de átomos de Pt que están expuestos sobre los cristalitas o apiñonamientos (clusters) del metal en lugares geométricos como las aristas, las esquinas o las caras que pueden ser aptos para disociar el H_2 .

Para tener una idea de la forma de estos cristalitas en la Figura 4.24 se muestra un cuboctaedro mostrando los planos posibles de adsorción. Esta forma es la más cercana a las observaciones que hemos hecho por TEM [109] la forma de partículas de Pt en alumina usando la técnica de campo oscuro no convencional en donde se buscó las condiciones de orientación para que las partículas de Pt sean visibles minimizando las reflexiones de la Al_2O_3 muestra la imagen refinada del catalizador de 0.37% Pt en $\gamma-Al_2O_3$ por observación directa (sin disolver el soporte) mostrando partículas hexagonales que podrían corresponder a cuboctaedros o icosaedros.

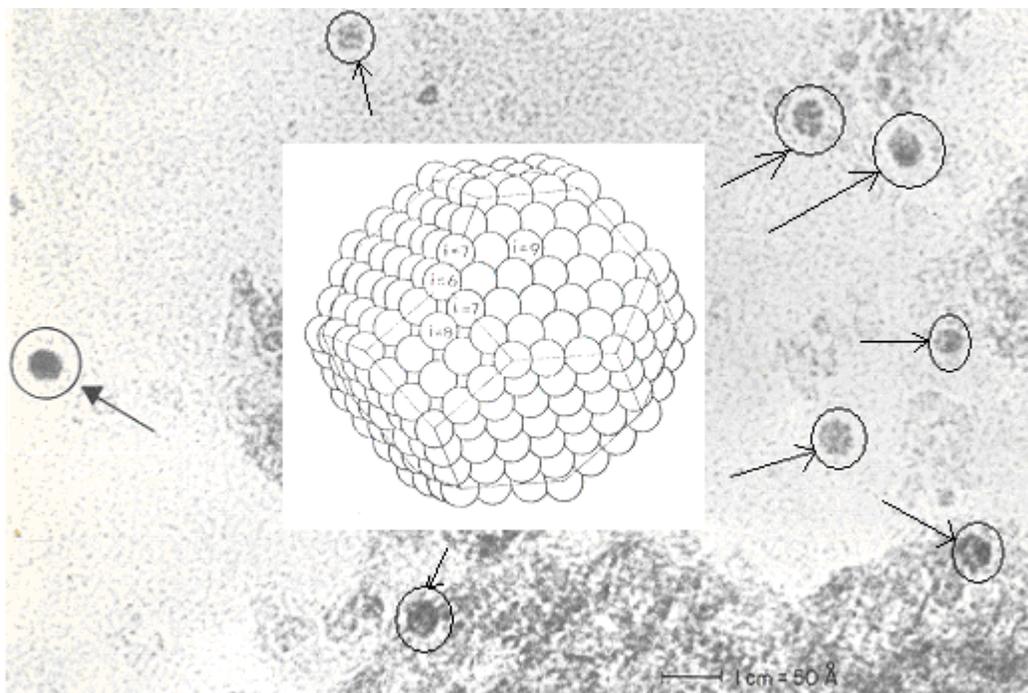


Figura 4.24 Cuboctaedro con forma más probable a las observaciones de imagen de campo claro del catalizador de Pt/Al₂O₃ mostrando la forma hexagonal de las partículas.[Zenith et al., [109]. La letra i se refiere al número de átomos de Pt más próximos.

Otra explicación de la disminución en la reducción de los óxidos de Pt pudiera ser que durante la impregnación simultánea con los precursores de Pt y W en solución se tuviese la formación de heteropolitungstos de Pt [110, 111], los cuales en estado oxidado y enlazados con la Al₂O₃ pudieran ser difíciles de reducir.

Regresando al catalizador P-W3.3, que se preparó adicionando tungstato de amonio a una muestra que ya contenía los PtOxCl_y/Al₂O₃, este catalizador mostró baja dispersión (26%). Es probable que este procedimiento de impregnación haya conducido a que los óxidos de W pudieran interactuar con los PtOxCl_y superficiales de una manera más pronunciada que cuando el proceso de impregnación fue a la inversa. En esta muestra se tuvo un valor de consumo de H₂ bajo (H₂/Pt = 0.6).

4.5.1.- Efecto de los WO_x en los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados secuencialmente

Las dispersiones de Pt de estas muestras disminuyeron conforme aumento la relación W/Pt (Figura 4.25) tal como ha sido reportado en la literatura [38-39, 47] Sin embargo en el catalizador con relación W/Pt de 3.3 reducido a 500°C no se observa una gran disminución de la dispersión pero al aumentar la relación W/Pt a 6.78 la disminución fue del 81%.

Estos resultados sugieren que el paso de formación a partículas metálicas de Pt mediante la reducción con H₂, fue inhibido por la presencia de los WO_x. Este comportamiento podría explicarse en base a las investigaciones hechas por Alexeev et al.[47]. Ellos encontraron por EXAFS la presencia de contribuciones metal-metal, (Pt y W) con átomos de O₂ del soporte γ-Al₂O₃. En este trabajo se infirió la presencia de “clusters” de Pt que son estabilizados en un estado altamente disperso por sus interacciones con los cationes de W los cuales fueron mantenidos en el lugar por interacciones con los átomos de O₂ superficial de γ-Al₂O₃. Los clusters de Pt soportado mostraron quimisorción de CO, de H₂ y actividades catalíticas en la hidrogenación de tolueno menores a los valores mostrados por un catalizador en donde los precursores monometálicos fueron usados. La

proximidad entre átomos de Pt y W durante la preparación determinó su capacidad o no de quimisorber CO e H₂.

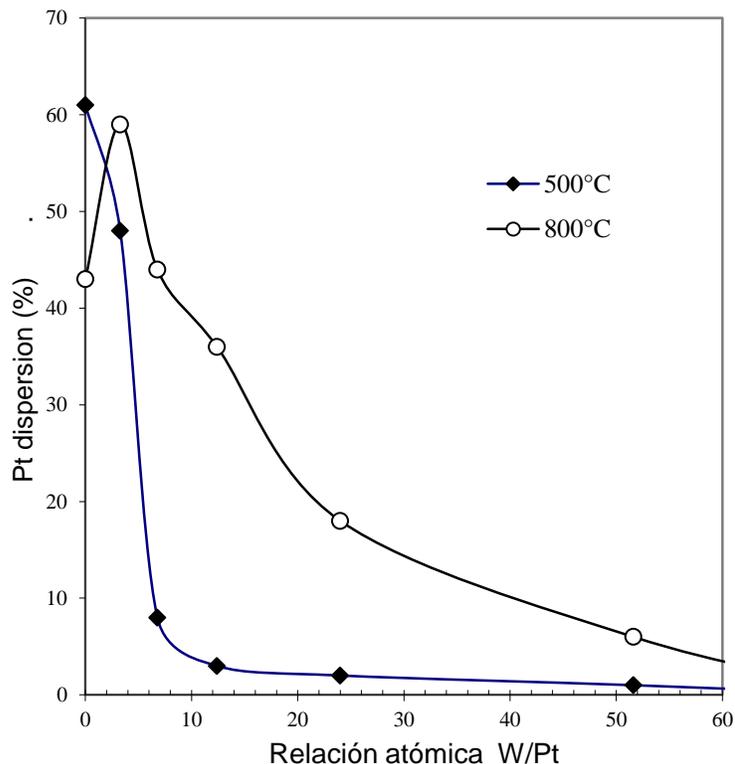


Figura 4.25. Dispersión de Pt en función de la relación atómica W/Pt para los catalizadores preparados por impregnación secuencial y reducidos a 500 y a 800°C

Cuando la temperatura de reducción aumentó a 800°C se observó un aumento de la dispersión. El aumento más importante se dio en la muestra con relación W/Pt de 3.3 ya que su dispersión fue mayor a la del catalizador de Pt/Al₂O₃, se observa un efecto estabilizador de parte de los iones de W⁶⁺ sobre las partículas de Pt.

4.6. - Estructura de las fases soportadas por UV-vis.

La espectroscopia UV-vis fue sensible en los niveles de concentración de metales (< 1 %Pt y W) utilizados en este estudio. Los espectros UV-vis de las muestras de óxidos de Pt soportados en WO_x/Al₂O₃ se analizaron considerando la longitud de onda en (nm) para facilitar la comparación de bandas con las reportadas en la literatura. Así mismo en algunos casos se incluye en el eje de las abscisas, las unidades de energía en electrón voltios (eV).

4.6.1- Espectros de WO_x/Al₂O₃.

Para las muestras de WO_x/Al₂O₃ se determinó la presencia de dos bandas localizadas en 220 y en 270 nm (Figura 4.26).. No fue posible realizar un análisis adecuado del espectro a alta energía debido al límite alcanzado en la espectroscopia UV en aire (200nm). Los espectros UV-vis de WO₃/Al₂O₃ después del secado o calcinación fueron similares. A bajo contenido de W⁶⁺ (<1%) se ha reportado la presencia de un ligando simple para la banda de transferencia de carga ligando-metal

(LMCT), esto es $W=O$ (el W^{6+} es un catión d^0), con un máximo en 250nm [112] y ha sido también atribuido a una coordinación tetraédrica [113]. Una banda a 309 nm debida a una LMCT de las especies W-O-W se encontró pero en muestras con más de 7.89%W. La existencia de estructuras superficiales W-O-W ha sido encontrada por espectroscopia Raman [114].

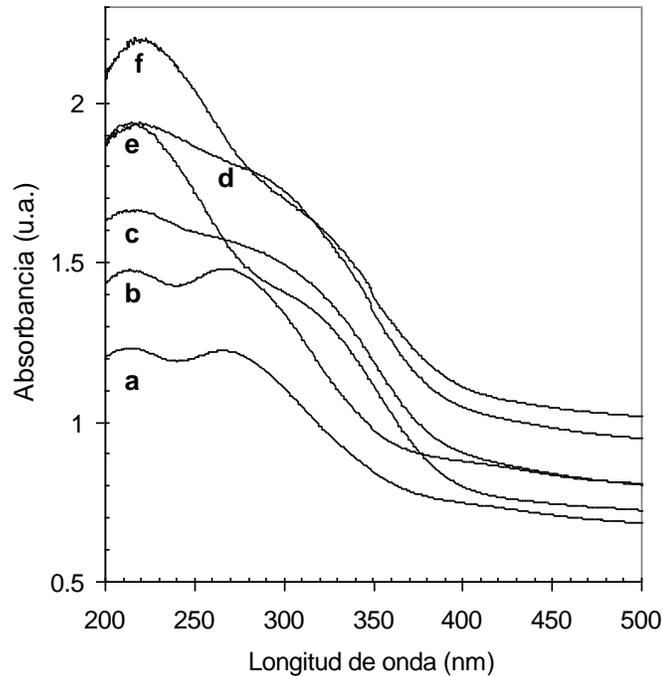


Figura 4.26 Espectros UV-vis de las muestras de WO_x/Al_2O_3 secas a $110^\circ C$. (a) 0.9 %W, (b) 2.1%W, (c) 3.98%W, (d) 7.89%W, (e) 15.5%W, (f) 21.8%W.

Una banda similar ha sido asignada en la literatura a una estructura tetraédrica parecida al $[WO_4]^{2-}$ a bajas cargas de W [31,115,116]. Sin embargo, al medir el espectro del W^{6+} en una solución básica ($pH = 10$) a baja concentración se encontró una banda muy pequeña abajo de 6 eV(206 nm) ver Figura 4.27.

Conforme el pH disminuyó, una banda pequeña con máximo a 4.9 eV(252 nm) apareció. Es conocido que la estructura del ión tungstato en solución es altamente dependiente del pH [116].

En soluciones alcalinas el W^{6+} está presente como un ión $[WO_4]^{2-}$ monomérico pseudo-tetraédrico. Conforme el pH disminuye se forman especies oligoméricas o poliméricas y la coordinación del W^{6+} cambia a pseudo-octaédrica, como es el caso del $W_{12}O_{42}^{12-}$ y policationes similares [117].

Estudios de UV-vis y Raman recientes sobre WO_x en Al_2O_3 mostraron también la presencia de dos bandas en 228 y en 254 nm [118] debidas a especies de monotungstato altamente distorsionadas $[WO_4]^{2-}$ a bajas coberturas de WO_x y especies de politungstatos en forma de clusters $[W_{12}O_{39}]^{6-}$ ya sea anhidras o húmedas.

En la monocapa están presentes ambas especies de monotungstato y politungstatos WO_5/WO_6 teniendo la funcionalidad tipo monoxo: $W=O$. Por nuestros resultados de la Figura 4.25 coincidimos con estos últimos autores.

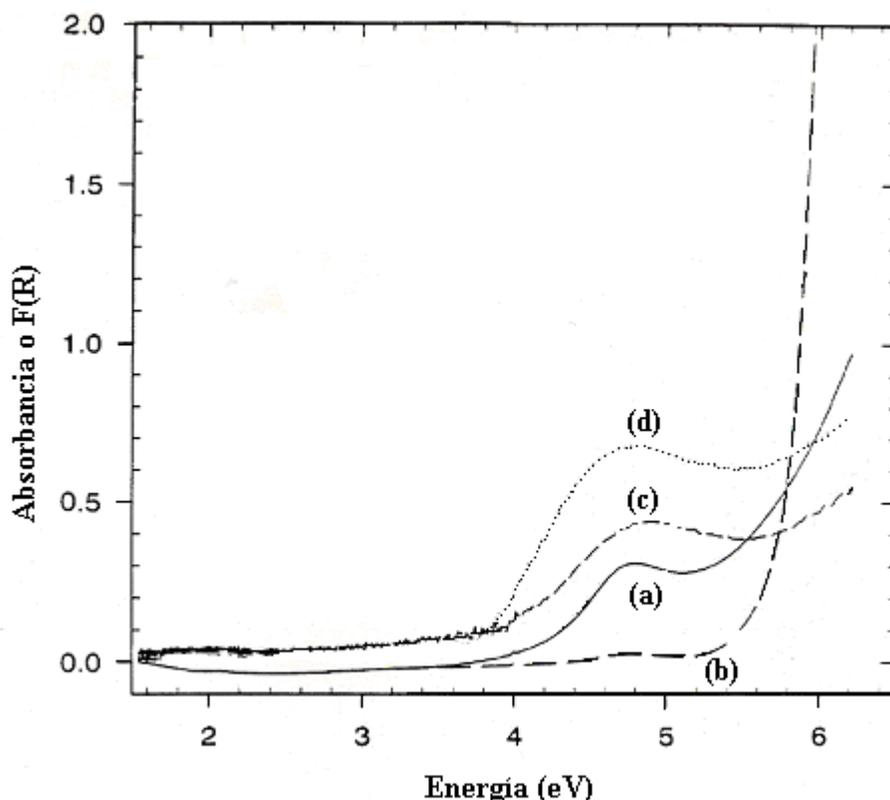


Figura 4.27 Espectros UV-vis de: (a) solución de metatungstato de amonio a pH de 4, (b) solución de metatungstato de amonio a pH de 10, (c) muestra W0.9 calcinada a 500°C (d) muestra de 3% de W en Al₂O₃ calcinado a 500°C

4.6.2. - Espectros de catalizadores de Pt/Al₂O₃ seco y calcinado

El espectro del catalizador de 0.37% Pt/Al₂O₃ secado a 110° C resultó en una banda con máximo en 215 nm (Figura 4.28a). Esta banda es muy cercana a la banda encontrada por Jackson et al. [119] en 217 nm para un catalizador de Pt preparado por impregnación con H₂PtCl₆ en Al₂O₃.

Jackson et al. [119] atribuyeron esta señal a una banda de transferencia de carga debido a la presencia de un compuesto del tipo [PtCl₅OH]²⁻, el cuál se compara bien con los datos de literatura de Pt⁴⁺ octaédrico.

Debido a que en la literatura se utilizan tanto longitud de onda en (nm) como (eV), con fines comparativos se incluye el espectro para el mismo catalizador P_{0.4} usando energía en lugar de longitud de onda y la función de Kubelka-Munk F(R) (Figura 4.28b).

Por su parte Lever, et al.,[119] encontraron una banda muy parecida del espectro de una muestra de PtO₂/Al₂O₃ obtenido por impregnación, cuyo valor fue de 210 nm que atribuyen a la LMCT del [O] ligado al catión de Pt.

Al analizar el catalizador de Pt sin W se observaron diferencias entre el espectro UV-vis de muestras secas y calcinadas, (Figuras 4.28 y 4.30).

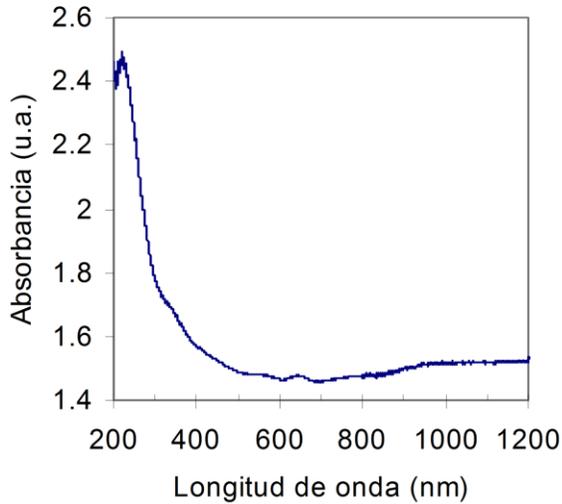


Figura 4.28a. Espectro UV-vis del catalizador de Pt/Al₂O₃ (P_{0,4}) seco a 110°C.

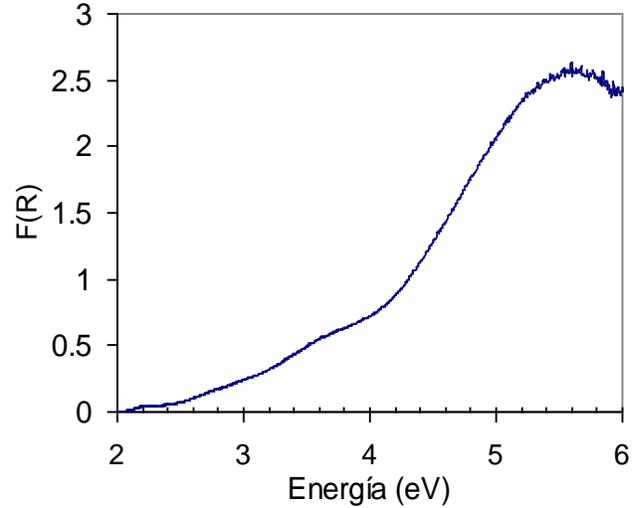


Figura 4.28b Espectro del catalizador de Pt/Al₂O₃ (P_{0,4}) seco, usando unidades de energía (eV) y la función F(R).

Con el fin de identificar las bandas que están reportadas en la literatura y tomarlas como base para nuestra identificación, incluimos los máximos de las bandas de compuestos de Pt conocidos Lietz et al.[121] (Figura 4.29).

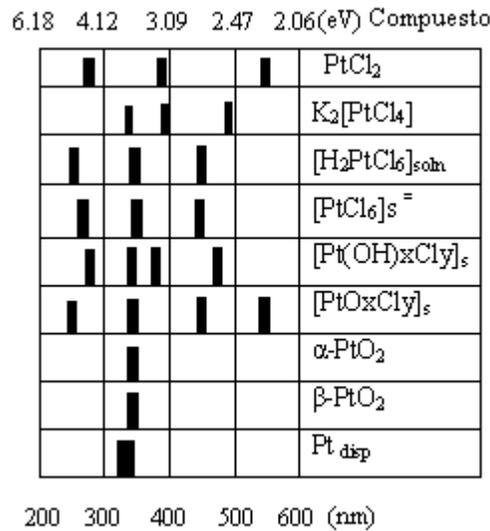


Figura 4.29 Máximos de las bandas de compuestos conocidos y los sugeridos por Lietz et al.,[121].

Se analizó el mismo catalizador de 0.37% Pt/Al₂O₃ (catalizador P_{0,4}) variando la temperatura de calcinación desde 200 a 500°C y se obtuvo el espectro de la Figura 4.30.

En el espectro de la muestra calcinada a 300°C se observa una banda de transferencia de carga CT (ligando-metal) en 294-300 nm que corresponden cercanamente a la banda reportada por Lietz et al. [121] en 270 nm. Así mismo, las bandas entre 374-390 nm y las bandas entre 465-476 nm corresponden cercanamente con las bandas a 353 y 450 nm respectivamente reportadas también

por Lietz et al.[121] y por Jackson et al. [119] atribuidas a bandas de transición d-d de iones como el $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ y el $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$.

Para el catalizador calcinado a 200°C se observó un máximo a 287 nm el cual se ha asignado al ión $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ y al complejo $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ Lietz et al., [121]. Los autores mencionados sugieren que al aumentar la temperatura de calcinación se activan los grupos OH^- de la Al_2O_3 reaccionando con los iones Cl^- del $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ con la formación de un compuesto que han denominado $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ y su presencia también ha sido reportada por estudios de termorreducción programada [122-123].

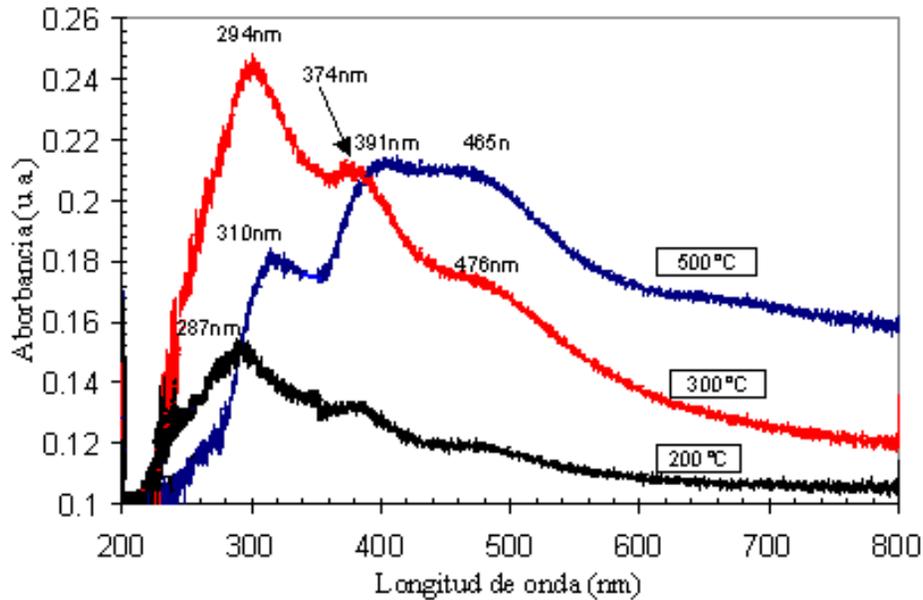


Figura 4.30 Espectros UV-Vis del catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados en aire por 2 h.

Cuando se calcinó a 500°C se observaron las bandas en 391 , 465 , 310 nm que están cercanas a las bandas del complejo $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ propuesto por Lietz et al.,[121], ver Figura 4.29. En el caso del compuesto superficial $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$ propuesto por los mismos autores, se reporta una banda más a 550 nm que en nuestro caso no observamos.

Las bandas de transición d-d para este compuesto fueron las principales mientras que la banda de transferencia de ligando-metal fue menos intensa. El ión Pt^{4+} es un catión d^6 de bajo espín que tiene ya sea bandas de transferencia d-d como bandas LMCT. Algunas de las transferencias de banda d-d de complejos de Pt en solución están presentes en el rango de 515 nm [119].

En nuestros espectros del catalizador de Pt calcinado a 500°C observamos la banda de 465 nm que es relativamente cercana a la banda reportada por Lever et al.,[119]. Es importante señalar que en la literatura se ha sugerido que las variaciones en longitud de onda están relacionadas a la sustitución de los ligandos Cl^- por O^{2-} .

Por otra parte se observa que la simetría (octaédrica) y los orbitales involucrados en los enlaces W=O y Pt=O son similares y eso puede explicar por qué las longitudes de onda involucradas en la LMCT y en las transiciones d-d, de ser aplicable, son similares tanto para W como para Pt.

4.6.3.- Espectros UV-vis de catalizadores de Pt/Al₂O₃ reducidos

Después de reducir el catalizador P_{0.4} se encontró una banda a 320 nm que parece corresponder con Pt metálico (Pt_{disp}) Lietz et al.[121] (Figura 4.29).

Durante la reducción a 500°C del catalizador P_{0.4}, se observó un aumento de absorbancia en todo un intervalo de longitudes de onda del espectro desde 250 hasta 1900 nm respecto a las absorbancias del espectro del catalizador calcinado a 500°C y que se muestra en la Figura 4.31.

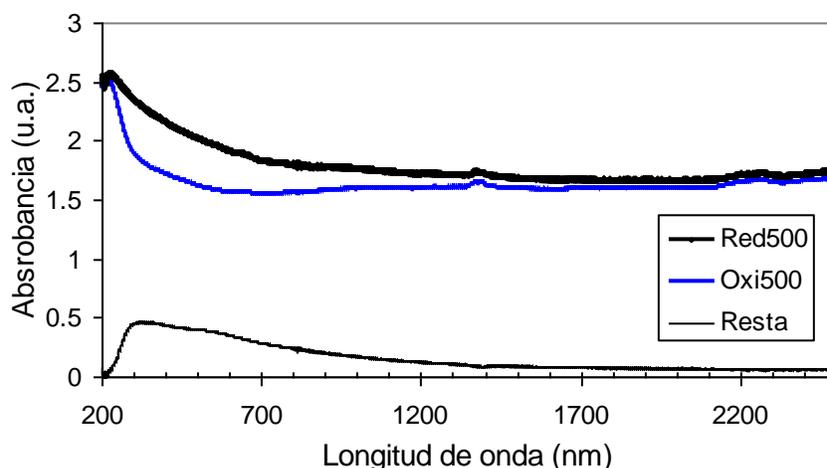


Figura 4.31. Determinación de la diferencia de espectros entre el reducido y el calcinado a 500°C para el catalizador P_{0.4}. En la parte inferior se muestra la resta o diferencia debida al Pt metálico.

Este incremento de absorbancias debidas a la reducción de los oxiclurocomplejos de Pt a partículas metálicas es el responsable del cambio de color a gris oscuro de los catalizadores y esta relacionado con los llamados centros de color [123] y con la aparición de la conducción libre de electrones en los cristallitos reducidos que son detectados por la reflectancia UV-vis.

Haciendo la resta del espectro reducido a 500°C menos el espectro del mismo catalizador calcinado a 500°C se obtiene el espectro de la parte inferior (Resta) Figura 4.31. Este procedimiento permitió determinar las diferencias espectrales entre un catalizador reducido y el calcinado a cada temperatura en catalizadores con contenidos tan bajos como 0.37% Pt.

Los espectros de las muestras reducidas del catalizador P_{0.4} a diferentes temperatura se muestran en la Figura 4.32. Se observa que el mayor incremento en el intervalo de 250 hasta 1900 nm en absorbancia se tiene para el catalizador reducido a 300°C lo cual coincide con el pico más grande que se observa en el análisis de TPR de 245-280°C (Figura 4.21) y que corresponde a la reducción del Pt(OH)_xCl_y mencionado por Lieske et al. [105].

El incremento de absorbancia después de la reducción entre 400 y 500°C es pequeño y podría corresponder a la reducción del PtOxCl_y propuesto por Lieske et al.[105]. Nuestros espectros de ultravioleta revelan que durante el proceso de reducción de estos oxiclороcomplejos de Pt es posible distinguir a qué temperatura se lleva a cabo la mayor transformación a partículas de Pt sobre Al₂O₃.

En el caso del espectro de la reducción sobre el catalizador de 1% de Pt/Al₂O₃ (muestra P₁) (Figura 4.33) se encontró el mismo comportamiento que para el catalizador P_{0.4}, pero además los valores de absorbancia fueron 6 veces mayores que el valor más alto de absorbancia para el catalizador P_{0.4}.

Con el fin de correlacionar el contenido de Pt contra la señal integrada de la absorbancia se evaluó otro catalizador de 3% de Pt (Figura 4.34). En este caso fue notoria la diferencia de espectros entre cada temperatura de reducción. La mayor diferencia entre bandas se observó entre 200 y 300°C que corresponde a la temperatura en que se lleva a cabo la mayor reducción por TPR.

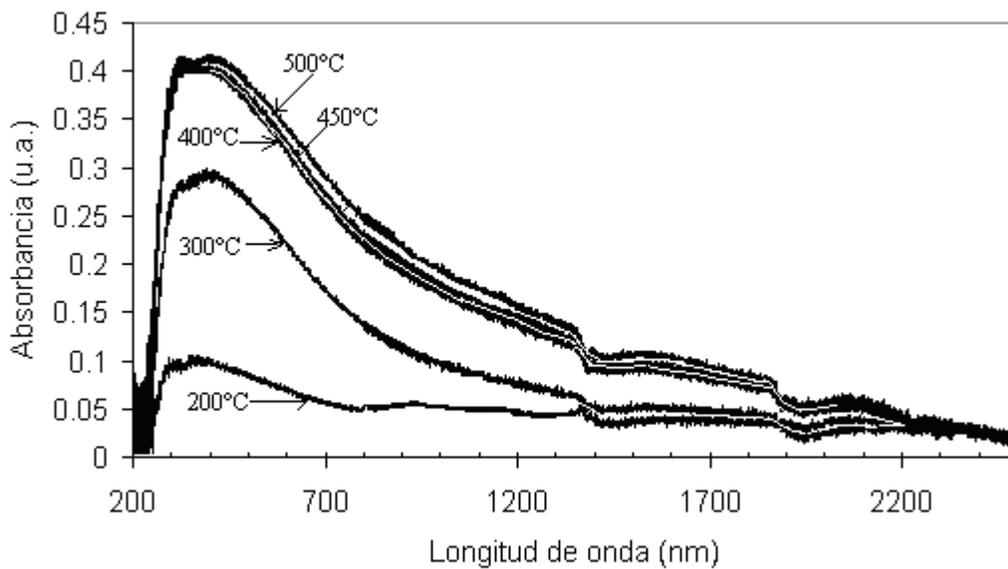


Figura 4.32 Espectro UV-Vis del catalizador con 0.37%Pt/Al₂O₃ después de reducción en H₂

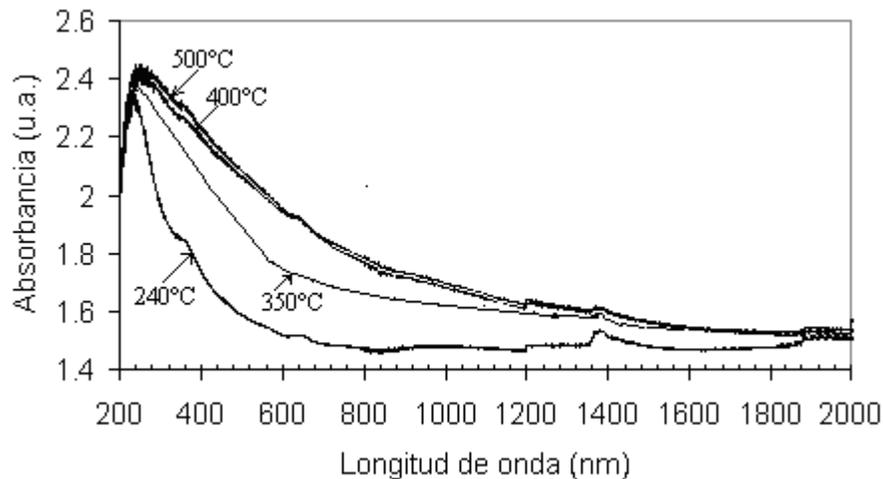


Figura 4.33 Espectro UV-Vis del catalizador con 1 %Pt/Al₂O₃ después de reducción en H₂

La integración del área bajo la curva absorbancia-longitud de onda para el catalizador P_{0.4} y el catalizador P₃ se pueden observar en las Figuras 4.35 y Figura 4.36 respectivamente. Si utilizamos la muestra de 3% de Pt como ejemplo de cálculo del área (utilizando el software Peak Fit) del espectro podemos obtener la tabulación de datos numéricos de la Tabla 4.2. Al final del cálculo la suma de las áreas de cada gaussiana nos da el área total debajo de la curva.

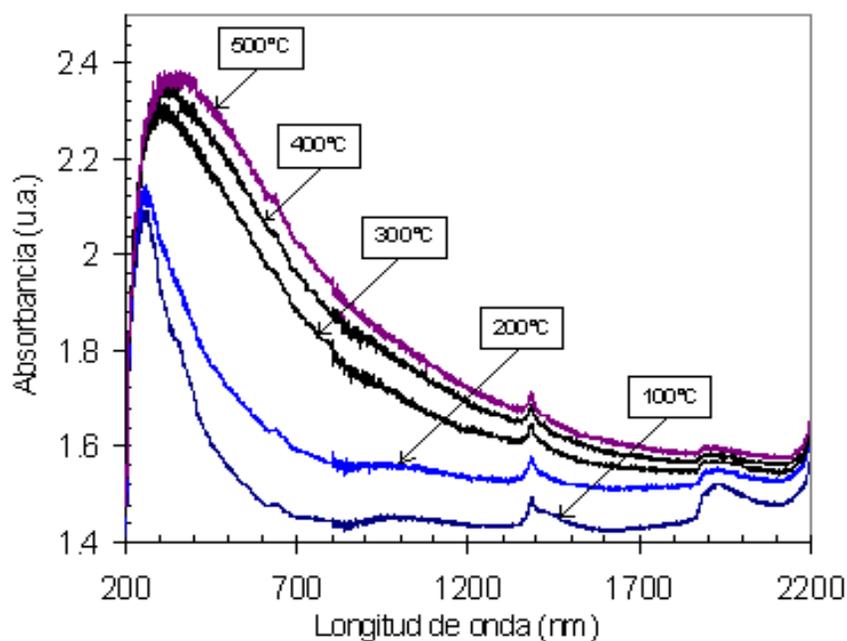


Figura 4.34 Espectro UV-vis del catalizador de 3% Pt/Al₂O₃ calcinado previamente a 500°C.

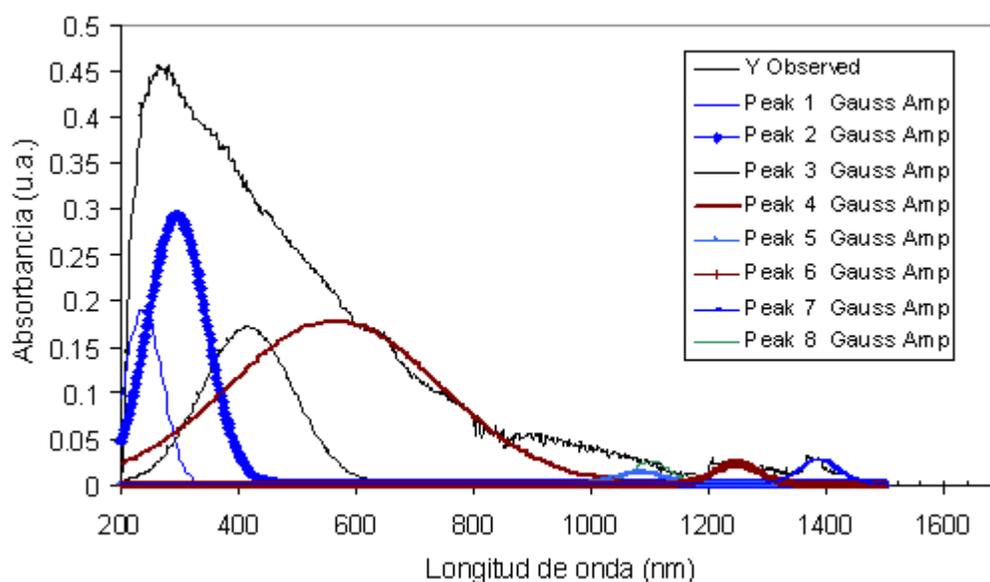


Figura 4.35 Integración del área bajo la curva del espectro del catalizador P_{0.4} reducido a 500°C

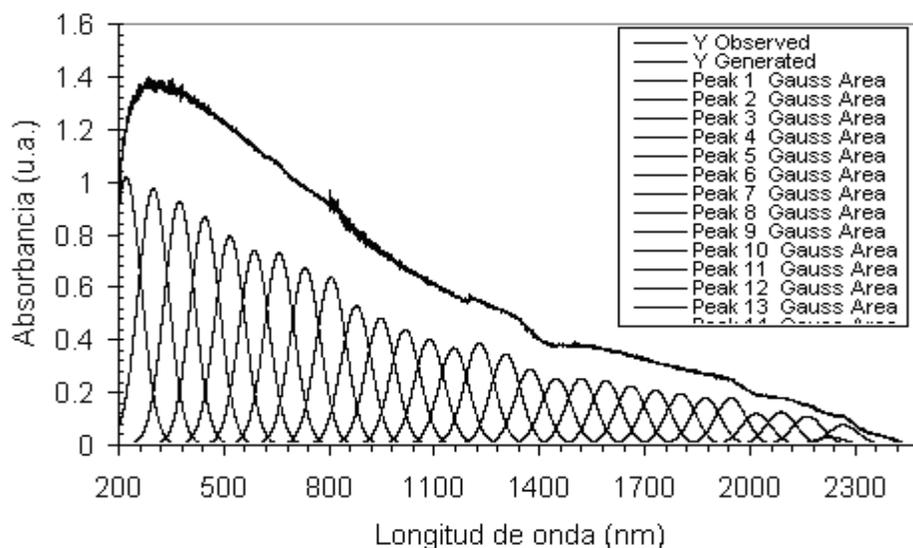


Figura 4.36 Integración del área bajo la curva del espectro del catalizador P₃ reducido a 500°C

Tabla 4.2 Resultados de integración de área en el espectro UV-vis del catalizador P₃ por medio de curvas Gaussianas, utilizando el programa Peak Fit.

Peak Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area
1 Gauss Area	108.439555	7.91817661	74.8855404	5.60989986
2 Gauss Area	104.119666	7.60274148	103.058289	7.72040475
3 Gauss Area	98.8385816	7.21712058	98.8362297	7.40411765
4 Gauss Area	92.2490032	6.73595441	92.2490029	6.91064878
5 Gauss Area	84.7805969	6.19061686	84.7805969	6.35116814
6 Gauss Area	78.8594825	5.75826145	78.8594825	5.90759975
7 Gauss Area	77.7368215	5.67628556	77.7368215	5.82349786
8 Gauss Area	71.8486812	5.24633789	71.8486812	5.38239965
9 Gauss Area	68.0874317	4.97169422	68.0874317	5.10063320
10 Gauss Area	56.3344292	4.11349861	56.3344292	4.22018062
11 Gauss Area	51.3711472	3.75108341	51.3711472	3.84836632
12 Gauss Area	46.7690096	3.41503871	46.7690096	3.50360643
13 Gauss Area	43.0495625	3.14344741	43.0495625	3.22497151
14 Gauss Area	39.3843729	2.87581796	39.3843729	2.95040120
15 Gauss Area	41.3378634	3.01846040	41.3378634	3.09674302
16 Gauss Area	36.9563139	2.69852287	36.9563139	2.76850803
17 Gauss Area	30.8655514	2.25377988	30.8655514	2.31223080
18 Gauss Area	27.0253372	1.97337026	27.0253372	2.02454886
19 Gauss Area	27.0803392	1.97738646	27.0803392	2.02866922
20 Gauss Area	25.9819558	1.89718332	25.9819558	1.94638604
21 Gauss Area	24.0639899	1.75713486	24.0639899	1.80270547
22 Gauss Area	22.2275692	1.62304077	22.2275692	1.66513371
23 Gauss Area	20.7759143	1.51704199	20.7759143	1.55638589
24 Gauss Area	19.0052874	1.38775212	19.0052874	1.42374294
25 Gauss Area	18.9976364	1.38719344	18.9976364	1.42316977
26 Gauss Area	12.7614258	0.93182993	12.7614258	0.95599658
27 Gauss Area	13.3876407	0.97755568	13.3876407	1.00290822
28 Gauss Area	11.8283108	0.86369456	11.8283108	0.88609415
29 Gauss Area	3.45187391	0.25205330	3.45187391	0.25859020
30 Gauss Area	8.16659713	0.59631892	8.16659698	0.61178421
31 Gauss Area	3.71964985	0.27160610	3.71774210	0.27850718
Total	1369.50160	100.000000	1334.88195	100.000000

El área bajo las curvas correspondientes a cada catalizador reducido a 500°C puede relacionarse con el contenido de Pt en % peso obteniéndose la Figura 4.37. De esta figura se puede deducir cuánto Pt reducido podría existir en un catalizador soportado en Al₂O₃ y reducido bajo las mismas condiciones que estos catalizadores (P_{0.4}, P₁ y P₃)

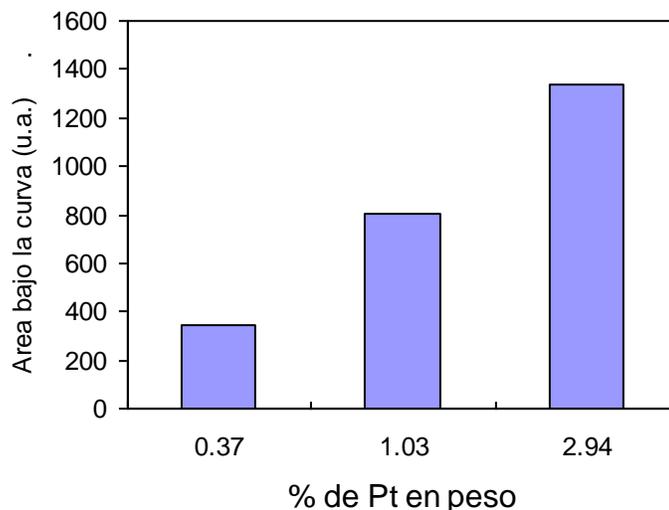


Figura 4.37 Área bajo la banda del espectro UV-Vis de los catalizadores P_{0.4}, P₁ y P₃ reducidos a 500°C contra la concentración de Pt soportados en Al₂O₃. (Contenido de Pt por absorción atómica)

La simplicidad de esta técnica para conocer si los oxiclurocomplejos de Pt fueron reducidos a 500°C es evidente, ya que solo se requiere conocer el área bajo la curva de reducción y determinar cuánto Pt ha sido reducido y el procedimiento no requiere de alto vacío o tratamientos previos a la muestra y sólo se requieren pequeñas cantidades de muestra (50 mg) y la sensibilidad a bajos contenidos es buena.

Esta técnica puede ser extendida a otros tipos de catalizadores de metales soportados en estado oxidado tales como Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Ni, etc. que se encuentren sobre Al₂O₃ o sobre otro tipo de soportes. Este tipo de catalizadores es de gran relevancia industrial y no ha sido analizado adecuadamente usando otra técnica espectroscópica.

4.6.4- Espectros de catalizadores bimetálicos de Pt/WO_x-Al₂O₃.

Solo aparece una banda en 250 nm en los espectros de los catalizadores bimetálicos de Pt-W secuenciales (W12-P a W75-P) calcinados a 500°C (Figura 4.38).

En los bimetálicos parecen prevalecer las estructuras de politungstato en forma de clusters [W₁₂O₃₉]⁶⁻ debido a la presencia de la banda en 254 nm [118].

Por otra parte, a contenidos de WO_x cercanos a la monocapa están presentes ambas especies de mono y politungstato WO₅/WO₆ teniendo la funcionalidad tipo monoxo: W=O [117].

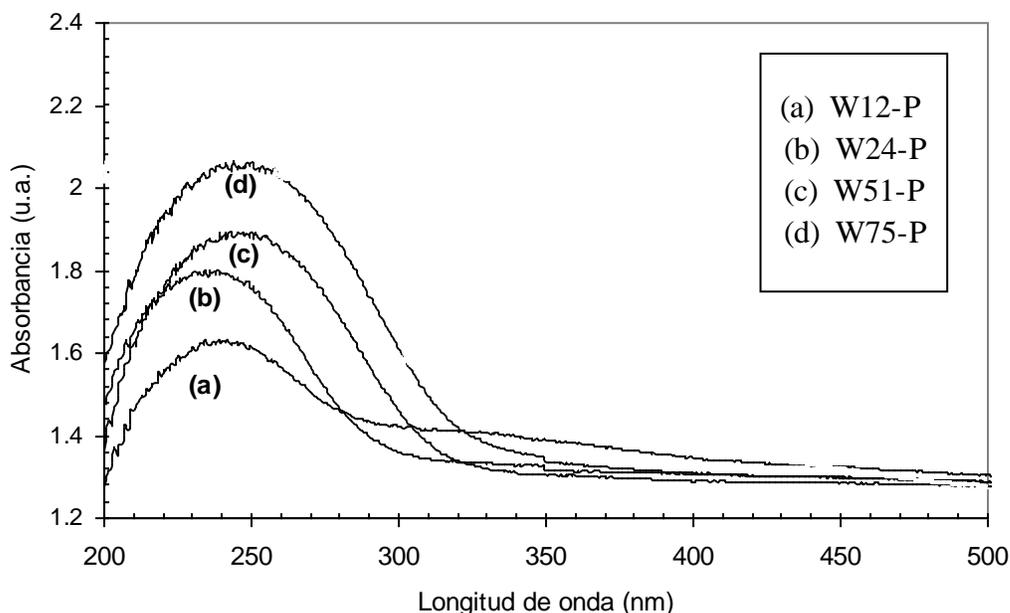


Figura 4.38 Espectros UV-vis de los catalizadores bimetálicos de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados en forma secuencial y calcinados a 500°C

4.7.- Acidez superficial.

4.7.1.- Acidez en la Al₂O₃

Este estudio de infrarrojo se centró en la región de 1300 a 1800 cm⁻¹, en donde se localizan las bandas de mayor intensidad durante la quimisorción de la piridina en Al₂O₃ y en donde se encuentran los sitios Lewis y Brønsted. El espectro de la Al₂O₃ sin piridina se restó del espectro de las otras muestras a fin de cuantificar la absorbancia de las bandas de interés y poder comparar la acidez de cada muestra.

Al adsorber piridina en la Al₂O₃ (Figura 4.39), se observaron bandas en 1453, 1494, 1577 y 1621 cm⁻¹ correspondientes a acidez Lewis, [126]. No se detectaron bandas atribuidas a acidez tipo Brønsted (1541 y 1638 cm⁻¹).

Nuestras determinaciones coincidieron con los trabajos de Segawa y Hall [125], Parry [124] y Basila y Kantner [126], quienes también encontraron acidez Lewis en este tipo de Al₂O₃. En nuestro caso observamos acidez Lewis en todo el intervalo de temperatura de reducción estudiado (500°C a 800°C), y la banda principal (1453 cm⁻¹) aumentó cuando se redujo la Al₂O₃ en H₂ de 500°C a 800°C, (Figura 4.39), indicándonos que el tratamiento térmico en alto vacío produjo deshidroxilación superficial generando más sitios ácidos de Lewis.

4.7.2.- Acidez en muestras de WO_x/ Al₂O₃.

La adición de W a la alumina causó disminución en la intensidad de las cuatro bandas de sitios Lewis correspondientes a la Al₂O₃, siendo notable el efecto en la banda en 1453 cm⁻¹. Conforme aumentó la cantidad de W⁺⁶ (muestras W0.22 a W0.9) las intensidades de las bandas en 1494 y 1621 cm⁻¹ también disminuyeron, (Figuras 4.39). Esta disminución se debió a que a bajos contenidos de W ciertos sitios OH⁻ de la Al₂O₃ fueron sustituidos por oxo-aniones de W. Además,

estas especies de WO_x están dispersas, formando estructuras $WO_x-Al_2O_3$ altamente estables que no adsorben piridina. El efecto del W sobre la acidez Lewis se puede ver en la Figura 4.40.

Es importante mencionar que se ha reportado la presencia de acidez Brønsted a la alúmina cuando se adicionan cantidades de W altas (10% como WO_3) [33]. En los catalizadores preparados simultáneamente (bajo contenido de W), estas bandas no aparecen, sin embargo al aumentar la concentración de W en los catalizadores secuenciales, la acidez Brønsted aparece y la acidez Lewis claramente disminuye (ver espectros IR-Piridina en el apéndice F).

En términos de acidez Lewis el efecto tanto del contenido de W como de la temperatura de reducción se observa en la Figura 4.40. La acidez de la alumina reducida a $800^\circ C$ es un poco mayor de 700 micromoles de Piridina/g mientras que la alumina reducida a $500^\circ C$ es de 540 micromoles/g. además al aumentar la concentración de W, la acidez disminuye a 360 micromoles/g.

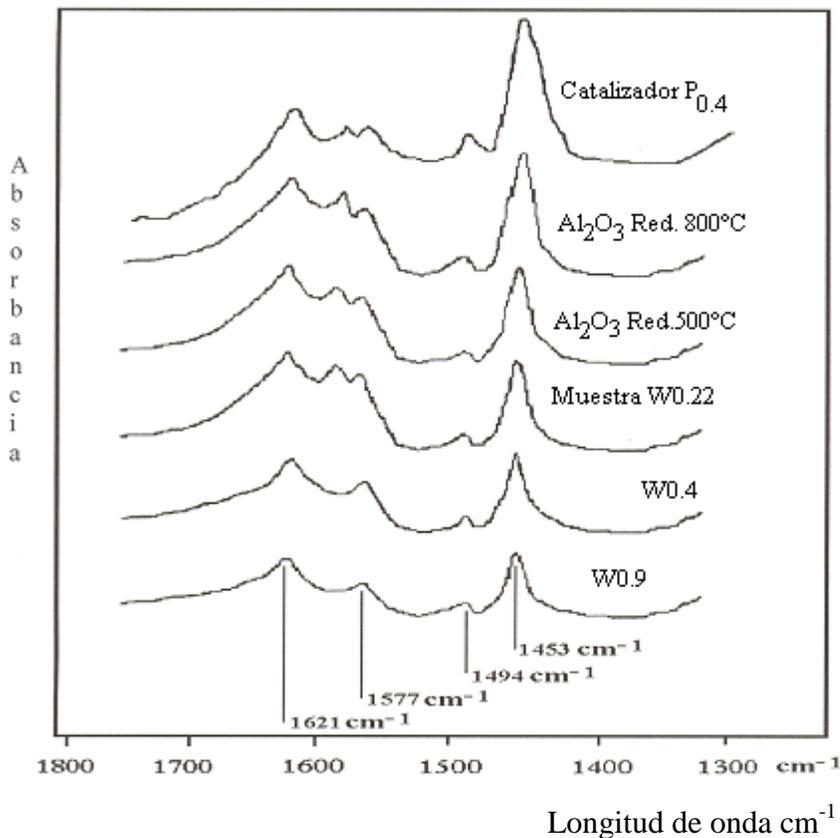


Figura 4.39 -Efecto de la concentración de W sobre la acidez de la Al_2O_3 , efecto de la temperatura de reducción entre la Al_2O_3 reducida a $500^\circ C$ y la reducida a $800^\circ C$ y comparación con el espectro del catalizador de Pt/ Al_2O_3 (muestra P_{0.4})

4.7.3.- Acidez en el catalizador de Pt/ Al_2O_3

En el caso del espectro del catalizador de Pt (muestra P_{0.4}) reducido a $500^\circ C$, la intensidad de la banda de acidez Lewis en 1453 cm^{-1} es la mayor de todas las muestras analizadas (Figura 4.41). La presencia de cloruros contribuye también a esta acidez [127]. El cloro es capaz de inducir atracción de electrones en sitios de Al^{3+} deshidratados, donde fácilmente pueden adsorberse moléculas de piridina. Simultáneamente, el cloro (como iones Cl^-) promueve la acidez de los grupos OH^- .

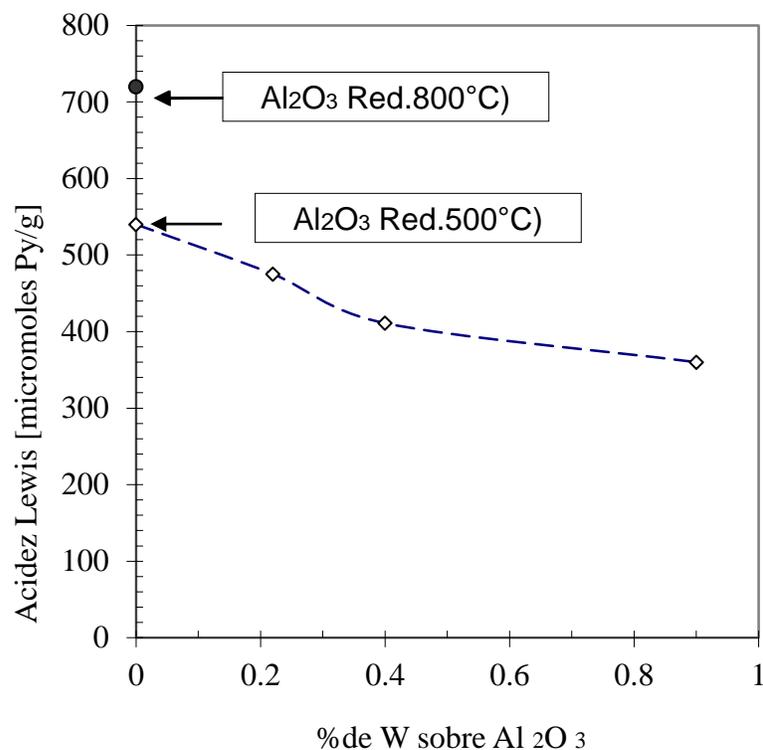


Figura 4.40 Efecto del contenido de W y el efecto de la temperatura de reducción sobre la acidez Lewis de Al₂O₃ cuando la temperatura de desorción de piridina fue 100°C.

4.7.4.- Acidez en catalizadores bimetalicos de Pt/WO_x·Al₂O₃

Para los catalizadores bimetalicos de Pt/WO_x-Al₂O₃, se encontró una disminución en las bandas a 1577 y 1621 cm⁻¹, siendo más notable este efecto en la banda a 1453 cm⁻¹ atribuida a sitios Lewis (Figura 4.41). En la misma Figura se muestra el espectro del catalizador P_{0.4} con adición de 1% de K.

Los espectros de los catalizadores preparados simultáneamente (PW0.5 a PW2.2) mostraron que el W⁺⁶ afecta la intensidad de las bandas localizadas en 1577 y 1621 cm⁻¹ que se atribuyen a piridina fisisorbida, pero principalmente la banda en 1453 cm⁻¹, siendo todas ellas representativas de sitios Lewis [124].

La disminución en la cantidad de sitios ácidos Lewis se debe a la presencia de una fracción de átomos de Al³⁺ que ha sido ocupada por oxoaniones de W⁺⁶. Por otra parte, los sitios de PtO_y u oxicloro complejos de Pt [120] pueden generar acidez Lewis y Brønsted, debida a la presencia del cloro.

La resultante de estos dos efectos contrarios se puede apreciar como función de la temperatura de desorción en la Figura 4.42 para los catalizadores simultáneos y 4.43 para los catalizadores secuenciales.

La presencia de sitios Brønsted va aumentando conforme la concentración de W aumenta (Apéndice E). De los espectros de IR-piridina se observa que la banda a 1550 cm⁻¹ atribuida a sitios Brønsted va aumentando (T=50°C) cuando la concentración de W aumenta desde 8, 16 y 22% de W.

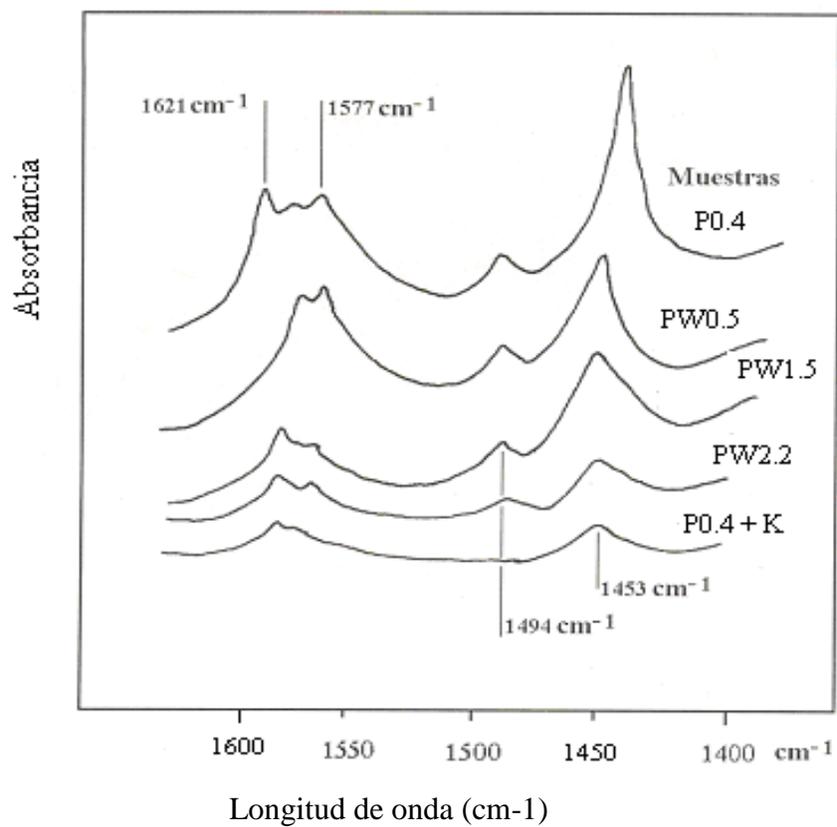
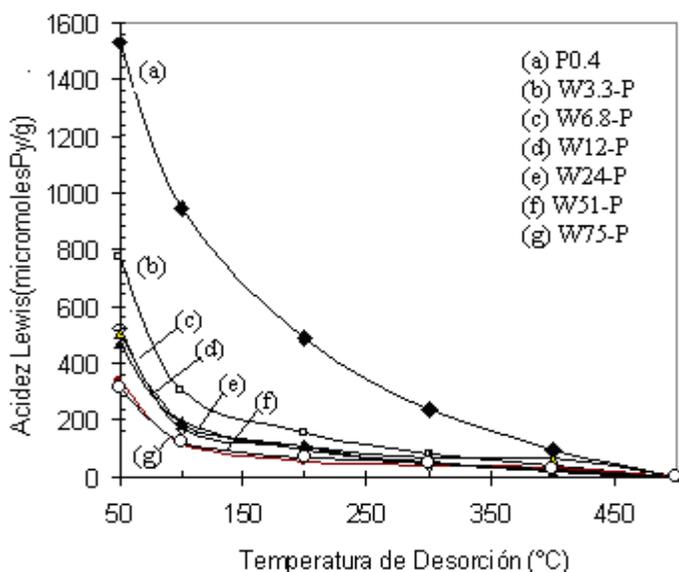
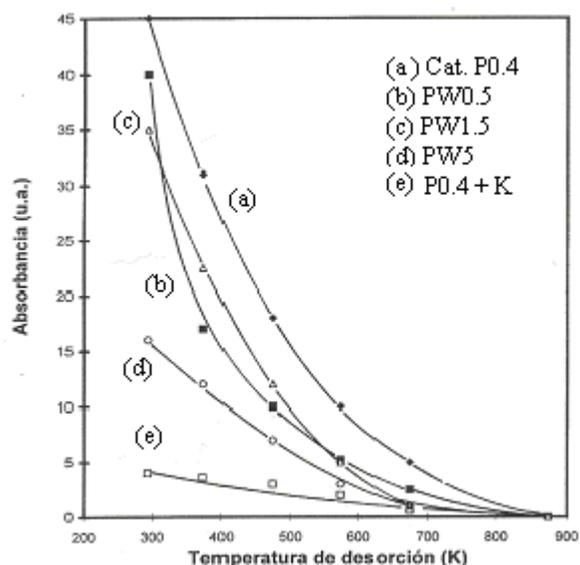


Figura 4.41 Efecto de la concentración de W sobre la acidez Lewis en los catalizadores de Pt y W preparados simultáneamente a 100°C. Se observa también el cambio de acidez del catalizador de Pt/Al₂O₃ + 1%K



Figuras 4.42 Acidez Lewis en función del contenido de W en catalizadores preparados simultáneamente.

Figura 4.43 Acidez Lewis en función del contenido de W en catalizadores preparados en forma secuencial

La reacción de hidrogenación de benceno es una reacción insensible a la estructura metálica en el caso de partículas de Pt que ha sido usada para determinar el porcentaje de metal expuesto sobre catalizadores como el Rh soportado en CeO_2 con un bajo contenido de metal (0.33%Rh) [128], en este trabajo se validó el estudio con quimisorción de H_2 y la reacción fue sensible al bajo contenido de Rh.

De esta manera en nuestro caso hidrogenamos benceno para tener otra medición de la cantidad de Pt activo cuando éste se encuentra en presencia de las estructuras de WO_x en Al_2O_3 . Como se mencionó, esta reacción es insensible a la estructura de las partículas de Pt, según los estudios de Boudart [130].

En nuestro estudio se ha expresado la rapidez de reacción inicial R_o (moles/g-at. Pt x s), cuando el tiempo de reacción corresponde a 0.5 min. para cualquier catalizador y la rapidez de reacción final R_s , cuando el tiempo de evaluación es de 180 min. Se ha considerado a $(R_o)_{\text{Pt}}$ como la

rapidez inicial de reacción del catalizador de Pt (catalizador $P_{0.4}$) cuando fue reducido a 500°C como base para la determinación de la rapidez de reacción relativa $R_o/(R_o)_{Pt}$.

4.8.1.- Efecto del método de preparación y el contenido de W^{6+} en la rapidez de reacción.

Las rapidezces de reacción relativas $R_o/(R_o)_{Pt}$ para los catalizadores preparados de manera simultánea y secuencial tuvieron valores menores a uno cuando la reducción se efectuó a 500°C (Figura 4.44).

La $R_o/(R_o)_{Pt}$ para los catalizadores preparados simultáneamente disminuyó linealmente conforme aumenta la relación W/Pt . Si consideramos que la reactividad para esta reacción es debida principalmente a la fase metálica, estos resultados sugieren que los WO_x interactúan proporcionalmente con los óxidos de Pt formando complejos difíciles de reducir o convertir en partículas metálicas.

Por el contrario con los catalizadores preparados secuencialmente observamos que la $R_o/(R_o)_{Pt}$ con una baja relación W/Pt ($W/Pt < 4$) tiene valores cercanos a 1. Sin embargo, la $R_o/(R_o)_{Pt}$ disminuye rápidamente conforme aumenta la relación W/Pt ($W/Pt > 4$) lo que se explica porque una parte de los óxidos de Pt no se redujeron a 500°C y por lo tanto no existen sitios metálicos activos de Pt capaces de hidrogenar el benceno y esto se cumple cuando la concentración de WO_x aumenta más allá de una relación W/Pt de 7.

Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos durante la titulación O_2-H_2 de las Figuras 4.23 y 4.24. Es decir que la presencia de los WO_x en baja proporción permite la reducción de los óxidos de Pt hacia Pt metálico, hasta cierto punto ($W/Pt = 3.5$) sin embargo a mayores concentraciones, ya la reducción solo se logrará a altas temperaturas.

En el caso del catalizador preparado secuencialmente con una relación W/Pt de 3.2 ($W3.3-P$) mostró una rapidez $R_o/(R_o)_{Pt}$ de 0.92. Este catalizador fue reducido a 500°C y alcanzó una relación H_2/Pt de 1.8 por TPR, así mismo alcanzó una dispersión de 48% con lo cual fue el catalizador con la mayor cantidad de sitios de hidrogenación sobre las partículas de Pt en presencia de los óxidos de W (WO_x).

Por el contrario el catalizador preparado secuencialmente en que se invirtió el orden de impregnación ($P-W3.4$) con una relación W/P de 3.3 y reducido a 500°C mostró un valor de rapidez de reacción bajo $R_o/(R_o)_{Pt}$ de 0.41.

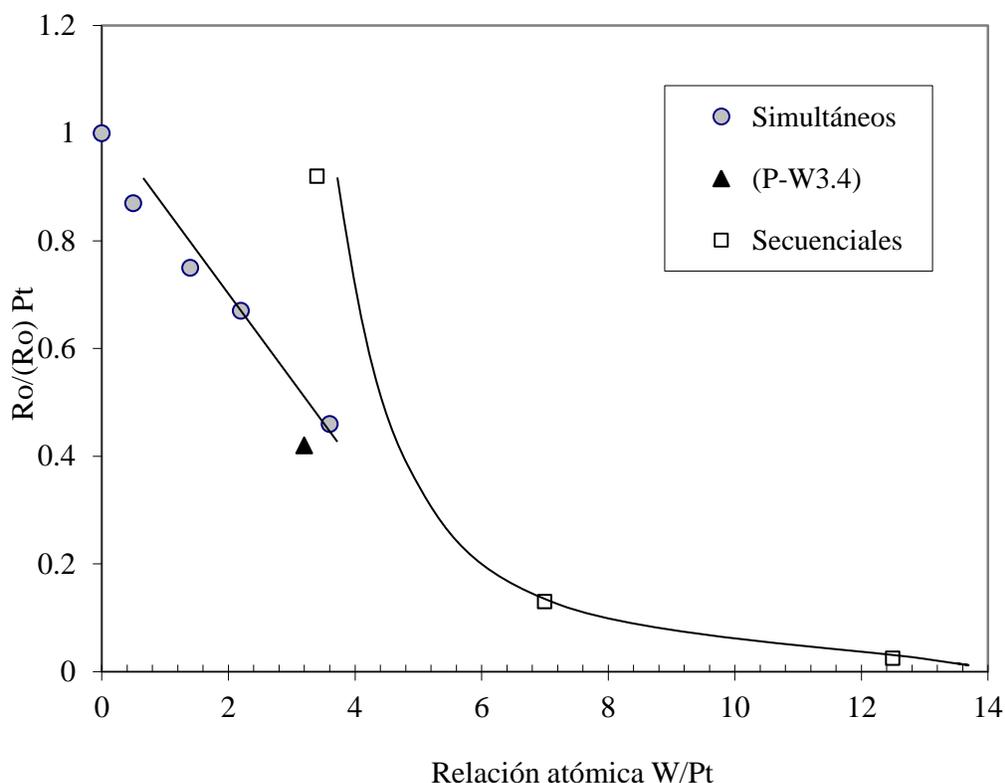


Figura 4.44 Velocidad inicial de hidrogenación de benceno para los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados Simultánea y Secuencial cuando se redujeron en H₂ a 500°C. Se anexa el catalizador (P-W3.4) preparado secuencialmente.

4.8.2.- Efecto de la temperatura de reducción en la rapidez de la reacción de hidrogenación.

La reducción a 800°C del catalizador de Pt/Al₂O₃ produjo una disminución en la rapidez de hidrogenación de benceno respecto al mismo catalizador de Pt/Al₂O₃ reducido a 500°C. Este catalizador reducido a 500°C (W/Pt = 0) mostró una rapidez de reacción inicial Ro/(Ro)_{Pt} de 1 (Figura 4.44), la cual es 1.7 veces mayor que la rapidez Ro/(Ro)_{Pt} del catalizador reducido a 800°C .

Este resultado tiene un comportamiento similar al % de dispersión del Pt. De acuerdo a Dautzenberg y Wolters [106], el tratamiento térmico hasta 800°C produce sinterización en las partículas de Pt, lo cual confirmamos por titulación O₂-H₂ ya que la dispersión reduciendo a 500°C fue 1.4 veces mayor que la obtenida reduciendo a 800°C (Figura 4.25).

En el caso de los catalizadores bimetalicos de Pt-W preparados por el método simultáneo reducidos a 800°C la relación Ro/(Ro)_{Pt} casi no disminuye de la correspondiente para los mismos catalizadores reducidos a 500°C y en algunos casos es un poco superior.

Esto muestra el efecto estabilizador de los WO_x sobre todo cuando comparamos la rapidez inicial Ro/(Ro)_{Pt} del catalizador de Pt/Al₂O₃ reducido a 800°C (Figura 4.45).

En el caso del catalizador P-W3.4 reducido a 800°C la (Ro/(Ro)_{Pt}) fue de 0.9 y reduciendo a 500°C fue de 0.41(Figura 4.44). Este cambio fue el mayor que experimentó cualquier catalizador en la actividad en la hidrogenación de benceno y en la dispersión de Pt.

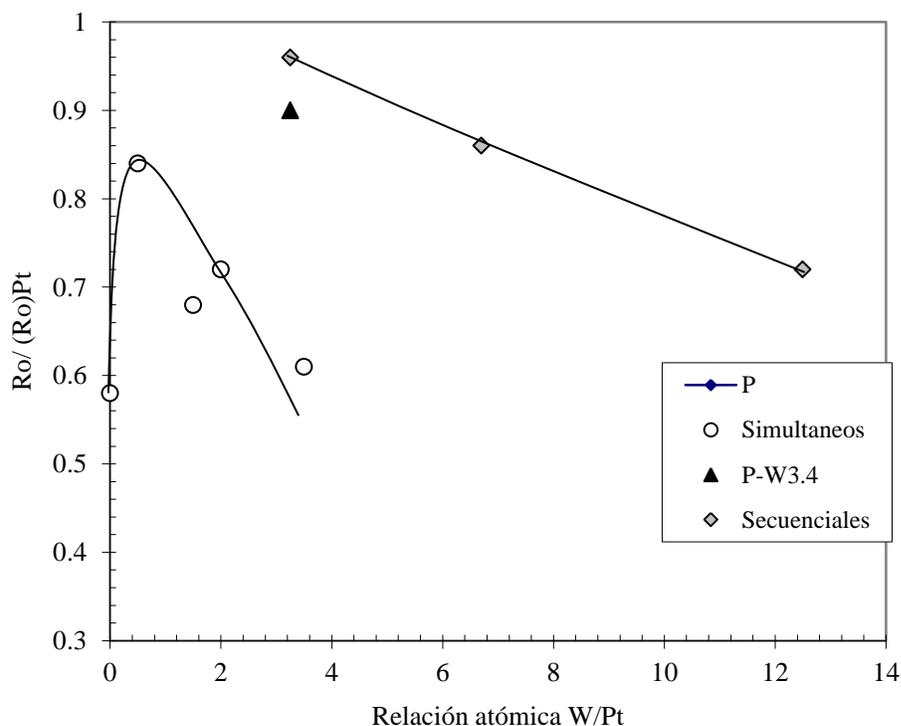


Figura 4.45 Rapidez inicial de hidrogenación de benceno para los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados Simultánea y Secuencialmente después de la reducción con H₂ a 800°C.

En el caso de los catalizadores bimetalicos secuenciales, encontramos un aumento de actividad cuando fueron reducidos a 800°C sobre todo el de relación W/Pt=3, (Figura 4.44). Tanto la dispersión de Pt como la velocidad inicial de hidrogenación, Ro/(Ro)Pt, aumentaron cuando los catalizadores fueron reducidos a 800°C, sin embargo al aumentar la relación W/Pt la actividad disminuyo.

4.8.3.- Rapidez de reacción inicial por sitio (Turnover frequency TOF).

La velocidad de reacción inicial expresada por sitio activo (llamada turnover frequency o TOF) para los catalizadores estudiados (Figura 4.46). El valor promedio fue de 1.066 s⁻¹. Este valor fue independiente del método de preparación, de la dispersión de Pt, de la temperatura de reducción y de la cantidad de W tal como sucede para el catalizador de Pt/Al₂O₃ [129-133].

El valor del TOF determinado en este trabajo es cercano a los reportados para esta reacción en la literatura, específicamente con los TOFs reportados por Flores et al. [132]. Ellos encontraron un valor de 0.75 s⁻¹ para un catalizador de Pt/Al₂O₃ clorado y reducido a 450°C y probado en reacción a 80°C. Como nuestros catalizadores fueron evaluados a 100°C (20 °C más).

El TOF de Flores et al.[132], a 100°C usando una energía de activación de 10 kcal/mole evaluada por Basset et al. [133] y un orden de reacción respecto del H₂ de 0.5 se calculó un TOF de 1.33 s⁻¹. Este valor es cercano al 1.039 s⁻¹ determinado para nuestro catalizador de Pt/Al₂O₃ (Figura 4.46).

Otro valor de TOF en hidrogenación de benceno para Pt/Al₂O₃ fue el de Basset et al., [133] quienes encontraron un valor de 1.41 s⁻¹ (calculado de igual manera que el anterior).

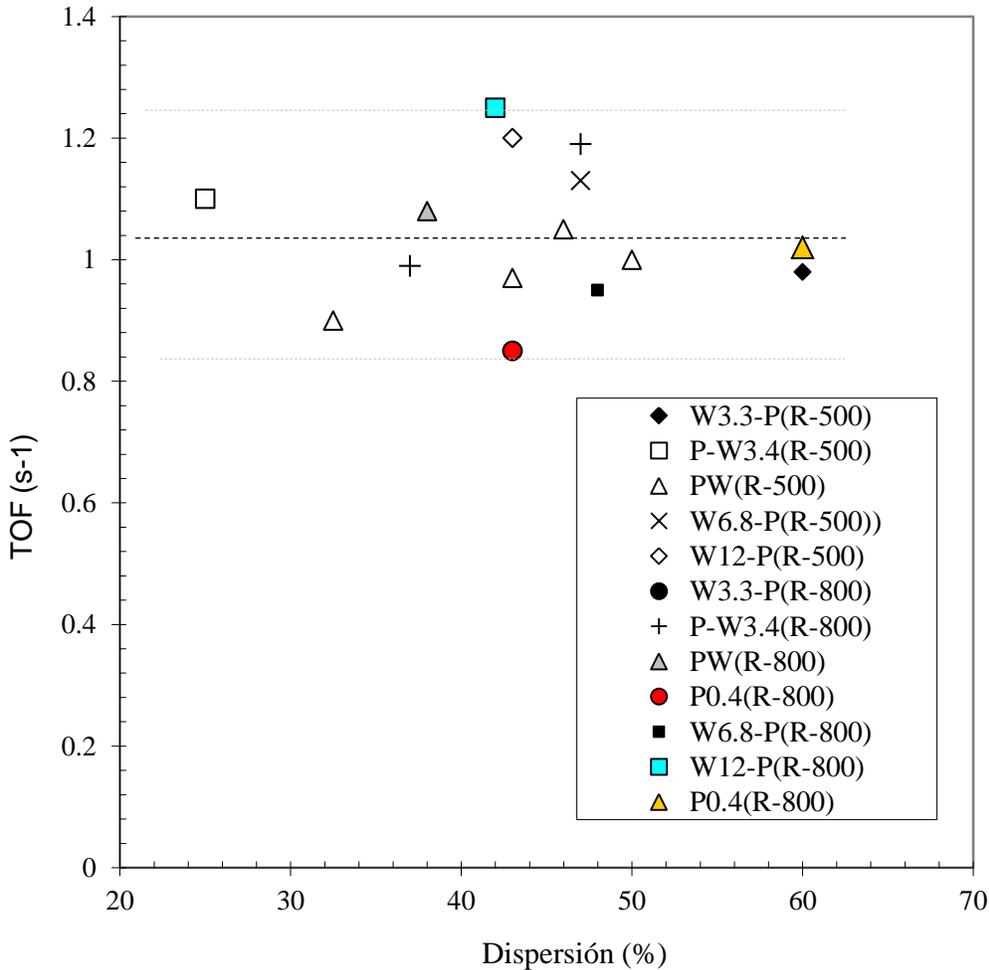


Figura 4.46. TOF inicial en la hidrogenación de benceno, para los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados Simultánea y Secuencialmente y reducidos a 500°C (R-500) y a 800°C (R-800).

4.9.- Modelo Superficial

El modelo estructural debe representar la presencia de los WO_x bien dispersos, que retardan las transiciones de fase de la Al₂O₃, que retardan la reducción de los oxiclurocomplejos de Pt y que ocupan algunos de los sitios ácidos del soporte. Estas contribuciones podrían retardar la sinterización de los cristalitas de Pt en la superficie del catalizador y disminuir la selectividad a la reacción de hidrodeseintegración de n-heptano.

Como se ha demostrado, cuando la temperatura de reducción se eleva a 800°C algunas de las especies de Pt⁴⁺ en presencia de los WO_x estables a 500°C se reducen a Pt metálico. Este proceso de aparición de nuevos sitios metálicos conforme aumenta la temperatura, podría compensar el decremento en sitios superficiales causados por el proceso de sinterización, resultando en un incremento neto o al menos una dispersión relativamente constante en función del tiempo de operación del catalizador bimetalico.

El modelo propuesto en la Figura 4.47 representa las especies de WO_x adheridas a la Al₂O₃ que evitan la coalescencia de partículas de Pt (sinterización) y que ocupan algunos sitios ácidos de

Lewis. El hecho de que una fracción de Pt permanezca sin reducir, implica que óxidos de WO_x difíciles de reducir cubren o decoran los oxicloruros de Pt en su transito a convertirse en Pt metálico. Este hecho lo soportan los estudios de TPR y evaluación de la dispersión a 500 y 800°C.

En relación al metal, en la Figura 4.47 (a), se muestra la distribución de partículas de Pt sobre la Al_2O_3 para el catalizador reducido (catalizador $P_{0.4}$). Se considera que todos los oxicloro-complejos de Pt fueron reducidos al metal.

Cuando se tienen bajas relaciones W/Pt (< 3.3) se propone la presencia de Pt mas especies refractarias de WO_x (Figura 4.47(b)) que podrían impedir la movilidad de las partículas de Pt retardando la sinterización.

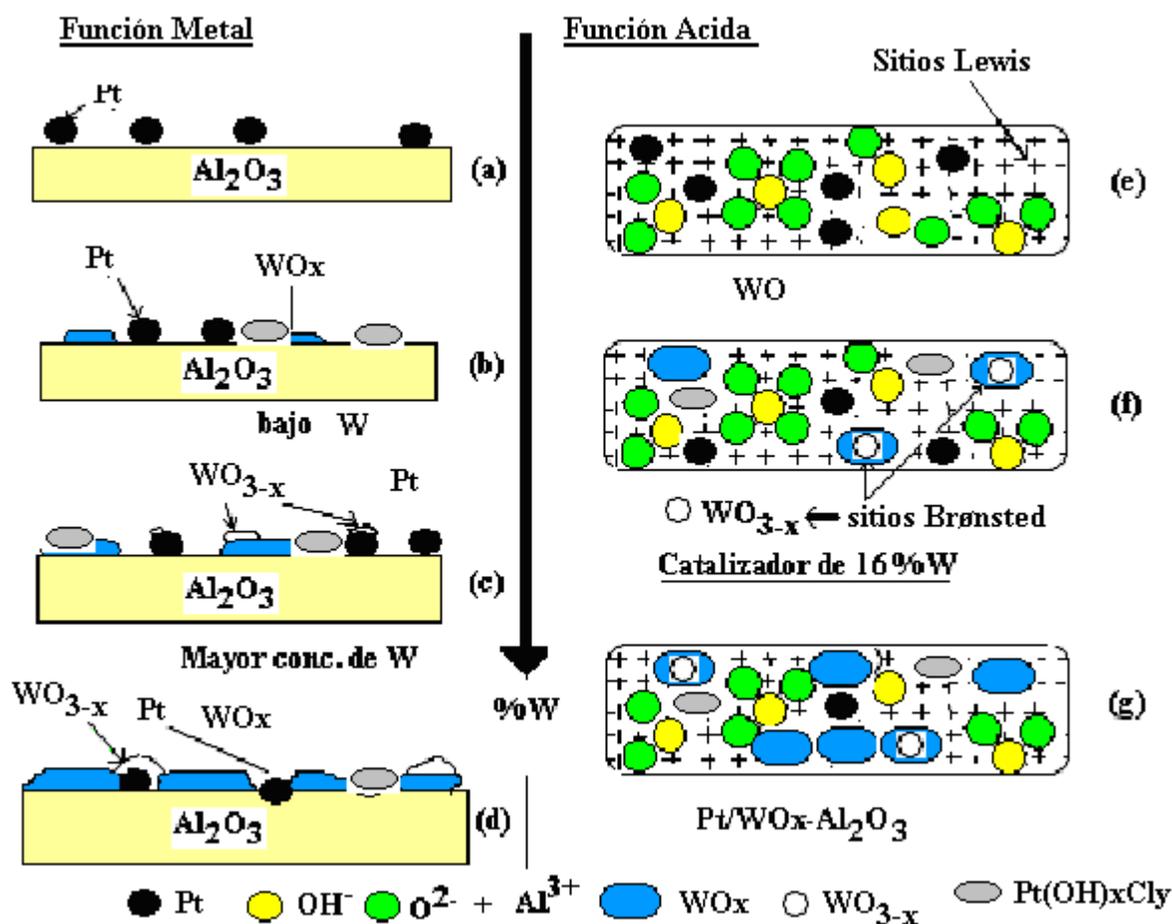


Figura 4.47 Modelo superficial del efecto de los óxidos de W tanto en la función metálica y la función ácida la Al_2O_3 . Donde para la función metálica (a) corresponde al catalizador de Pt sin W reducido, (b) corresponde a catalizadores de Pt con baja concentración de W $< 2\%$, (c) y (d) catalizadores con mayor concentración de W ($2\% < W < 22\%$) reducidos. Para la función ácida (e) corresponde a bajos contenidos de WO_x en Al_2O_3 , (f) corresponde al contenido intermedio de $16\% W$ ya reducido y (g) corresponde a altos contenidos de W $> 16\%$.

Cuando aumenta la concentración de WO_x ($W/Pt > 6.8$) la reducción de los oxiclороcomplejos de Pt decae junto con la dispersión. La interacción química entre estas especies fuertemente enlazadas con la Al_2O_3 parece evidente (Figura 4.47 (c)).

En el caso del catalizador con concentración de W cercana a la monocapa (19 %W) la interacción de los $Pt(OH)_xCl_y$ y los WO_x es muy fuerte y casi no se determinó quimisorción de H_2 que revelara la existencia de partículas de Pt. (Figura 4.47(d)).

En relación a la función ácida para el catalizador de Pt/Al_2O_3 se representa una superficie con grupos OH^- , O^{2-} , Al^{3+} (sitios ácidos de Lewis) y partículas de Pt (Figura 4.47(e)). Con la adición de WO_x disminuyen los sitios de Lewis y a una relación W/Pt de 24 empiezan a aparecer los sitios ácidos de Brønsted, tal como lo revelan los espectros de adsorción de piridina (Figura 4.47(f)).

Finalmente cuando los contenidos de WO_x alcanzan la monocapa (W/Pt de 75) se sigue confirmando la presencia de sitios Brønsted y menos sitios Lewis. Es probable que los oxiclорuros de Pt estén enlazados o cubiertos por una capa de WO_x (Figura 4.47(g)).

En el caso de otros modelos superficiales para catalizadores bimetalicos de Pt y W es de mencionarse el modelo de Iofe et al.[30]. En este modelo se propone la formación de conglomerados o “clusters” de Pt metálico sobre SiO_2 los cuales son estabilizados por interacción con iones de W de baja valencia enlazados al soporte (Figura 4.48(a)).

Otro modelo superficial ha sido propuesto por Regalbuto et al.[49] y que consiste en la presencia de cristalitos grandes y pequeños localizados sobre el soporte y sobre la fase WO_x . El Pt sobre la fase de tungsteno disminuyó las dificultades para reducir los WO_x conduciendo a la formación de compuestos parcialmente reducidos llamados “bronces de W” (hydrogen tungsten bronzes HTB) y subóxidos de W.

Los WO_x afectaron el tamaño de cristalito de Pt en parte disminuyendo la cantidad y tamaño de cristalitos de $PtCl_2$ en bulto formados después de la calcinación. Los subóxidos como el WO_2 forman una fase separada de los bronces de W los cuales decoran la superficie de partículas de Pt y de esta manera disminuye la quimisorción del CO (Figura 4.48(b)). En su modelo se reportan 3 fases superficiales bien caracterizadas: partículas de Pt, WO_2 decorando las partículas de Pt y los bronces (HTB) en bulto.

En otro modelo propuesto por M'Bongou et al.[38] propusieron la existencia de dos clases de estructura superficiales. Una estructura a bajo contenido de W ($W < 5\%$) caracterizada por pequeñas partículas de Pt en donde la actividad y selectividad del catalizador es debida a una interacción particular entre Pt y WO_x en lugar de la interacción clásica conocida de Pt y Al_2O_3 (Figura 4.48c) con partículas de Pt pequeñas interaccionando con el soporte (al que se le denominó interacción clásica) y la interacción entre el Pt^0 y el W^{6+}/Al_2O_3 al cual se le denominó interacción particular y otra parte superficial de W^{6+} por separado.

La otra estructura de alto contenido de W ($W > 18\%$) que consistió de Pt metálico y tungsteno con varios estados de oxidación desde +6 hasta 0 (Figura 4.48d). El W^{6+} podría estar como un tungstato fuertemente anclado al soporte y una parte de Pt podría tener W con bajos estados de oxidación producidos por la reducción de una fracción de WO_x que migra en la parte superior de las partículas de Pt.

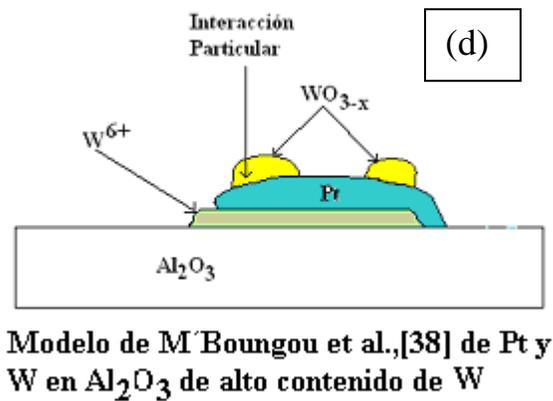
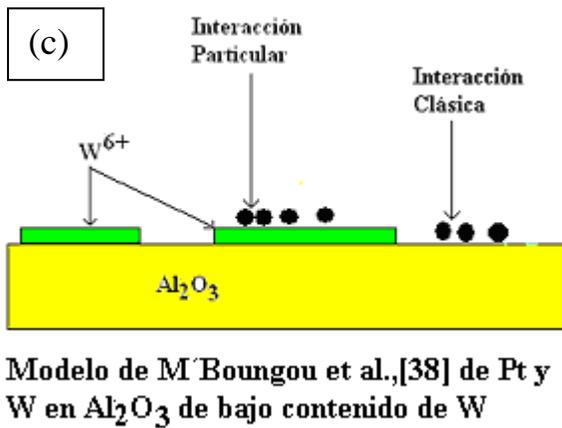
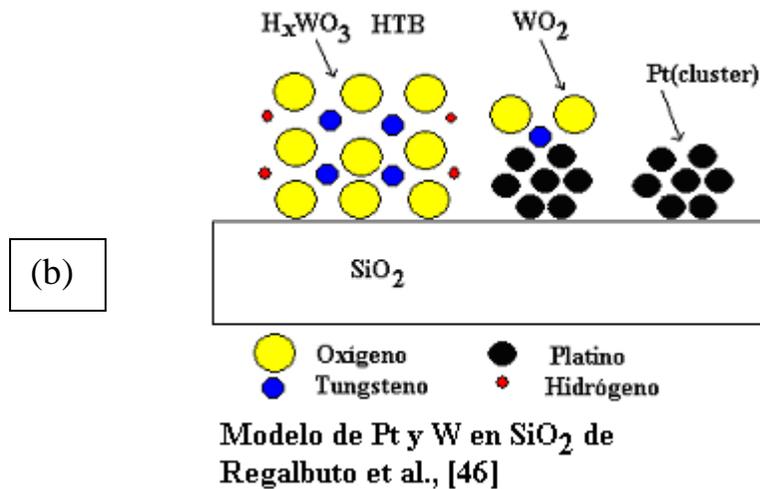
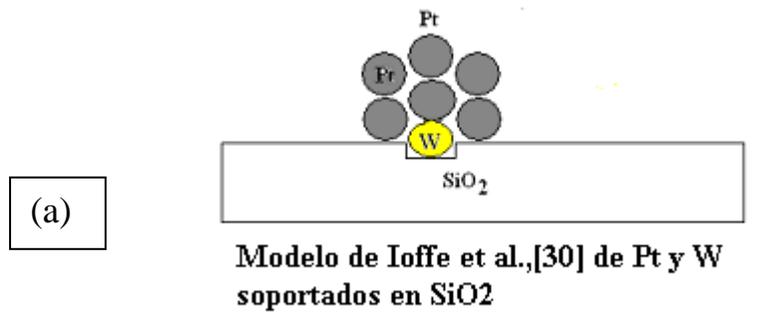


Figura 4.48 Modelos que se han propuesto en la literatura de catalizadores de Pt soportado en WO_x-SiO₂ y en Al₂O₃. Modelo de Ioffe et al. (a), Modelo de Regalbuto et al. (b), Modelo de M'Boungou et al. de bajo contenido W (c) y de alto contenido de W(d).

4.10.- Hidroconversión de n-Heptano.

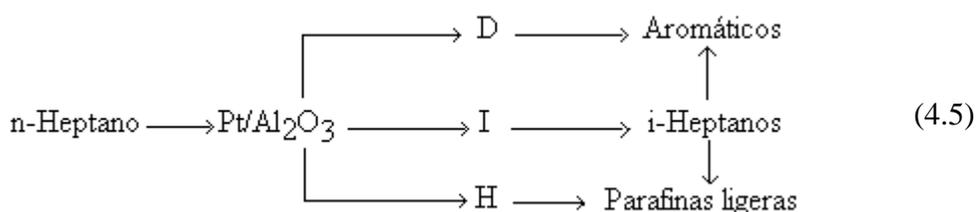
La reacción de hidroconversión de heptano ha sido usada por algunos autores como reacción prueba durante el desarrollo de catalizadores para el proceso de reformación catalítica de naftas del petróleo [38,39], [54, 56],[134], para el proceso de isomerización de parafinas y para el proceso de obtención de benceno-tolueno-xilenos (BTX). Esto se debe a que el n-heptano es un reactivo intermedio entre los compuestos típicos de la nafta (nC_6 - nC_{10}) que se alimentan a la planta reformadora y sus reacciones son representativas de las parafinas [135].

También se han utilizado naftas del petróleo (mezcla típica de hidrocarburos) en el estudio de catalizadores bimetálicos [136]. La interpretación de resultados de reacción es más sencilla cuando se utilizan compuestos modelo tales como n-heptano o parafinas de menor peso molecular.

El n-heptano se hidroconvierte en aproximadamente 17 productos de reacción (Figura 4.49), que se pueden agrupar como sigue:

- 1.-Productos de hidrodeseintegración: C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_8 .
- 2.-Productos de isomerización: iC_4H_{10} , iC_5H_{12} , 2,2 dimetilbutano, 2-metilpentano, 2,3dimetilbutano, 3-metilpentano, 2,2 dimetilpentano, 2,4 dimetilpentano, 2 metilhexano, 3,3 dimetilpentano, 2,3 dimetilpentano, 3 metilhexano.
- 3.-Productos cíclicos y aromáticos: metilciclopentano, benceno, tolueno, p-xileno y o-xileno.

La representación de estos grupos propuesta por Fígoli et al.[137] parece adecuada para utilizarla en este estudio cuando hablemos de rendimiento o selectividad. El subíndice D se refiere a la deshidrociclización, I se refiere a la isomerización y H se refiere a la hidrodeseintegración.



Representación de reacciones de hidroconversión de n-heptano donde: D se refiere a la reacción de deshidrociclización, I a la reacción de isomerización y H a la reacción de hidrodeseintegración. Fígoli et al.[137].

Es conocido que la función metal como el soporte (función ácida) participa en el mecanismo de reacción. Los i-heptanos son productos intermedios que pueden ser deshidrociclizados o hidrodeseintegrados sobre el catalizador. Las parafinas ligeras son gases (C_1 a C_4) o líquidos (C_5 , C_6).

También hay reacciones de condensación (alquilación, polimerización) de hidrocarburos insaturados intermedios (olefinas y aromáticos), los que producen depósitos carbonáceos (coque) que permanecen sobre el catalizador, tanto en el soporte como en el metal [138-140].

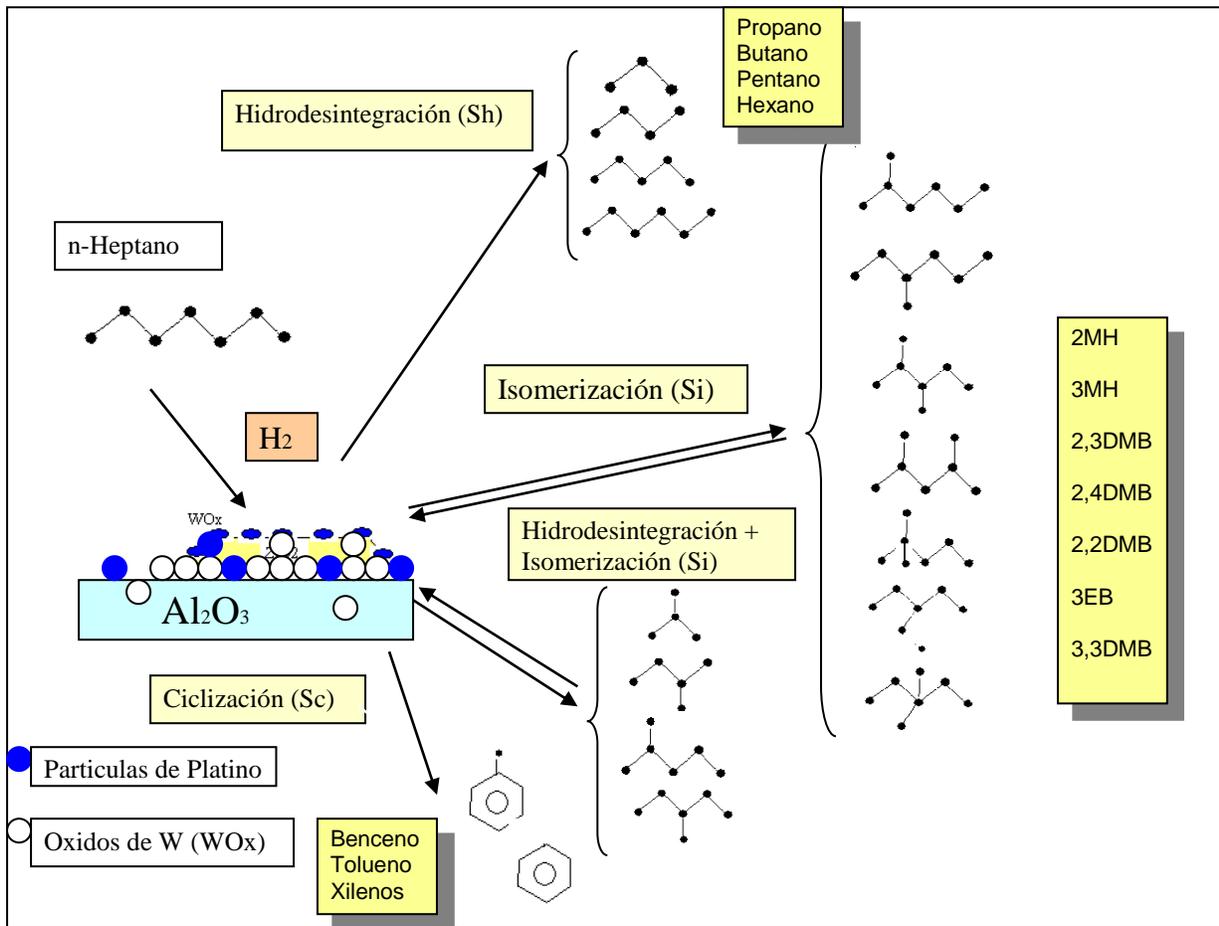


Figura 4.49 Distribución de productos de reacción en la hidroconversión de n-Heptano sobre los catalizadores de Pt/WO_x/Al₂O₃

Por otra parte, la conversión, la selectividad y el rendimiento de productos de reacción se definen como:
La selectividad de un producto (i) en %, se define como:

$$S_i = \frac{N_i}{\sum_i^n N_i} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Donde : N_i = Moles de un producto i
 n = Número de productos de la reacción.

La conversión en % se define como:

$$X = \frac{\sum_i^n N_i}{\sum_i^n N_i + N_{n-C_7}} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Donde:
 N_{n-C_7} = Moles de n-heptano sin reaccionar

El rendimiento en % se define como:

$$Y_i = (S_i)(X) = \frac{N_i}{\sum_i^n N_i + N_{n-C_7}} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Los rendimientos de los productos agrupados por tipo de reacción son:

Y_D = Rendimiento de todos los productos obtenidos de la reacción de Deshidrociclización.

$$Y_D = \sum_i^n Y_i \quad (4.9)$$

Donde n = número total de productos de deshidrociclización

Y_I = Rendimiento de todos los productos obtenidos de la reacción de Isomerización

$$Y_I = \sum_i^n Y_i \quad (4.10)$$

Donde n = número total de productos de isomerización

Y_H = Rendimiento de todos los productos obtenidos de la reacción de Hidrodesintegración

$$Y_H = \sum_i^n Y_i \quad (4.11)$$

Donde n = número total de productos de Hidrodesintegración

4.10.1.- Efecto de los WO_x y el método de preparación en el rendimiento de productos.

En esta sección se estudió el rendimiento contra el tiempo de reacción a una temperatura de 500°C. Se inicio la reacción a 5 min (promedio) y se termino a 180 min. Una evaluación típica se muestra en la Figura 4.50 para el catalizador $P_{0.4}$ y en el Apéndice F se muestran las evaluaciones de desactivación para las demás muestras. El rendimiento de cada reacción en función de la relación W/Pt se muestra para las evaluaciones a 5 min y a 180 min.

4.10.1.1.- Catalizadores preparados en forma secuencial

Para estos catalizadores se observan tres regiones de comportamiento en el gráfico de rendimiento contra la relación W/Pt (Figura 4.50).

En la primera región a bajas relaciones W/Pt ($0 < W/Pt < 4$), se observó un rendimiento de deshidrociclización (Y_D) menor al rendimiento que mostró el catalizador de Pt/Al_2O_3 . En esta región también disminuyó el rendimiento a hidrodesintegración (Y_H) respecto del mostrado por el catalizador de Pt/Al_2O_3 . En el caso del rendimiento a isomerización (Y_I) éste fue muy cercano al que mostró el catalizador de Pt/Al_2O_3 ($Y_I = 3\%$).

En esta primera región los WO_x sobre la Al_2O_3 disminuyeron tanto la acidez Lewis como la dispersión del Pt, respecto a las mismas propiedades del catalizador de Pt/Al_2O_3 .

Es explicable que si disminuye la acidez, la reacción de hidrodesintegración disminuya y también la reacción de deshidrociclización considerando que esta reacción es catalizada por el Pt en las dos rutas de reacción conocidas: bifuncional y monofuncional tal como se describe en seguida.

La deshidrociclización, puede ocurrir por dos vías [141]: la primera (bifuncional), por deshidrogenación en el Pt y ciclización en los centros ácidos del soporte (Esquema 4.1) y la segunda (monofuncional), por deshidrogenación y ciclización sobre el mismo Pt metálico [142] (Esquema 4.2).

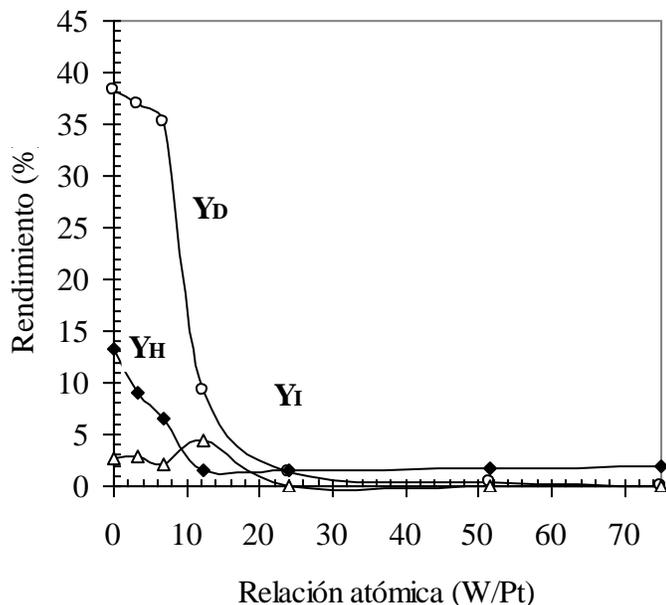
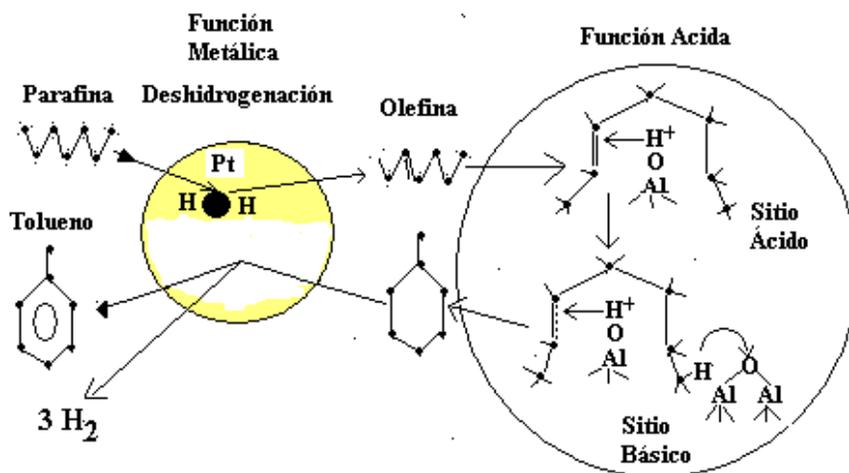


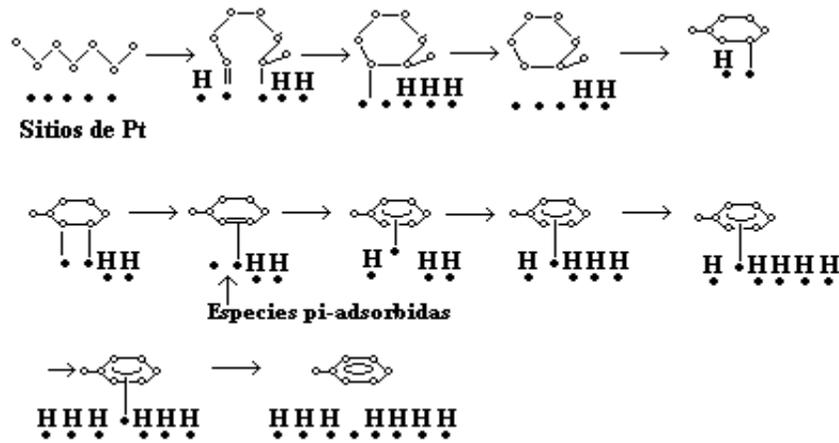
Figura 4.50. Efecto del contenido de W en la hidroconversión del n-Heptano para los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados secuencialmente y reducidos a 500°C a 5 min de iniciada la reacción. Temperatura de reacción 500°C. (WHSV = 4.8 h⁻¹)



Esquema 4.1 Mecanismo de reacción en la deshidrociclización del n-heptano en un catalizador bifuncional de Pt/Al₂O₃.

Este mecanismo involucra la adsorción de metil-ciclohexano con ya sea disociación simultánea o rápida de 6 átomos de hidrógeno. La deshidrogenación produce una estructura aromática enlazada por medio de la interacción π -electrónica con orbitales-d del metal.

Estos dos mecanismos podrían llevarse a cabo, en esta primera región ($0 < W/Pt < 4$), ya que no disminuyen notablemente los sitios metálicos de Pt en este intervalo manteniéndose la formación de productos de deshidrogenación y deshidrociclización



Esquema 4.2 Mecanismo de reacción en la deshidrociclización del n-heptano en un catalizador donde se tiene solo sitios metálicos de Pt

Estos resultados coinciden con el estudio de M'Boungou et al.[38] para catalizadores de Pt-W/ Al_2O_3 y Pt-W/ SiO_2 . Estos autores encontraron que la selectividad hacia cíclicos (o aromáticos) es mayor que la de productos de hidrodesintegración, usando como reactivo 3-metilhexano.

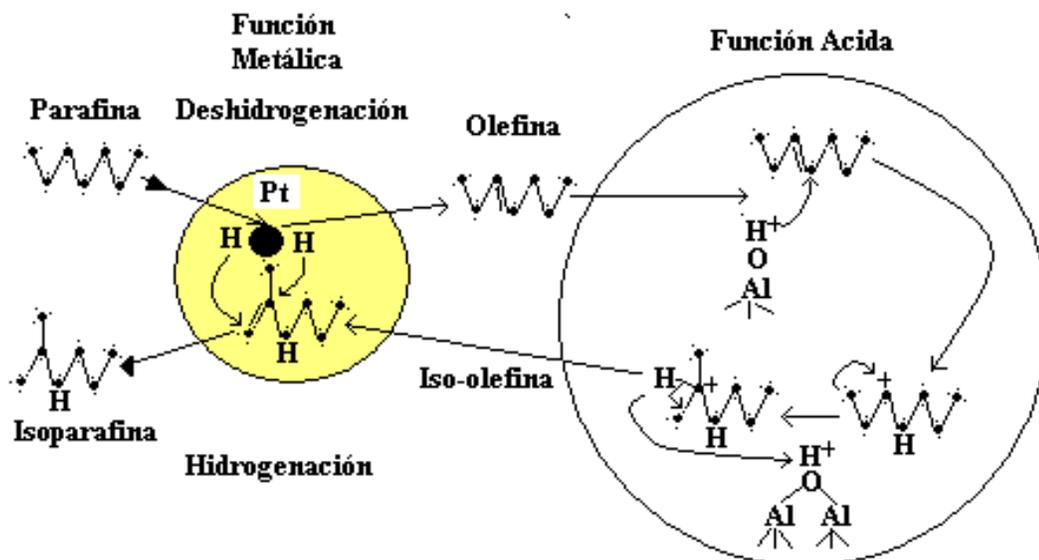
Como se sabe la formación de productos aromáticos requiere la presencia de sitios de Pt principalmente [21], pero éstos disminuyen a partir de la relación W/Pt de 6.78 (Figura 4.25) por lo tanto a mayores concentraciones de W la deshidrociclización decae.

En la segunda región, al aumentar la relación W/Pt entre $8 < W/Pt < 30$, el rendimiento a isómeros se incrementa hasta alcanzar un máximo en el catalizador W12-P y también el catalizador W24-P mostró mayor rendimiento que el catalizador de Pt. Este hecho puede estar relacionado al aumento de la concentración de WO_x y donde gradualmente la concentración de sitios Lewis disminuye y por lo tanto la desintegración disminuye, pero también los sitios de Pt disminuyen y consecuentemente la conversión total disminuye.

En esta región con algunos sitios de Pt presentes, mas la presencia de sitios Brønsted producidos por el incremento de la concentración de WO_x (se observó acidez Brønsted en los catalizadores con relación W/Pt de 24 hasta 74) el rendimiento a isómeros aumenta y pasa por un máximo producido por las dos funciones metal y ácido. Cuando la relación W/Pt es 12 si bien se empiezan a formar sitios Brønsted en el soporte, los pocos sitios de Pt ya casi se extinguieron.

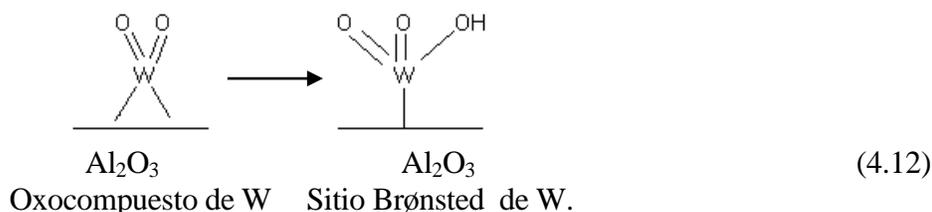
En este sentido, la isomerización es catalizada por la acidez Brønsted y el Pt [21-144]. Inicialmente el n-heptano es deshidrogenado y convertido en n-hepteno en la fase gas (Esquema 4.3) que migra a la superficie de la Al_2O_3 sobre los sitios ácidos Brønsted, adquiere un protón H^+ con lo cual se forma un carbocatión dentro del cual se lleva a cabo una migración de un grupo CH_3^- hacia el carbón donde esta la carga positiva, luego un proton (H^+) de este carbón se desprende para formar una doble ligadura formándose la iso-olefina. Este protón desprendido compensa el protón cedido ya sea por el soporte Al_2O_3 o por los sitios ácidos formados con el WO_x [33].

Debido a que esta reacción proviene de las dos funciones, una pequeña cantidad de sitios de Pt es suficiente para generar la olefina del n-C₇ y a partir de ésta, los sitios ácidos de la Al₂O₃ y de las estructuras semireducidas de los WO_x se podrían producir más isómeros preferentemente cuando la relación W/Pt esta entre 12 y 20. En estas relaciones se encontraron sitios Brønsted por termodesorción de piridina (Figura F5-F7). Es importante aclarar que conforme aumentó la concentración de W se observó con mayor intensidad la banda en 1545 cm⁻¹ debida a la presencia de acidez Brønsted (Figuras F6 y F7)



Esquema 4.3 Mecanismo de isomerización bifuncional de n-heptano donde el Pt y los sitios ácidos intervienen formando la olefina e iso-olefina para obtener el isoheptano.

El papel que desempeñan los oxocomplejos de WO_x sobre la acidez Lewis de la Al₂O₃ nos sugiere que estos óxidos forman algunos sitios ácidos (Figura 4.42). Además, se sabe [33] que cuando aumenta la concentración de WO_x se forman sitios Brønsted más débiles a costa de los sitios fuertes de Lewis, lo cual promueve la isomerización. Soled, et al.[33] sugieren la presencia de sitios Brønsted con un protón disponible para reaccionar y explican sus evidencias experimentales de acuerdo a las estructuras siguientes:



Cuando la concentración de WO₃ fue de 10% (7.8%W) durante la adsorción de piridina, se detectaron bandas debidas a sitios Brønsted y que se incrementaron con la temperatura de calcinación..

Esto sugiere que, al aumentar la concentración de W, la proporción de centros ácidos fuertes (Lewis) disminuye hasta concentraciones menores a 10% en donde los sitios Brønsted (débiles) aparecen y que intervienen en la reacción de isomerización, sin embargo los sitios activos de Pt van

desapareciendo conforme aumenta la relación W/Pt tal como lo observamos durante los estudios de termorreducción programada hasta que llega un punto en que la reacción de isomerización es nula.

Lo anterior podría explicar la presencia de un máximo (existencia de la función metal de Pt activo contra la disponibilidad de sitios Brønsted producto del aumento de los WO_x) en la selectividad a isomerización a una relación W/Pt de 24 (Figura 4.50).

El efecto de los WO_x en esta reacción de isomerización es notable ya que solo se requieren algunos sitios de Pt activos que permitan la deshidrogenación para iniciar la formación de las olefinas precursoras que se transforman en los isómeros correspondientes de acuerdo a:



En esta región existen reacciones que serían las catalizadas principalmente por el Pt (como la deshidrogenación y la deshidrociclización) y reacciones catalizadas por sitios ácidos como las de hidrodeseintegración, dando el C₃ que se incrementan proporcionalmente con el aumento de los WO_x debido principalmente a la falta de Pt metálico. La presencia del C₂ en los productos de reacción usando n-heptano con Pt/Al₂O₃ ha sido reportada [21].

Para la tercer región ubicada entre 30 < W/Pt < 75 el rendimiento para la hidrodeseintegración se incrementa para una relación W/Pt de 60 siendo este contenido de WO_x cercano a la monocapa de WO₃ en Al₂O₃. La presencia de Pt fue muy baja debido al incremento del contenido de W y las reacciones principales fueron las de desintegración por medio de un mecanismo de iones carbonio:



Al término de 180 min el rendimiento a la deshidrociclización pasa por un máximo para los catalizadores W3.3-P y W6.8-P (Figura 4.51). El rendimiento para el catalizador monometálico ahora es inferior a estos dos bimetálicos sin embargo al aumentar la concentración de W este rendimiento empieza a disminuir en el catalizados W12-P.

El rendimiento a isómeros Y₁ empieza a aumentar por el efecto sobre la acidez que hemos mencionado que tienen los WO_x sobre los ácidos Lewis.

Este resultado coincide con lo reportado respecto a que estos catalizadores son selectivos a la producción de aromáticos [38]. Este resultados demuestra que utilizando el procedimiento de preparación secuencial y relaciones W/Pt bajas del orden de 3.3 y 6.8 estos catalizadores son más selectivos a la producción de aromáticos (al término de 180 min) que el catalizador de Pt/Al₂O₃ ubicado en la relación W/Pt = 0.

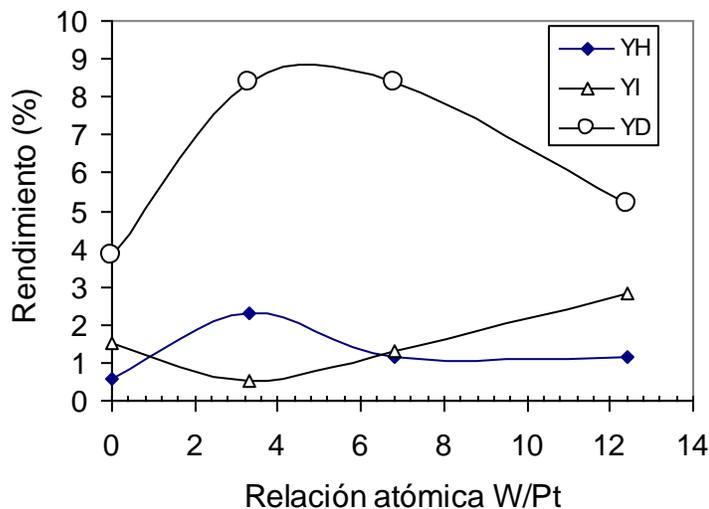


Figura 4.51. Efecto del contenido de W en la hidroconversión del n-Heptano para los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados secuencialmente y reducidos a 500°C a 180 min de iniciada la reacción. Temperatura de reacción 500°C. (WHSV = 4.8 h⁻¹)

4.10.1.2.- Catalizadores Preparados Simultáneamente

En estos catalizadores (PW0.5 a PW5) disminuyeron las dos reacciones, de deshidrociclización y de hidrodésintegración (Figura 4.52). Las dos funciones metal y ácida fueron reducidas por el incremento de la concentración de W cuando se prepararon por coimpregnación.

Este comportamiento catalítico se explica porque tanto el consumo de H₂ por TPR y la dispersión de Pt disminuyeron progresivamente conforme aumento la relación W/Pt (Figuras 4.21 y 4.23). Como se ha mencionado la reacción de deshidrociclización es muy dependiente del Pt activo y la reacción de hidrodésintegración es disminuida debido a la disminución de sitios Lewis de la Al₂O₃ que producen los WO_x.

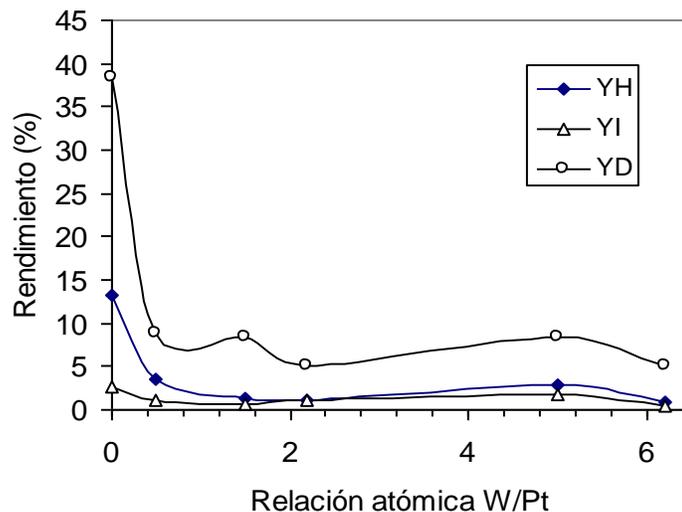


Figura 4.52 Rendimientos a 5 min (promedio) de los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados simultáneamente y reducidos a 500°C. WHSV = 4.8 h⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.

Al término de 180 min observamos también que los rendimientos a la deshidrociclización Y_D van disminuyendo conforme aumenta la concentración de W (Figura 4.53). Este comportamiento es muy diferente del que se obtuvo en el caso de los catalizadores preparados en forma secuencial (Figura 4.51) y hace la *diferencia entre el método de preparación simultánea y secuencial*. El método secuencial mostró rendimientos superiores que los rendimientos que mostró el catalizador $P_{0.4}$.

4.10.2.- Efecto de la temperatura de reducción a 800°C

4.10.2.1.- Catalizadores preparados secuencialmente

Tres catalizadores: W3.3-P, W6.8-P y W12-P mostraron en promedio 32% mayor rendimiento de deshidrociclización que el rendimiento del catalizador $P_{0.4}$ (Figura 4.54). Este resultado se explica debido al incremento en la dispersión de Pt que mostraron los catalizadores secuenciales reducidos a 800°C (Figura 4.25) respecto de la dispersión de los mismos catalizadores reducidos a 500°C.

Como se sabe, la reacción de deshidrociclización está muy relacionada con la dispersión de Pt [141,146].

Es probable que después de la reducción a 800°C una parte de los oxiclurocomplejos de Pt que no se redujeron a 500°C logren reducirse a Pt metálico conduciendo a lo mencionado anteriormente.

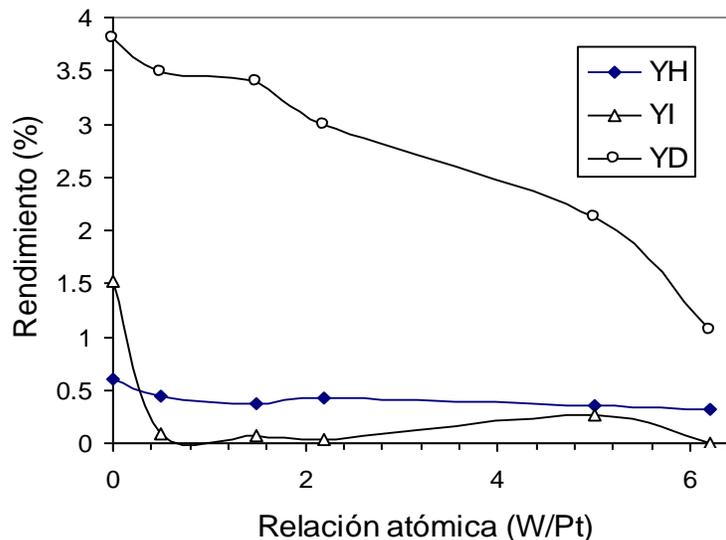


Figura 4.53 Rendimientos a 180 min de los catalizadores de $Pt/WO_x-Al_2O_3$ preparados simultáneamente y reducidos a 500°C. WHSV = 4.8 h⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.

El rendimiento de deshidrociclización del catalizador de Pt/Al_2O_3 reducido a 800°C disminuyó en forma parecida a la disminución que mostró la dispersión (30%) respecto de la dispersión del mismo catalizador reducido a 500°C (Figura 4.25).

Por el contrario en estos catalizadores bimetalicos la reducción a 800°C trajo como consecuencia la formación de más Pt metálico a partir de los oxicluros de Pt que no se redujeron.

Al aumentar el contenido de WO_x , se observó una disminución del rendimiento de hidrodeseintegración lo cual se explica por el efecto ya mencionado de los WO_x sobre la acidez Lewis del soporte.

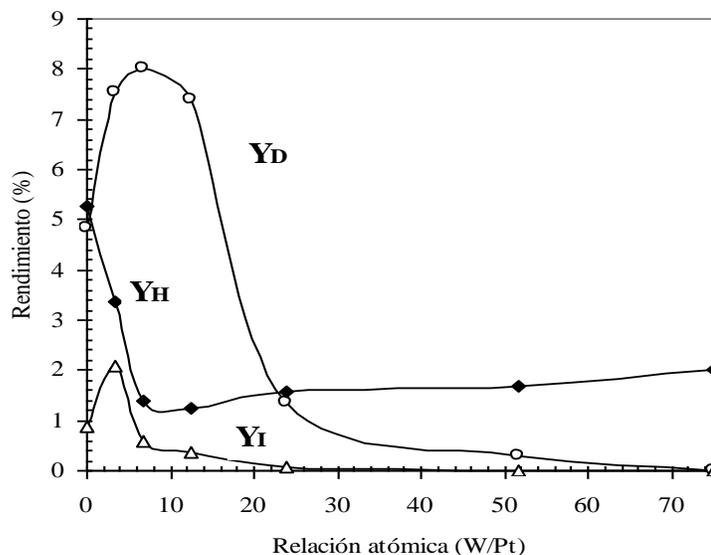


Figura 4.54 Rendimientos de los catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃ preparados en forma secuencial y reducidos a 800°C. WHSV = 4.8 h⁻¹ y temperatura de reacción 500°C.

4.10.2.2.- Catalizadores preparados simultáneamente

El rendimiento de la reacción de deshidrociclización de los catalizadores bimetalicos preparados simultáneamente y reducidos a 800°C mostró un aumento del 45% respecto del rendimiento para el catalizador de Pt/Al₂O₃ (Figura 4.55). Este comportamiento fue parecido al que se encontró en el caso de los catalizadores bimetalicos preparados secuencialmente y reducidos a 800°C (Figura 4.54).

Nuevamente se observó una disminución del rendimiento de la reacción de hidrodesintegración cuando aumentó el contenido de W debido al efecto de disminución de acidez Lewis producido por los WO_x.

En estos catalizadores bimetalicos reducidos a 800°C la reacción más importante correspondió a la deshidrociclización. La cual refleja el efecto que está teniendo el catalizador de Pt/Al₂O₃ donde la ausencia de grupos WO_x permite el sinterizado de partículas de Pt [106] o se producen fuertes efectos metal-soporte (SMSI) que disminuyen su capacidad de disociación de H₂ que es vital para la reacción mencionada.

4.10.3.- Desactivación de catalizadores de Pt/WO_x-Al₂O₃.

4.10.3.1.- Catalizadores preparados simultáneamente.

La diferencia entre la rapidez de reacción inicial R₀ a 5 min y la rapidez de reacción pseudo-estacionaria R_s a 180 min (R₀-R_s/R₀) para el catalizador de P_{0.4} fue del 88% (Figura 4.56), mientras que este cambio fue solo del 69% para los catalizadores bimetalicos. La rapidez de reacción R_s de los catalizadores bimetalicos secuenciales fue superior que la del catalizador Pt_{0.4}. (ver curvas de desactivación en el Apéndice G).

En el caso del catalizador P_{0.4} reducido a 800°C, la diferencia (R₀-R_s)/R₀ fue del 81% mientras que el promedio de los bimetalicos fue de 74%, esta variación fue un poco mayor que cuando se redujeron los catalizadores a 500°C sin embargo es notable la disminución de la rapidez de reacción para las muestras reducidas a 800°C (Figuras 4.57)

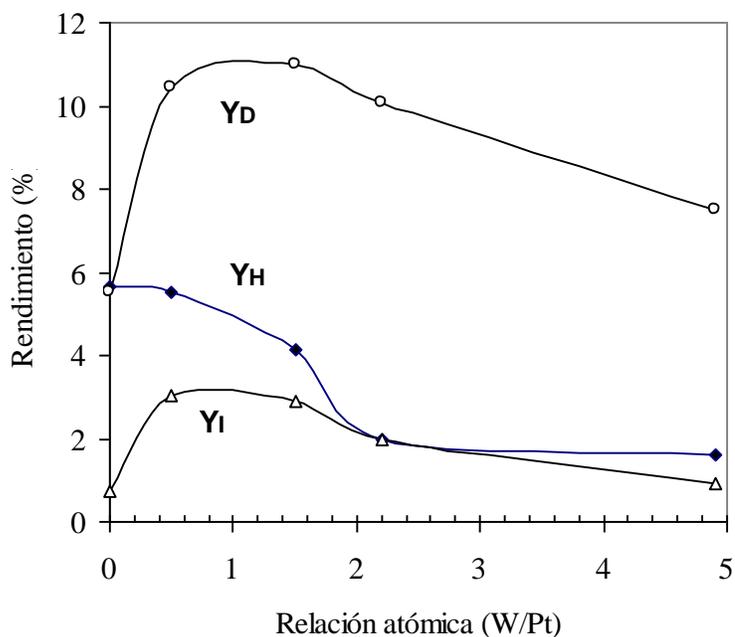


Figura 4.55 Rendimiento de cada reacción para los catalizadores simultáneos de Pt/WO_x-Al₂O₃ reducidos a 800°C después de 5 min. WHSV = 4.8 h⁻¹ y temperatura de reacción 500°C

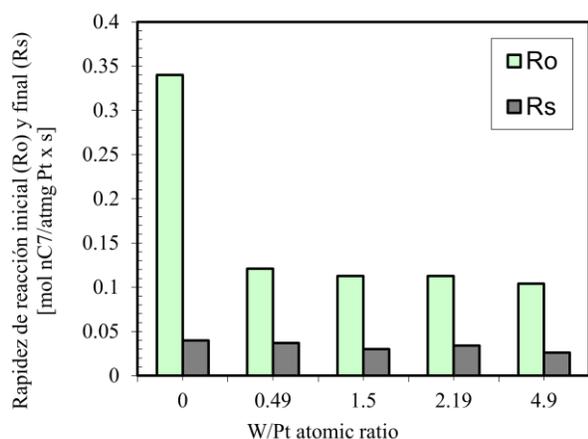


Figura 4.56 Rapidez de reacción inicial Ro y Rs para la serie de catalizadores preparados simultáneamente y reducidos a 500°C.

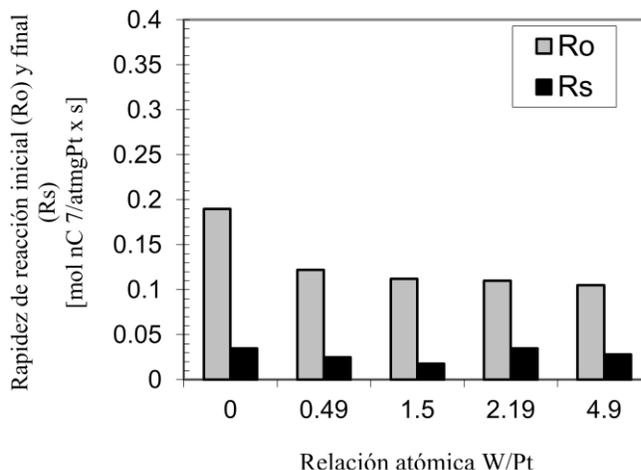


Figura 4.57 Rapidez de reacción inicial Ro y Rs para los catalizadores preparados simultáneamente y reducidos a 800°C

4.10.3.2.- Catalizadores preparados secuencialmente

Para estos catalizadores reducidos a 500°C, las velocidades iniciales Ro fueron menores que la Ro del catalizador P_{0.4} (W/Pt=0) cuando aumento el contenido de W (Figura 4.58) y siguieron el mismo comportamiento que la dispersión (Figura 4.25). En cambio Rs fue 25% mayor en los catalizadores W3.3-P, W6.8-P y W12-P que la Rs del catalizador P_{0.4}.

Estos resultados son parecidos a los que producen otros promotores como Sn [147] o Re [21] al catalizador de Pt/Al₂O₃. El beneficio de este tipo de promotores está en que el catalizador

promovido muestra una R_s superior a la R_s del catalizador de Pt y no tanto en la R_o . La rapidez de reacción R_s contiene intrínsecamente la capacidad de reacción del catalizador en presencia de los primeros depósitos carbonosos (coque).

En el caso de estos catalizadores reducidos a 800°C se observa que la R_o de los bimetalicos disminuye conforme aumenta la concentración de W, de la misma manera que la dispersión de Pt de las muestras cuando fueron reducidas a 800°C (Figura 4.25). Sin embargo en el caso de los catalizadores: *W3.3-P*, *W6.8-P* y *W12-P* la R_s fue mayor en 61, 46 15% respecto de la R_s del catalizador de Pt/ Al_2O_3 (Figura 4.59) lo cual nos da una idea del grado de estabilización que los WO_x le confieren al catalizador de Pt.

Como se demostró en los estudios de TPR (Figura 4.21) y de dispersión (Figura 4.25) la reducción a 800°C permitió producir más Pt a partir de los oxicloro complejos de Pt que fueron difíciles de reducir a 500°C .

La explicación a estos perfiles tanto de rapidez de reacción inicial (R_o) como en estado pseudo estacionario (R_s) esta relacionada entre otras más, al depósito de coque que se presenta durante la reacción misma.

Es conocido que al iniciar una reacción con una parafina como es el n-heptano el Pt es el primero que se empieza a cubrir de carbón con la formación de compuestos olefínicos y aromáticos. Estos compuestos pueden formar coque lentamente sobre el metal, pero pueden también emigrar por medio de la fase gaseosa por difusión y transporte superficial a los sitios ácidos donde se deshidrogenan más para formar coque [148]. La desactivación de estos catalizadores a largo plazo proviene de la formación de este último tipo de coque.

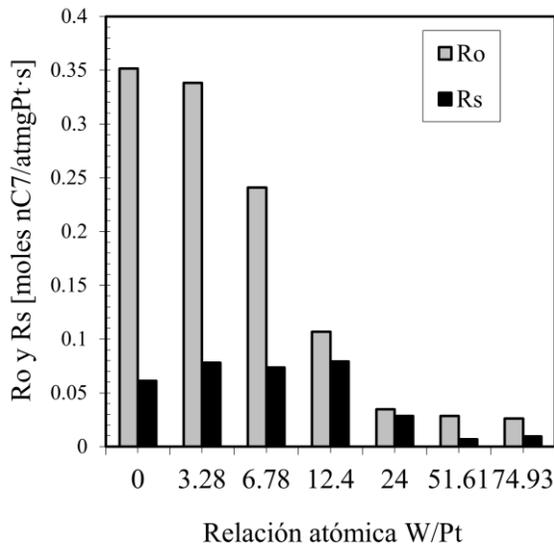


Figura 4.58 Rapidez de reacción inicial R_o y R_s para la serie de catalizadores preparados secuencialmente y reducidos a 500°C .

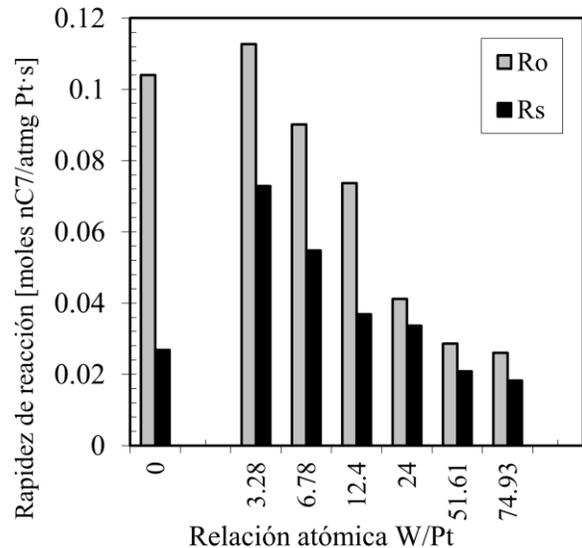


Figura 4.59 Rapidez de reacción inicial R_o y R_s para la serie de catalizadores preparados secuencialmente y reducidos a 800°C .

La mayoría de las reacciones que intervienen en este proceso de formación de coque son reversibles y la reacción de hidrogenación de residuos carbonosos sobre el soporte ácido es la responsable de mantener los sitios ácidos limpios de coque.

El Pt juega un papel importante en la limpieza ya que disocia más H_2 . Este H_2 disociado con la presencia de otros hidrocarburos sirve de puente entre las dos fases y migra desde la superficie metálica al soporte e hidrogena los residuos que fueron formados ahí. Es por ello que si la presión parcial del H_2 aumenta, la reactividad y cantidad de este gas aumenta conduciendo a una mejor hidrogenación de los residuos sobre la Al_2O_3 . Este proceso de migración de hidrógeno disociado llamado spillover se convierte en un proceso muy importante en la remoción del coque.

El estudio del coque depositado en este tipo de catalizadores bimetálicos de Pt-W/ Al_2O_3 ha sido hecho por medio de espectroscopia infrarrojo [149]. Dos catalizadores de Pt y W de bajo y alto contenido de W (0.3%Pt-2%W y 0.3%Pt-20%W) fueron soportados en Al_2O_3 . Dentro de una celda IR, se pirolizó etileno hasta formar una capa de coque sobre una pastilla de catalizador.

El espectro de la Figura 4.60(a) muestra bandas de carboxilato intensas en 1575 y 1466 cm^{-1} observadas en el espectro de coque depositado sobre la muestra de bajo contenido de W. En el caso del catalizador de alta contenido de W que se muestra en la Figura 4.60(b), se observan bandas asignadas al coque convencional ($1586, 1468$ y 1408 cm^{-1}).

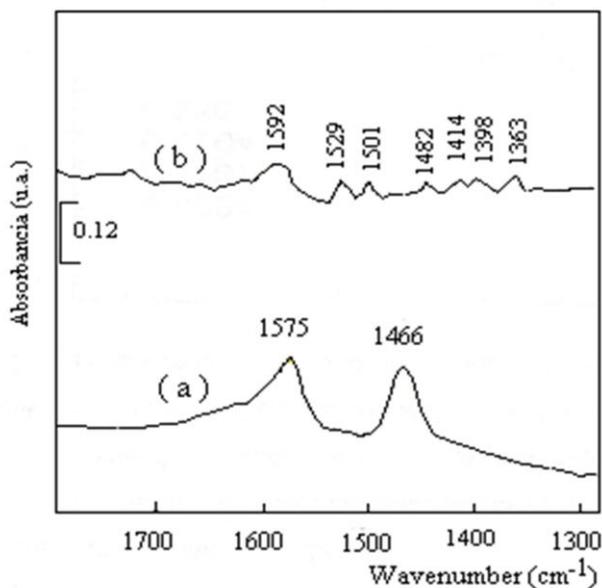


Figura 4.60 Espectro FT-IR de coque depositado sobre un catalizador de: (a), 0.3%Pt-2%W y (b) 0.3%Pt-20%W desactivados utilizando etileno dentro de una celda especial a $350^\circ C$ por 4h.

Las especies carbonosas tienen asignada una banda en 1586 cm^{-1} tienen estructuras de carbón gráfico microcristalino las cuales están presentes en compuestos aromáticos policíclicos y materiales carbonosos más desorganizados.

La banda de absorción en 1468 cm^{-1} puede ser asignada a la deformación del grupo $-CH_2-$ sobre el oligómero mismo. Esta banda también se ha encontrado en coque de zeolitas. Las bandas del catalizador de alto contenido de W son anchas y pequeñas pero ninguna es característica de especies tipo carboxilatos.

Las bandas en 1360 y 1447 cm^{-1} caracterizan las vibraciones de deformación de los grupos $-CH_2-$ y $-CH_3$, mientras que la banda en 1538 cm^{-1} fue asignada a especies de alquilnaftalenos y

polifenilenos. La banda a 1447 cm^{-1} puede provenir de grupos alifáticos adheridos a los anillos aromáticos.

Es conocido que el sistema bimetalico de Pt-W [38,39] permite que la adsorción de carbón irreversible pueda ser suprimida por la formación de especies superficiales carbonosas, también como por el mejoramiento en la hidrogenación de residuos de carbón asociado con una modificación en la quimisorción de H_2 .

Es conocido por TPO que en catalizadores de Pt-W/ Al_2O_3 se observa la presencia de un coque menos polimerizado que el correspondiente a otros catalizadores como podría ser el $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.61) [150] y que esta propiedad le puede permitir al catalizador tener mayor conversión hacia la reacción de hidrogenólisis de precursores de coque.

El perfil del TPO del catalizador de Pt-W se parece al del catalizador de Pt/ Al_2O_3 sin embargo el % de carbón del bimetalico es menor al del monometalico. El pico de carbón sobre el metal del catalizador de Pt/ Al_2O_3 es mayor (Figura 4.61(a)) al correspondiente del catalizador de Pt/ $\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.61(b))

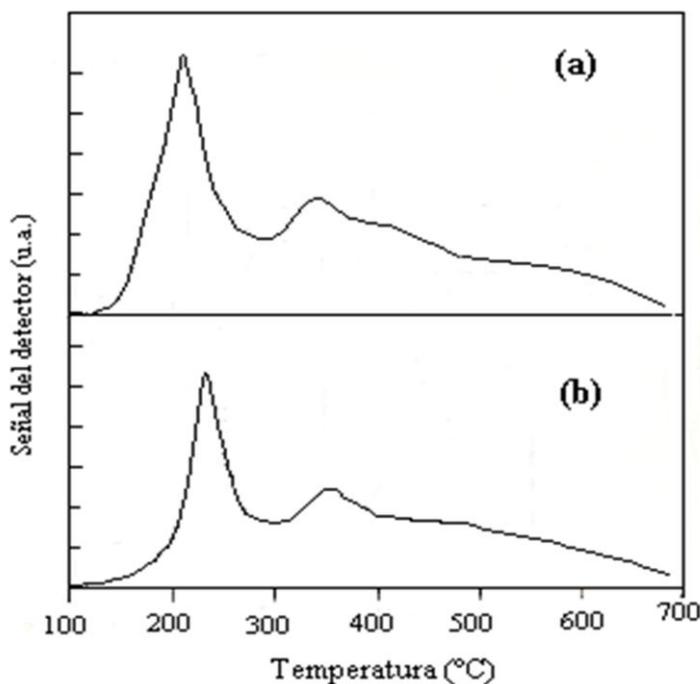


Figura 4.61 TPO de catalizadores de: (a) Pt/ Al_2O_3 , (b) Pt/ $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ desactivados en la reacción de reformado de n- C_8 después de 6 h de operación a 500°C , relación $\text{H}_2/\text{nC}_8=19$,

4.11.- Oxidación de Propano.

La combustión de propano se ha estudiado como reacción prueba de la actividad catalítica del Pt de acuerdo a:



Esta reacción ha sido estudiada usando catalizadores de Pt promovidos ya sea con W [151], Mo y W [152,153] observándose una actividad mejorada debido a las propiedades electrónicas del Mo y del W.

4.11.1.-- Actividad catalítica en función de la temperatura de reacción.

Durante la combustión del propano a diferentes temperaturas, con catalizadores reducidos a 500°C se encontró una rapidez de reacción inicial a 10 min Ro que fue en orden decreciente como sigue: PW2.2 > W3.3-P > P_{0.4} > P-W3.4 (Figura 4.62).

El cálculo de la energía de activación (Ea) en el intervalo de 300 a 500°C indicó bajos valores (8 y 9.45 Kcal/mol) para el catalizador W3.3-P y PW2.2 respecto del catalizador de P_{0.4} (Tabla 4.3). El catalizador P-W3.4 fue el que requirió mayor energía de activación. Este valor es igual al obtenido para catalizadores de Cu/Al₂O₃ donde se obtuvo un valor de Ea de 13 Kcal/mol[154].

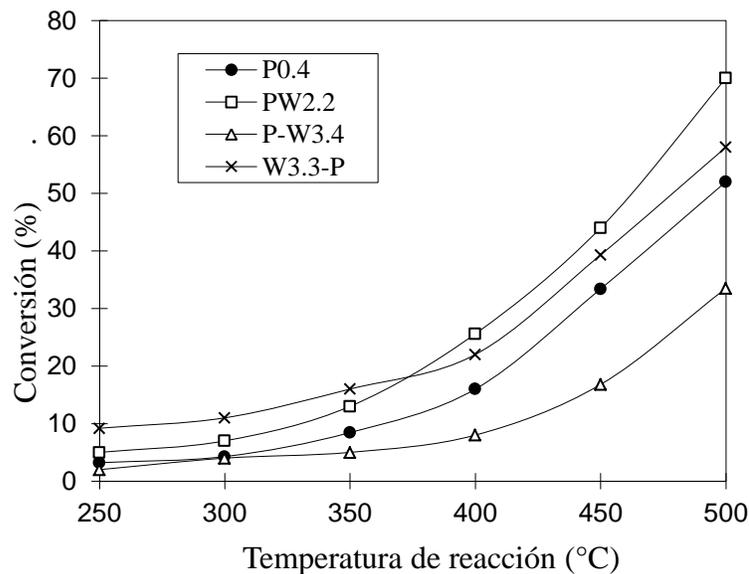


Figura 4.62 Combustión de propano sobre catalizadores de Pt y Pt/WO_x-Al₂O₃ reducidos a 500°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 50 mg.

Por otra parte la conversión de muestras reducidas a 800°C (Figura 4.63) mostró un comportamiento parecido al que se encontró para las muestras reducidas a 500°C. Esto sugiere que la cantidad proporcional de sitios por efecto de temperatura de reducción no cambió.

Lo que es importante es que la actividad de la oxidación de propano fue mejorada por la presencia de WO_x en el catalizador de Pt/Al₂O₃ (catalizadores W3.3-P y PW2.2) tal como lo han

encontrado Da Silva et al., [151]. Los autores encontraron que la adición del W al catalizador de Pt/Al₂O₃ incremento tanto la actividad como la estabilidad en presencia de agua.

Encontraron por análisis térmico y difracción de rayos-X que el W se enriquecía en la superficie asociado con la formación de bronce HxWO₃. Análisis por infrarrojo (FTIR) mostraron que las adsorciones de C₃H₈ y de O₂ fueron modificadas y complejos superficiales modificados que previnieron de la formación de especies parecidas a los formatos y acetatos.

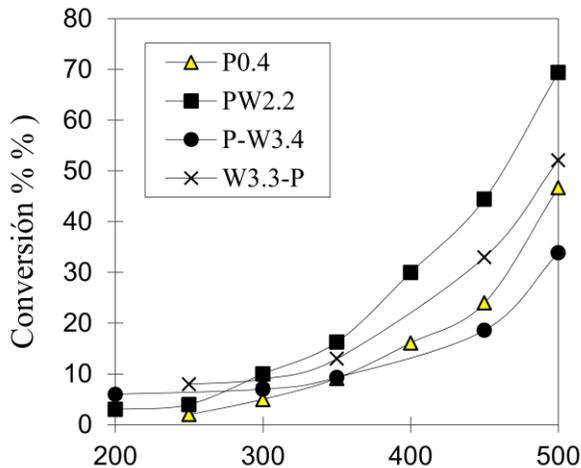


Figura 4.63. Combustión de propano sobre catalizadores de Pt y Pt/WO_x-Al₂O₃ reducidos a 800°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 50 mg

Tabla 4.3. Energías de Activación E_a (Kcal/mol) de los catalizadores de Pt, Pt/WO_x-Al₂O₃

Catalizador	TPR 500°C	TPR 800°C
P _{0.4}	10.4	9.8
PW2.2	9.4	9.2
P-W3.4	13.0	8.3
W3.3-P	8.0	7.2

4.11.2.- Desactivación catalítica en la oxidación de propano.

Los catalizadores reducidos a 500°C mostraron un proceso de desactivación simple. El ajuste de datos obedeció a una ecuación de ley de potencias de orden uno tanto para las muestras reducidas a 500°C (Figura 4.64) como las reducidas a 800°C (Figura 4.65).

La relación de rapidez de reacción pseudo-estacionaria a 180 min (R_s) respecto de la rapidez de reacción inicial R₀ a 10 min (R_s/R₀) mostró el siguiente orden W3.3-P > P-W3.4 > P_{0.4} > PW2.2 (Tabla 4.4): El catalizador preparado secuencialmente W3.3-P resultó el más atractivo ya que las partículas de Pt no se sinterizan tan fácilmente en atmósfera oxidante a 500°C como lo hace el catalizador de Pt/Al₂O₃.

Como hemos visto antes, la presencia de los WO_x mejoran la estabilidad del catalizador en atmósfera reductora [1] y ahora comprobamos que también lo hace en atmósfera oxidante. La presencia de residuos carbonosos sobre la superficie del catalizador es una posibilidad que no se sustenta cuando el medio reaccionante es aire.

En el caso del catalizador PW2.2 inicia la reacción con una alta conversión R₀ pero se desactiva más rápido de como lo hace el catalizador W3.3-P. Sin embargo este catalizador resultó mas estable que como se desactiva el catalizador de Pt/Al₂O₃ (Figura 4.64).

Una posible explicación es que ciertos sitios catalíticos de Pt que no quimisorbieron H₂ o el O₂ durante la titulación para medir la dispersión al inicio, podrían activarse durante la reacción en presencia del aire, tal como sucede en los procesos de regeneración o redispersión de catalizadores de Pt/Al₂O₃ [105] y [155].

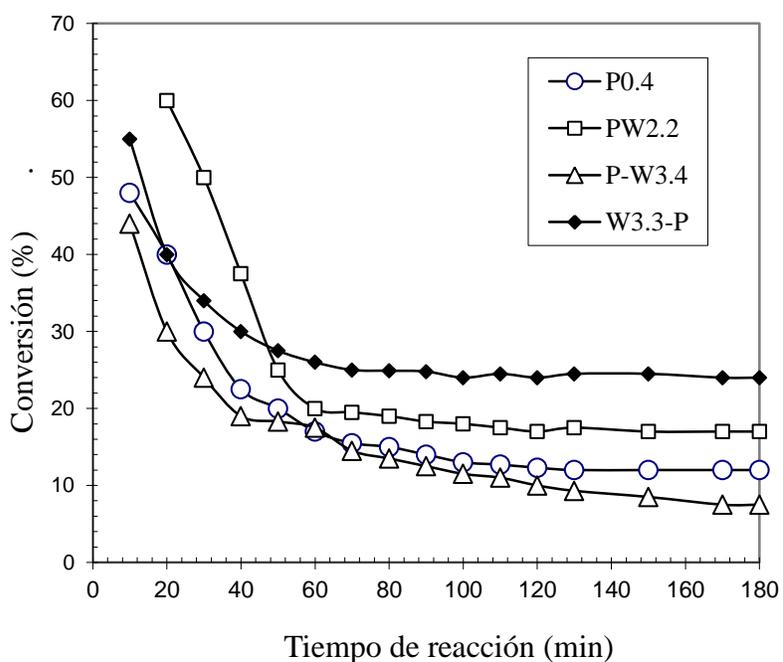


Figura 4.64. Combustión de propano de los catalizadores de Pt, Pt/WO_x-Al₂O₃ con TPR a 500°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 50 mg

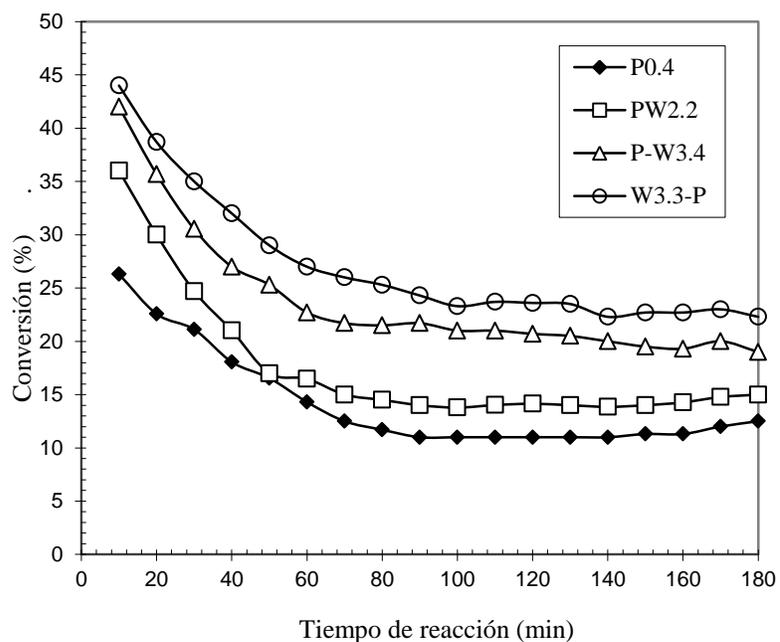


Figura 4.65. Combustión de propano de los catalizadores de Pt, Pt/WO_x-Al₂O₃ con TPR a 800°C. Conversión inicial en 10 min. Flujo de 300 ml/min, Concentración de propano de 999 ppm y peso del catalizador 50 mg

Tabla 4.4. Rapidez iniciales R_o^1 y pseudo-estacionaria R_s^2 así como la relación R_s/R_o (relación de desactivación) evaluadas a 500°C R_o ($\times 10^{-3}$ Mol/h g cat.)

Catalizador	TPR 500 °C			TPR 800°C		
	R_o	R_s	R_s/R_o	R_o	R_s	R_s/R_o
$P_{0.4}$	11	3.4	0.308	6.4	3.1	0.487
PW2.2	17	4.8	0.283	8.5	3.9	0.466
P-W3.4	8.5	2.6	0.313	10	5.4	0.530
W3.3-P	11	7.1	0.639	10.9	6.3	0.570

1 Rapidez evaluada a 10 min.

2 Rapidez evaluada a 180 min.

El catalizador W3.3-P resultó el más estable en ambas series de catalizadores reducidos a 500 y a 800°C. De la misma manera que se observó en la reacción de reformación de n-heptano los WO_x han estabilizado las partículas de Pt al término de 180 min de reacción. Este resultado de estabilización ha sido también observado por otros investigadores [151].

En el caso de la combustión de metano usando catalizadores de Pt-W/ Al_2O_3 y Pt-Mo/ Al_2O_3 [153], concluyen que los catalizadores de Pt-W fueron los más promisorios (de los dos) para la combustión catalítica. Mencionan que la actividad catalítica podría ser una consecuencia de los efectos de interacción de metal Pt^o y los WO_x mas que la interacción clásica de Pt^o sobre la Al_2O_3 . Esta apreciación coincide con la ya mencionada por M'Boungou et al. [38,39].

No se observa una gran diferencia entre las relaciones de desactivación R_s/R_o para los catalizadores P-W3.4 y PW2.2 a pesar de ser preparados por métodos distintos (el primero fue con el método secuencial iniciando con H_2PtCl_6 y el otro con el método simultáneo). Sin embargo el catalizador W3.3-P mostró una superioridad que está relacionada a su mayor dispersión de Pt y su mejor reducibilidad en los experimentos de TPR.

Estos estudios coinciden con reportes recientes de la literatura [156] que mencionan para la combustión de propano en catalizadores de Pt/ Al_2O_3 promovidos por W, es posible que a 325°C se pueda alcanzar la combustión completa durante 1000 h sin detectar ninguna degradación.

4.12.- Catalizadores de Pt/ WO_x - Al_2O_3 usando la Al_2O_3 sol gel.

4.12.1.- Análisis de Textura.

El área de la alumina sol gel fue de 298 m^2/g con un volumen de poro de 0.54 cm^3/g y un diámetro de poro de 74 Å. Las isothermas de adsorción-desorción de la Al_2O_3 se muestra en la Figura 4.66. Estas isothermas nos indican la presencia de poros cilíndricos con terminaciones abiertas, tal como ha sido descrito en la literatura, [157].

Las áreas de los catalizadores preparados se muestran en la Figura 4.67, como se observa después de la primera adición de W el promedio se mantiene prácticamente constante en 250 m^2/g .

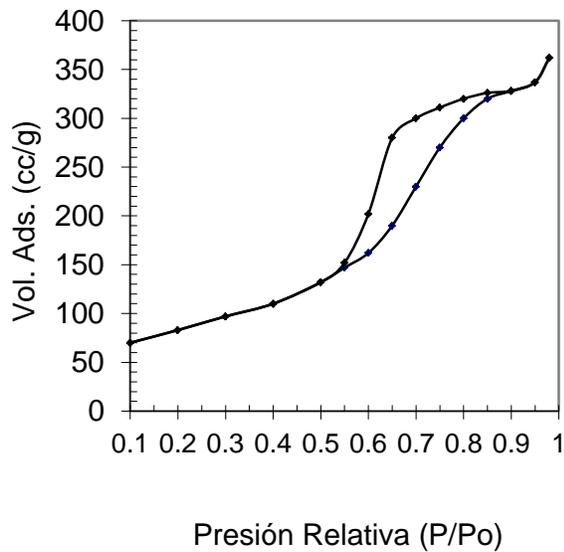


Figura 4.66 Isotermas de adsorción-desorción del catalizador W1.6-P_{sg}

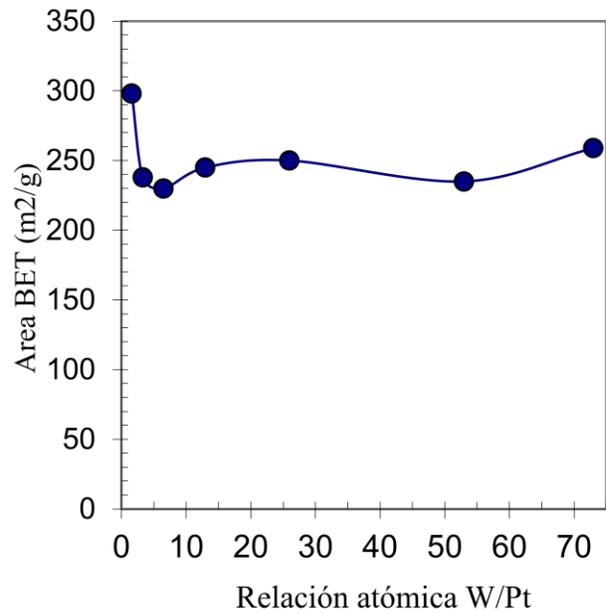


Figura 4.67 Efecto del W en el área BET de los catalizadores de Pt-WO_x soportados en Al₂O₃ sol gel.

4.12.2.- Acidez del sistema Pt/WO_x·Al₂O₃

En los espectros de infrarrojo que se obtuvieron sobre las muestras preparadas con Al₂O₃ sol gel (Figura 4.68) aparecieron las bandas en: 1443, 1490, 1570, 1590 y 1610 cm⁻¹ para sitios Lewis, además apareció la banda a 1540 cm⁻¹ debida a sitios Brønsted para el catalizador W53-P_{sg} con una concentración de 16% de W.

Los WO_x ocuparon algunos de los sitios ácidos de Lewis superficiales de la Al₂O₃ sol gel tal como sucedió con el caso de la Al₂O₃ comercial Ketjen, lo cual muestra que el procedimiento de preparación de la Al₂O₃ sol gel o comercial no modifica la distribución de sitios ácidos de Lewis.

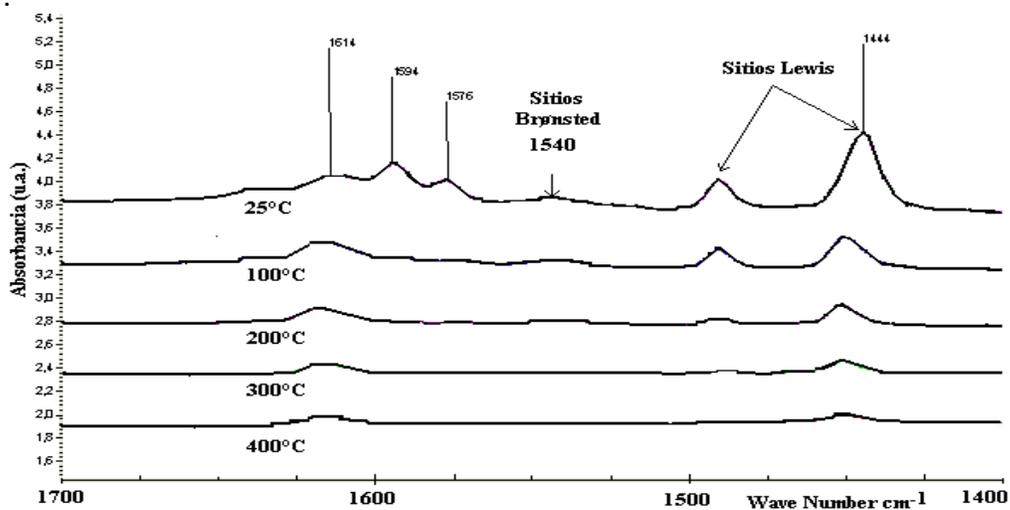


Figura 4.68 Espectro Infrarrojo de la piridina adsorbida a diferentes temperaturas para el caso del catalizador W53-P_{sg} (16% de W).

En esta serie de catalizadores de Pt y WO_x se observó el mismo efecto que se observó con la Al₂O₃ Ketjen (ver Figura 4.42 y 4.43) o sea que la adición de WO_x sobre la Al₂O₃ produjo menor acidez Lewis (Figura 4.69).

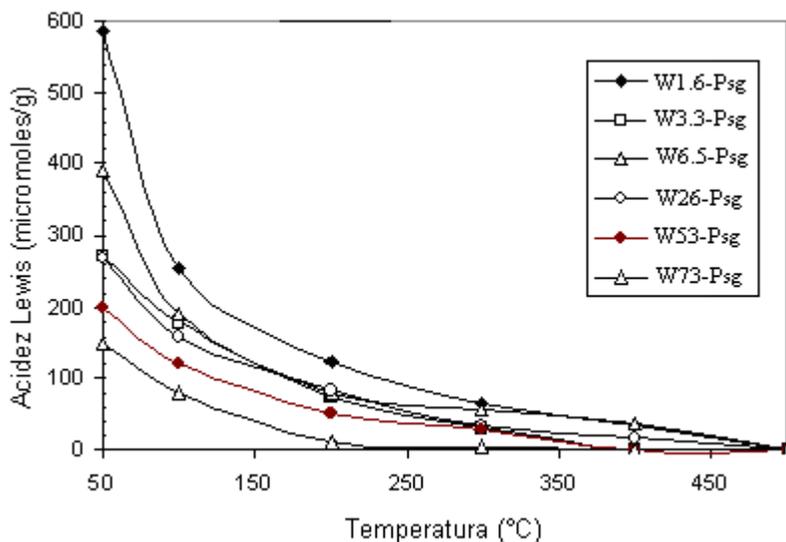


Figura 4.69 Efecto de la concentración de tungsteno sobre la acidez Lewis de los catalizadores de Pt/WO_x con Al₂O₃ sol gel.

4.12.3.- Espectroscopia Raman de catalizadores de Pt/WO_x/Al₂O₃

La espectroscopia Raman ha demostrado ser una técnica apropiada para estudiar el sistema WO_x/Al₂O₃ y como consecuencia, los catalizadores de Pt/WO_x/Al₂O₃ [158].

Con el fin de comparar los espectros de los catalizadores con los espectros de Al₂(WO₄)₃ y de WO₃ cuya estructura ya es conocida (Figura 4.70). La estructura del WO₃ está formada por octaédros distorsionados compartidos por las esquinas. Los modos vibracionales principales están localizados en 808, 714 y 276 cm⁻¹ y han sido asignados al estiramiento del W=O, el modo de doblez del W=O y la de modo de deformación del W-O-W respectivamente [159]. El Al₂(WO₄)₃ es una estructura defectuosa de Sheelita compuesta de tungstato tetraédrico aislado. El pico en 1052 cm⁻¹ es atribuido a estiramiento del W=O y un doblete en 378 y 394 cm⁻¹ es asignado al modo de doblez del W=O.

Los espectros de nuestros catalizadores mostraron una banda entre 800 a 1000 cm⁻¹ (Figura 4.71). Esta banda está lejana a la banda de 1052 que se observó en el Al₂(WO₄)₃ pero tampoco está cercana al pico en 808 que tiene el WO₃. Sin embargo, en la literatura esta banda esta relacionada a la presencia superficial de estructuras tetraédricas con grupos funcionales de W=O, lo cual está confirmado por los estudios de Stencil [158].

Por otra parte usando la espectroscopia de absorción de rayos-X “near-edge” (XANES) y Raman se ha encontrado que catalizadores de WO_x/Al₂O₃ a bajos contenidos de WO_x forman estructuras tetraédricas superficiales mientras que cuando el contenido de WO_x se acerca a la monocapa las estructuras son octaédricas [160].

En otros estudios, se ha encontrado que para el compuesto [W₁₂O₄₂]¹²⁻ las bandas Raman principales están localizadas en 977, 963 y 166 cm⁻¹ con la posición de banda más baja atribuida al modo de deformación de la especie W-O-W. Sobre la distorsión del ángulo de enlace y/o la interacción con la superficie de la Al₂O₃, las posiciones vibracionales de estas especies tetraédricas u octaédricas pueden cambiar.

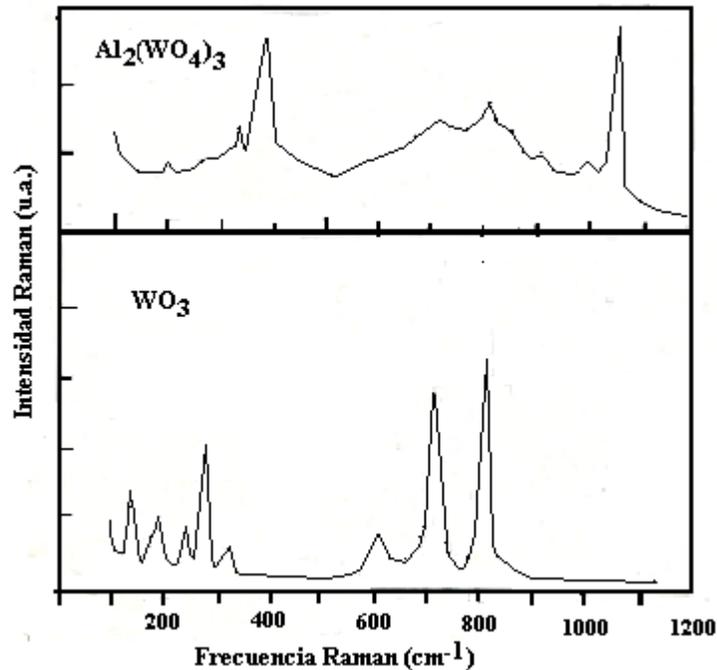


Figura 4.70 Espectro Raman de WO_3 y $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (Aldrich)

Salvati et al.[31] han interpretado el espectro Raman del $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, con bandas en 973 y 333 cm^{-1} como producto de especies de óxido de W tetraédricamente coordinado.

Por otra parte, la presencia de una banda en 970 cm^{-1} para catalizadores de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con zeolita HY ha sido atribuida a estructuras de WO_x tetraédricas que actúan como sitios activos [161-163]. En estos trabajos se menciona que si se utiliza una atmósfera húmeda en el tratamiento de calcinación, la humedad acelera la transformación de WO_3 en bulto a su incorporación a la superficie del soporte y acorta el tiempo de calcinación a 4 h dando un catalizador altamente activo para la reacción de metátesis entre el etileno y el 2-buteno para dar propileno. Se mencionan la presencia de la banda Raman a 970 cm^{-1} .

Por otra parte una combinación de técnicas de espectroscopia Raman y espectroscopia UV-vis ha sido usada para examinar las estructuras electrónicas y moleculares de especies en bulto de WO_3 bien definidas [117] como monómeros aislados de $[\text{WO}_4]^-$ o $[\text{WO}_6]$, dímeros, o cadenas poliméricas conteniendo unidades alternadas de WO_4/WO_6 y estructuras coordinadas de WO_6 en forma de clusters de W_9 - W_{18} .

En este estudio se determinaron las energías de borde E_g de las transiciones electrónicas LMCT de los cationes de W^{6+} por UV-vis. Se encontró una relación entre la energía de borde y el número de enlaces covalentes W-O-W alrededor del cation central W^{6+} . Sin embargo no se encontró una relación entre E_g y el tamaño del dominio de las especies de WO_x finitas.

En otro trabajo sobre la estructura molecular y electrónica de WO_x soportado Al_2O_3 , [164] encontraron que las estructuras de WO_x son las mismas en los diferentes óxidos como una función de la densidad superficial de WO_x (W/nm^2).

Debajo de la cobertura de monocapa ($< 5\text{ W}/\text{nm}^2$) ambas especies de monotungstato como politungstato están presentes bajo condiciones deshidratadas y la relación de poli/monotungstatos aumenta con el incremento de la cobertura superficial de WO_x . En este trabajo se encontraron nanopartículas de WO_3 cristalino por encima de la monocapa ($> 5\text{ W}/\text{nm}^2$).

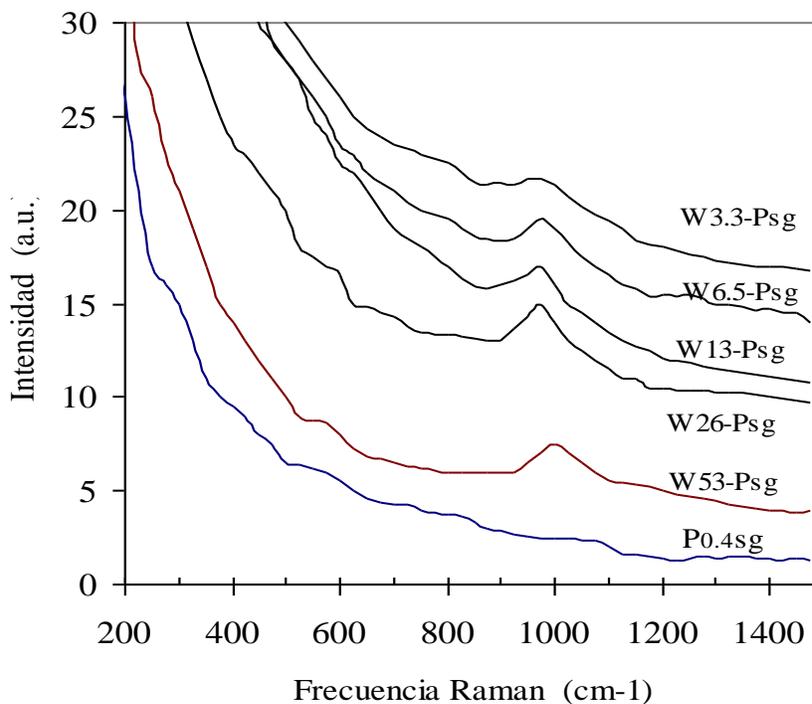


Figura 4.71 Espectros de Raman de los catalizadores de Pt/WO_x/ Al₂O₃ sol gel después de ser calcinados

El soporte afecta significativamente la acidez de la superficie de acuerdo al siguiente orden: Al₂O₃ >>TiO₂>Nb₂O₅ > ZrO₂ respecto de las nanopartículas de WO₃.

En el caso de un estudio comparativo en que se utilizó la espectroscopia Raman y otras técnicas para estudiar muestras de WO_x/Al₂O₃ y MoO₃/Al₂O₃ en la isomerización de 1-buteno Nb₂O₅,TiO₂ y ZrO₂ [165] se encontró que en concentraciones intermedias de WO_x se tuvieron las mejores actividades y selectividades correspondiendo a especies tetraédricas. Las muestras de W se desempeñaron mejor que las que tuvieron Mo.

En otro estudio comparativo de WO₃/Al₂O₃ y WO₃/Nb₂O₅ en donde se utilizó la espectroscopia Raman y otras técnicas, [166] se demuestra que el Nb₂O₅ dispersa mejor los WO_x que la Al₂O₃. Se encontró que similares especies de WO_x se forman sobre ambos soportes a contenidos de W de 0.5 a 1 monaca teórica.

Por TPR cuando la reducción inicia (T > 700K) hay una concentración más grande de especies tetraédricas de [WO₄]⁻ sobre alumina que sobre niobia. La adsorción de etileno sobre WO₃/Nb₂O₅ da acetaldehído y un acetato de etilo a 473 K mientras que esta adsorción es no reactiva ya sea sobre el soporte o sobre WO₃/Al₂O₃.

En otro estudio por espectroscopia Raman durante la preparación de WO₃ por la técnica de sol gel [167] observaron que la remoción de moléculas de agua afecta el modo de estiramiento simétrico W=O. El espectro de una muestra gelificada mostró picos atribuidos al modo de doblamiento O-W-O y la desaparición del modo de alta frecuencia atribuido a especies polianiónicas.

Después de dos días la muestra gelificada empezó a ser un material precipitado el cual exhibió el espectro Raman de un hidrato cristalino de óxido de W.

En otro trabajo en que se aplicó Raman a catalizadores de WO_x/Al₂O₃ estudiando la isomerización de 1-buteno [168] se encontró que la producción de isobuteno alcanza un máximo

cuando aumenta la concentración de WO_x . Se estudio la desactivación de la reacción por medio de medición del coque depositado.

En otro estudio aplicando Raman a catalizadores de WO_x soportados en Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , SiO_2 y MgO bajo condiciones deshidratadas [169] se encontró que todos los catalizadores a excepción de WO_3/SiO_2 y WO_3/MgO poseen especies de óxido de W altamente distorsionadas en coordinación octaédrica en su superficie con una enlace corto $W=O$ a altas coberturas superficiales.

Los catalizadores de WO_3/SiO_2 exhibieron señales Raman fuertes de partículas de WO_3 cristalino debido a la baja densidad y reactividad de los grupos OH^- superficiales. Los catalizadores de WO_3/MgO poseen compuestos no estequiométricos del tipo $Mg_x(WO)_4$ y compuestos de Ca, a bajos contenidos de W y $MgWO_4$ y $CaWO_4$ cristalinos a altas contenidos de W.

Los WO_x también han sido soportados en $\alpha-Al_2O_3$ por un método especial y probados en la isomerización de hexenos en coberturas cercanas a la monocapa [170]. El soporte fue un monolito de $\alpha-Al_2O_3$, el catalizador mostró estabilidad y actividad en la isomerización bajo corriente de H_2 a $350^\circ C$ o a temperaturas superiores.

La isomerización se efectuó a través de rearrreglos de ión carbonio. El carácter ácido de la superficie fresca fue atribuido a la presencia de especies de WO_x amorfo en interacción con el soporte, conformado por sitios ácidos Lewis y la presencia de grupos OH^- como sitios Brønsted. Este catalizador fácilmente se regenero con flujo de H_2 a $350^\circ C$.

En otro estudio de WO_x en Al_2O_3 con Raman en condiciones deshidratadas se encontró que las estructuras de WO_x superficiales deshidratadas de todos los óxidos estudiados (excepto el TiO_2) [171] son diferentes de aquellos bajo condiciones ambientes donde la humedad esta presente en la superficie.

Los WO_x mostraron la presencia de especies $W=O$ altamente distorsionadas en todas las concentraciones. A altas concentraciones estos sistemas soportados revelan la presencia de enlaces $W-O-W$ los cuales son indicativos de estructuras poliméricas. Por encima de 20% de WO_3 la monocapa es excedida y partículas de WO_3 cristalino aparecen junto con las especies superficiales deshidratadas de la alumina (ver Figura 4.72).

En otro estudio de WO_x/Al_2O_3 aplicando Raman, la estructura del catalizador fue determinada en el punto de carga cero de cada sistema [172]. Las estructuras formadas por las capas de W en las muestras de punto de carga cero fueron análogas a las estructuras de los oxoaniones de W en solución acuosa a una solución de pH igual al de la muestra de punto de carga superficial cero.

En otro estudio de WO_x soportados en Al_2O_3 y en TiO_2 usando técnicas espectroscópicas como XANES y EXAFS [173] se encontró que el W está en forma hexavalente y anclado a la superficie como unidades WO_5 y WO_4 , la proporción relativa de estas especies aumenta con la carga. Cuando el agua se adsorbe, especies coordinativamente pseudo-octaédricas son formadas en ambos casos.

El análisis de EXAFS proporcionó mas información sobre la existencia de estas estructuras, las cuales contienen enlaces $W=O$ y $W-O-W$. Se propuso un modelo estructural en que islas de especies superficiales de tungstos son formados por cadenas ramificadas de unidades de WO_5 .

Las cadenas se supone que están terminadas por unidades WO_4 , la relación de unidades WO_5/WO_4 aumenta con la longitud de la cadena o tamaño de la isla la cual obviamente aumenta con la carga.

Derivado de estos estudios y de nuestros resultados *podemos concluir* que las estructuras de WO_x son *estructuras tetraédricas distorsionadas* en donde la acidez de la Al_2O_3 disminuye a bajos contenidos de WO_x (menor a la monocapa) y la acidez Brønsted del sistema $WO_x-Al_2O_3$ puede favorecerse a contenidos cercanos a 10% WO_3 (Figura 4.72).

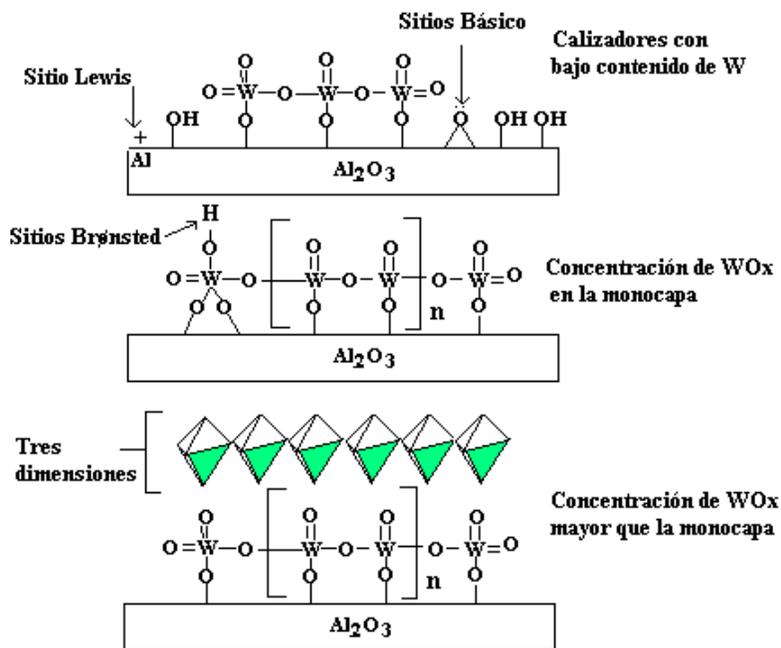


Figura 4.72 Modelo de estructuras de WO_x sobre Al_2O_3 propuesto a diferentes concentraciones de W que se derivaron de la espectroscopia Raman y acidez con piridina (n = número de unidades monoméricas)

4.12.4.- Microscopía Electrónica de Barrido en catalizadores de $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de la Al_2O_3 sol gel se encontró una distribución homogénea de partículas semiesféricas (Figura 4.73) que van desde 200 nm hasta cerca de 800 nm, mientras que cuando se adicionó el 1% de WO_x y el Pt se obtuvieron partículas más grandes en forma de poliedros (Figura 4.74) los cuales podrían haberse formado por un proceso de sinterización durante la calcinación, los tamaños van desde 2 μm hasta 14 μm y también se observan partículas de forma sem.-redonda.

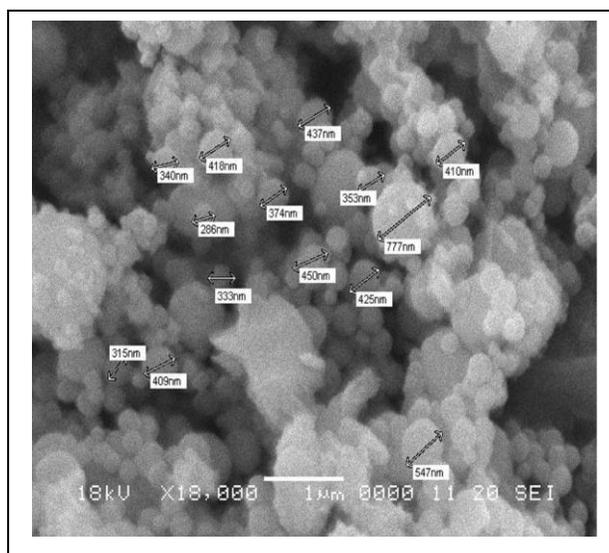


Figura 4.73 SEM de la Al_2O_3 sol-gel, se muestran las dimensiones de algunas partículas semiesféricas.

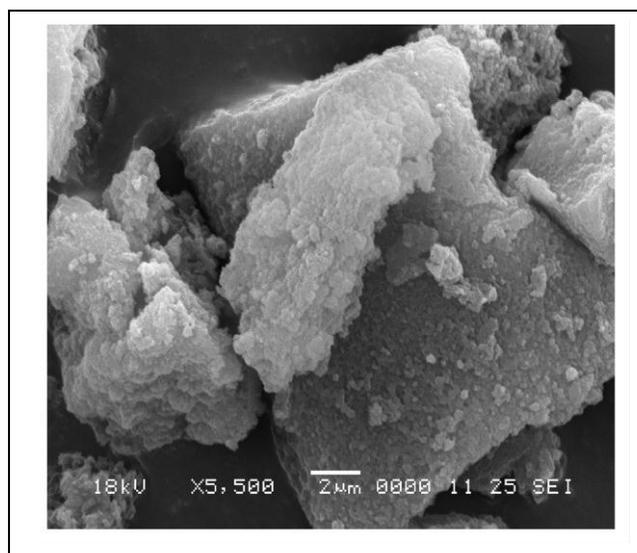


Figura 4.74 SEM del catalizador $\text{W3.3-P}_{\text{sg}}$ (con 1% W)

Cuando aumentó el contenido de W hasta 22% (catalizador W73-Psg) se observaron partículas con formas alargadas y redondeadas muy diferentes a las partículas semiesféricas que mostró la alumina sol gel (Figura 4.75).

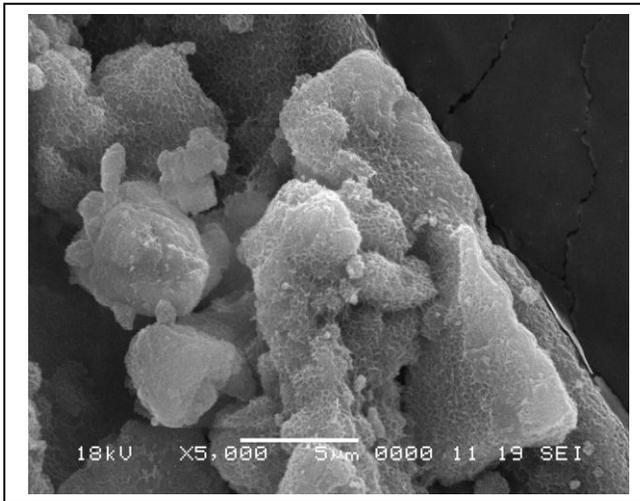


Figura 4.75 Catalizador W73-Psg de alto contenido de W

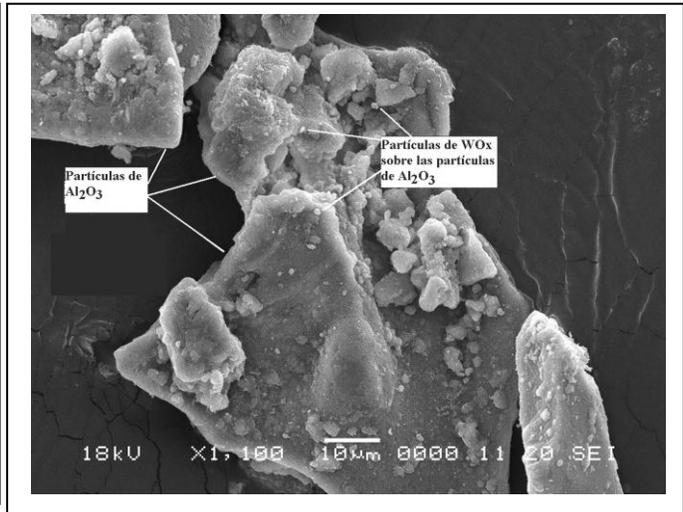


Figura 4.76 Otra toma del catalizador W73-Psg con alto contenido de W.

Se observaron además pequeños agregados soportados a las partículas de Al_2O_3 que posiblemente correspondan a WO_3 . Sin embargo no se hizo el análisis de DRX para comprobarlo (Figura 4.76). No se observaron cambios importantes en la morfología y el tamaño de partículas de la muestra de alto contenido de W respecto de la muestra W3.3-Psg.

4.12.5.- Efecto de la temperatura de reacción y de los WO_x en la conversión del n-Heptano.

Todas las muestras preparadas fueron hechas con el método secuencial, introduciendo primero el W y después el Pt, (ver Tabla 4.1).

Bajo las mismas condiciones de reacción de este estudio, el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sol gel mostró una conversión de 67% a 500°C (Figura 4.77), mientras que el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado con alumina Ketjen mostró una conversión de 40%. Parece ser que la mayor área específica de la alumina sol gel explicaría esta diferencia.

También se observó que a temperaturas menores (400 y 450°C) se tienen conversiones mayores para los catalizadores con relaciones W/Pt de: 1.5, 3.32 y 6.53 que la conversión del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (W/Pt = 0). Para mayores valores de relación W/Pt la conversión fue menor.

4.12.5.1.- Efecto de los WO_x en la selectividad del n-Heptano.

Cuando las relaciones W/Pt fueron las más bajas: 1.65, 3.32 y 6.53, se observó un aumento en el rendimiento de deshidrociclización (Y_D) y de isomerización (Y_I) respecto de los rendimientos que presentó el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (W/Pt=0) a 350°C y 400°C (Figura 4.78) y (Figura 4.79). Así mismo estos catalizadores mostraron los mejores rendimientos a isomerización (Y_I) a estas temperaturas (Figura 4.79).

La reducción en la acidez Lewis del soporte por la presencia de los WO_x tetraédricos favorecen la isomerización en lugar de la desintegración. Así mismo, la presencia de estructuras de WO_x parcialmente reducidas producen sitios Brønsted que favorecen la isomerización.

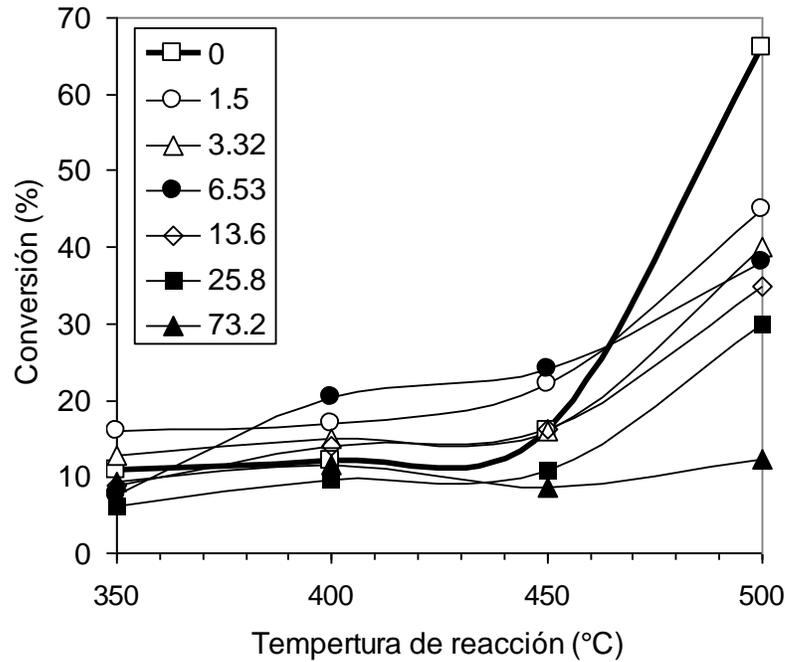


Figura 4.77 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión para los catalizadores de Pt/WO_x- Al₂O₃ sol-gel. WHSV 1.8 h⁻¹, H₂/n-C₇ = 51

Por otra parte, los rendimientos de las reacciones de hidrodesintegración tanto a 350 como a 400°C mostraron mínimos a relaciones W/Pt entre 6.5 y 3.3 respectivamente (Figura 4.80 y 4.81).

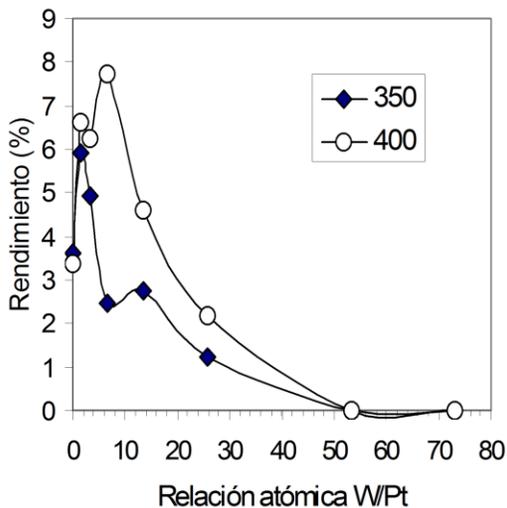


Figura 4.78.- Efecto de la concentración de W en el rendimiento a aromáticos para los catalizadores de Pt/WO_x- Al₂O₃. WHSV 1.8 h⁻¹, H₂/n-C₇ = 51

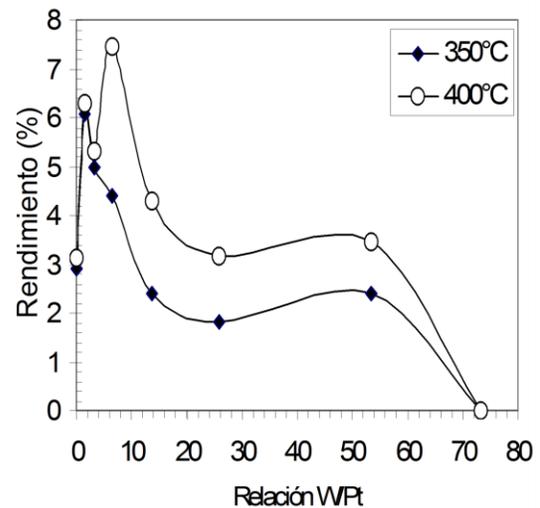


Figura 4.79 Efecto de la concentración de los WO_x en el rendimiento a isómeros para los catalizadores de Pt/WO_x- Al₂O₃, WHSV 1.8 h⁻¹ H₂/n-C₇ = 51

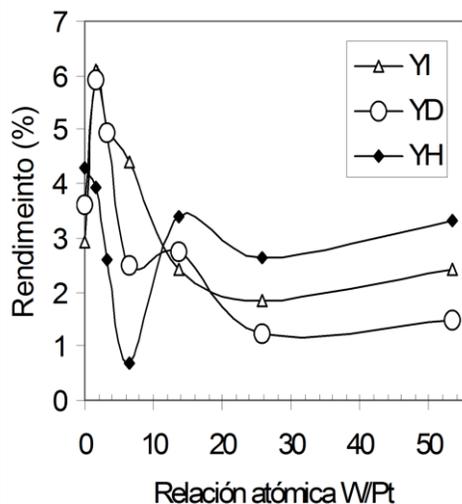


Figura 4.80 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano para 350°C de temperatura de reacción. WHSV 1.8 h⁻¹

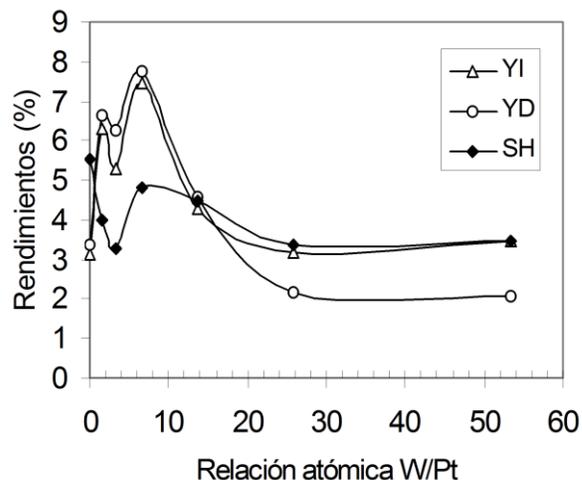


Figura 4.81 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano para 400°C de temperatura de reacción. WHSV 1.8 h⁻¹, H₂/n-C₇ = 51

En el caso de la evaluación a 500°C de estos catalizadores bimetalicos por sol gel no mostraron los rendimientos a la deshidrociclización que mostraron los catalizadores bimetalicos preparados secuencialmente (Figura 4.50).

En su lugar se encontró un alto rendimiento a isómeros en una relación W/Pt de 26 de más de 10 veces respecto del mayor rendimiento a isómeros de los catalizadores secuenciales en alumina Ketjen (Figura 4.50). Este comportamiento probablemente está relacionado a la presencia de la banda en 1454 cm⁻¹ de sitios Brønsted que se encontró en el catalizador de relación W/Pt de 26.

Por otra parte se observó un alto rendimiento a la hidrodeseintegración en el catalizador de Pt/Al₂O₃ en sol gel (W/Pt=0) comparado con el catalizador de Pt soportado en Al₂O₃ Ketjen.

Es notable que a pesar de que en estos catalizadores el área es casi 100 m²/g mayor que el área de los catalizadores en Al₂O₃ Ketjen, el rendimiento de deshidrociclización fue de 2.7 veces menor. (Figura 4.52 y 4.82)

Finalmente, dado que las condiciones de evaluación catalítica entre los diferentes materiales fueron las mismas (WHSV 1.8 h⁻¹, temperatura de reacción 500°C, peso del catalizador W=0.1 g relación H₂/n-C₇ = 51) podemos comparar las conversiones entre catalizadores preparados usando la alumina sol gel y la alumina Ketjen (Figura 4.83).

La conversión del catalizador de Pt soportado en Al₂O₃ sol gel fue superior a la conversión del catalizador de Pt soportado en Al₂O₃ Ketjen. Esta supremacía se mantiene en todas las preparaciones variando la relación W/Pt, y se observa que en ambas series en general al aumentar el contenido de W o la relación W/Pt las conversiones disminuyen.

Por otra parte, se observó que en las conversiones de los catalizadores preparados a una relación W/Pt de 3.3 son casi iguales. Además se observa que la conversión en las muestras de sol gel de mayor contenido de W (relación W/Pt de 13.6) es 2.3 veces mayor que la conversión en las muestras preparadas en alumina Ketjen probablemente debido a la menor área de ésta.

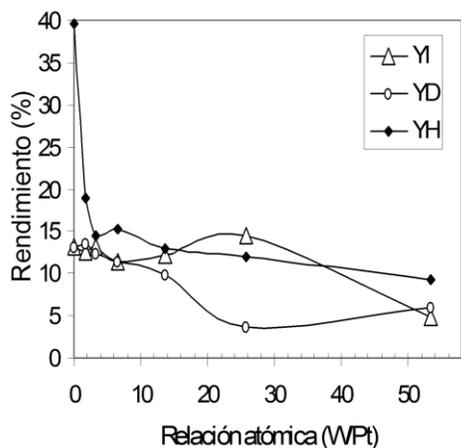


Figura 4.82 Rendimientos en la hidroconversión de n-heptano a 500°C en alumina sol gel. WHSV 1.8 h⁻¹ H₂/n-C₇ = 51

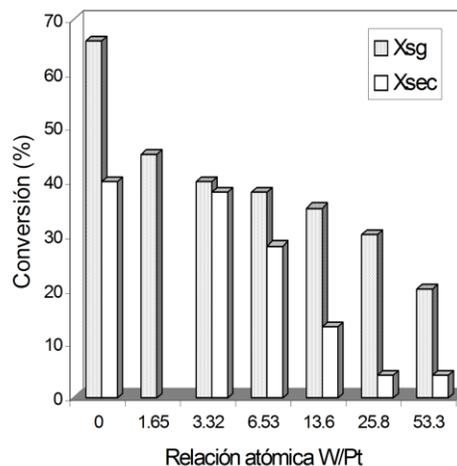


Figura 4.83 Conversiones Xsg y Xsec contra la relación W/Pt de la serie de catalizadores preparados con Al₂O₃ sol gel y con Al₂O₃ Ketjen respectivamente evaluados en la hidroconversión de n-heptano a 500°C. WHSV 1.8 h⁻¹ H₂/n-C₇ = 51

Diversos trabajos de catalizadores de Pt en Al₂O₃ sol gel han sido publicados en donde se mencionan altas dispersiones de Pt [174-176] y también trabajos donde se menciona que se alcanza una alta resistencia a la sinterización [177-179] y otros en donde se pueden alcanzar bajas velocidades de desactivación comparados con los catalizadores preparados por métodos de impregnación convencional [180-182].

Por los resultados obtenidos en los catalizadores de Pt y WO_x, en Al₂O₃ comercial y sol gel es evidente que los óxidos de W promueven las reacciones de hidroconversión de n-heptano de diferente manera.

En el caso de los catalizadores soportados en Al₂O₃ Ketjen las reacciones de deshidrociclización y aromatización se promueven con mayor facilidad que en el caso de los catalizadores soportados en alumina sol gel.

Por el contrario, los rendimientos de isomerización a concentraciones de W del orden de 26% sobresalen en los catalizadores bimetalicos preparados en alumina sol gel. También los rendimientos de hidrodeseintegración y producción de aromáticos a 500°C no fueron más grandes que los correspondientes del catalizador de Pt en Al₂O₃ Ketjen, sin embargo a 350 y 400°C los rendimientos a isómeros y aromáticos fue mayor que el rendimiento a la hidrodeseintegración cuando la relación W/Pt fue menor a 10.

4.13.- Modificaciones electrónicas del W^{6+} en las partículas de Pt y en la acidez Lewis de la Al_2O_3 .

Las teorías recientes en relación a la manera en que el promotor modifica las propiedades de los cristales de Pt y del soporte alúmina [183] están basadas en consideraciones electrónicas y geométricas. Las primeras han conducido a cambios significativos en las energías de adsorción de hidrocarburos adsorbidos de tal manera que la selectividad y actividad son afectadas favorablemente.

Las modificaciones electrónicas han sido atribuidas a una interacción entre Pt y el promotor en estado oxidado [100] o también a la formación de aleación [184].

Por otra parte la resistencia mejorada a la desactivación catalítica por depósito de coque también ha sido atribuida a efectos electrónicos [100, 185-186].

Las evidencias experimentales de este trabajo indican que los iones de W^{6+} a bajas concentraciones cuando la relación W/Pt es cercana a 3.3 mejoran al catalizador de Pt/ Al_2O_3 como sigue:

- 1.- Estabilizan térmicamente el área específica del soporte (Figura 4.4)
- 2.- Estabilizan las partículas de Pt ya que la dispersión casi no cambia cuando los catalizadores son reducidos a $800^\circ C$ (Figura 4.25).
- 3.- Esta estabilización se confirmó en la hidrogenación de benceno para los catalizadores reducidos a $800^\circ C$ (Figura 4.54).
- 4.- Disminuyen los sitios ácidos de Lewis (Figura 4.43).
- 5.- Los catalizadores con relación atómica W/Pt de: 3.3 y 6.8 preparados en forma secuencial, reducidos a $500^\circ C$ y evaluados a 180 min mostraron mayor rendimiento a la deshidrociclización (producción de tolueno) que el rendimiento mostrado por el catalizador de Pt/ Al_2O_3 (Figura 4.51)
- 6.- Los mismos catalizadores con relación atómica W/Pt de: 3.3, 6.8 y 12 preparados en forma secuencial reducidos a $800^\circ C$ y evaluados a 5 min mostraron también mayor rendimiento a la deshidrociclización que el rendimiento mostrado por el catalizador de Pt/ Al_2O_3 (Figura 4.54)
- 7.- En el caso de los catalizadores bimetálicos preparados simultáneamente, reducidos a $800^\circ C$ y evaluados a 5 min también mostraron mayor rendimiento a la deshidrociclización que el catalizador de Pt.(Figura 4.55)
- 8.- Las rapidezces de reacción pseudoestacionarias para los catalizadores preparados secuencialmente a relaciones W/Pt 3.3 y 6.8 reducidos a 500 fueron mayores que la rapidez correspondiente para el catalizador de Pt/ Al_2O_3 (Figura 4.56). Esta diferencia se incremento en el caso de los catalizadores reducidos a $800^\circ C$ (Figura 4.57).

Debido a que los iones de W^{6+} permanecen sobre la alúmina (a bajos contenidos), los efectos electrónicos en la estabilización de las partículas de Pt parecen ser posibles. De esta manera hemos llegado a nuestro objetivo. Adicionalmente hemos visto que los iones de W^{6+} disminuyen la acidez Lewis. Esto es parecido a la función que hace el Sn^{2+} en el bimetálico Pt-Sn [100].

5.- CONCLUSIONES

En este estudio, se encontró que la presencia de pequeñas cantidades de W en Al_2O_3 estabilizó los sitios metálicos superficiales de Pt y además disminuyeron la acidez Lewis del soporte. Los cambios fisicoquímicos observados sugieren que el W puede ser un promotor textural y estructural de estos catalizadores para los procesos de reformación de naftas del petróleo, del proceso para producción de aromáticos y también del proceso para eliminar contaminantes como propano en el aire.

En este estudio se ha desarrollado una metodología para la preparación de catalizadores de Pt/ Al_2O_3 estabilizados con óxidos de tungsteno en donde se observó una disminución de la dispersión de platino menor a la observada en el catalizador sin promotor. Se estudiaron los métodos de preparación por intercambio del H_2PtCl_6 y del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ sobre Al_2O_3 comercial ya sea en forma simultánea o secuencial. Además se prepararon catalizadores de Pt y W en Al_2O_3 obtenida por el método sol-gel.

Por otra parte se estudio la Al_2O_3 coprecipitada con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y solución de $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$. Se demostró un efecto estabilizador del W en el área específica BET cuando las muestras se calcinaron desde 500 a 950°C. Este efecto fue más notorio en la muestra conteniendo 0.5% de W. Se observó que el W cambió la distribución de diámetro de poro de la Al_2O_3 de multimodal a unimodal en el intervalo de mesoporos. Se observó también por DRX que la Al_2O_3 calcinada a 800°C sin promotor empezó a transformarse de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, por su parte las muestras con WO_x no mostraron la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A temperaturas mayores, como 950°C se observó que la estabilización de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se alcanza pero a concentraciones mayores de 16% W.

Los óxidos de tungsteno (WO_x) retardaron el proceso de reducción en H_2 de los óxidos de Pt a temperaturas más allá de 500°C e inhibieron la sinterización de cristalitas de Pt a temperaturas de reducción de 800°C. Los óxidos de Pt pudieron ser reducidos a 500°C cuando los catalizadores se prepararon por el método secuencial iniciando con la impregnación de los WO_x , sobre todo a bajos contenidos de W (relación W/Pt de 3.3), a concentraciones mayores fue difícil la reducción de los oxiclороcompuestos de Pt.

La dispersión del Pt disminuyó en las muestras reducidas a 500°C cuando aumentó la relación W/Pt. Sin embargo fue notorio un efecto estabilizador de los WO_x cuando las muestras se redujeron a 800°C debido a que la dispersión de Pt permaneció constante o aumentó respecto de la dispersión del catalizador de Pt.

Por otra parte, en los catalizadores calcinados se identificaron por UV-vis; W tetraédrico a bajas concentraciones en Al_2O_3 y las bandas reportadas en la literatura de los oxiclороcomplejos de Pt. Además se observó por UV-vis el incremento de la absorbancia en un intervalo de longitudes de onda entre 270 y 1800 nm después de que se redujeron “in situ” en flujo de H_2 tres catalizadores de Pt/ Al_2O_3 a diferentes temperaturas. El cálculo del área bajo la curva absorbancia-longitud de onda para los catalizadores reducidos a 500°C se correlacionó con la concentración de Pt en el catalizador. Esta técnica de UV-vis demostró ser sensible a la reducción con H_2 de catalizadores con contenidos desde 0.37% hasta 3% Pt y se podría extender a otros tipos de catalizadores de metales en estado oxidado, de interés industrial soportados en Al_2O_3 .

Del estudio de la fase metálica por hidrogenación de benceno se observó que la rapidez de reacción inicial por sitio (TOF) de todos los catalizadores fue cercana y constante a 1.1 s^{-1} e independiente del método de preparación, relación W/Pt y temperatura de reducción.

Del estudio de la acidez por quimisorción de piridina, se observó que la acidez Lewis de la Al_2O_3 disminuyó por la presencia de los WO_x y esta disminución estuvo relacionada a la quimisorción de WO_x sobre los sitios ácidos. Así mismo se observó acidez Brønsted cuando la relación W/Pt fue mayor a 24.

En el caso de la hidroconversión de n-heptano para los catalizadores secuenciales cuando aumentó la relación W/Pt se identificaron tres regiones de selectividad. A bajas relaciones ($W/Pt < 7$) y tiempos de reacción inicial de 5 min, los rendimientos de deshidrociclización e hidrogenación disminuyeron respecto de los correspondientes del catalizador de Pt. Este comportamiento estuvo relacionado a la disminución de la dispersión del Pt en la primera reacción y a la disminución de sitios ácidos Lewis en la segunda reacción.

En la segunda región ($7 < W/Pt < 24$) se observó un pequeño máximo en la isomerización asociado a la formación de sitios Brønsted sobre la superficie del soporte Al_2O_3 y en la tercera región ($24 < W/Pt < 75$) la hidrogenación predominó debido a la ausencia de sitios metálicos de Pt.

Para la misma serie de catalizadores pero a tiempos de reacción de 180 min se observó un máximo en el rendimiento a la producción de aromáticos Y_D , conformado por los catalizadores en relaciones W/Pt de: 3.3 y 6.7 superando al rendimiento Y_D del catalizador de Pt. Los rendimientos de las reacciones de isomerización e hidrogenación no cambiaron mucho de los rendimientos del catalizador de Pt.

Para esta misma serie de catalizadores reducidos a $500^\circ C$, se observó una rapidez de reacción a 180 min para los catalizadores a relaciones W/Pt de 3.3 y 6.7 superior a la correspondiente para el catalizador de Pt. Cuando estos catalizadores fueron reducidos a $800^\circ C$ la rapidez promedio de reacción a 180 min fue 2 veces superior a la rapidez de reacción del catalizador de Pt. De esta manera se demostró la superioridad de estos catalizadores tanto en rapidez de reacción a 180 min como en selectividad a la producción de aromáticos.

En el caso de los catalizadores preparados simultáneamente, los rendimientos (a 5 min) de cada uno para la producción de aromáticos disminuyeron cuando la relación W/Pt aumento respecto del rendimiento Y_D del catalizador de Pt. Por su parte, el rendimiento de hidrogenación disminuyó más del 60% del mostrado por el catalizador de Pt. Este comportamiento fue debido también a la disminución de sitios de Pt y de sitios ácidos de Lewis por la presencia de los WO_x en Al_2O_3 .

Para la misma serie de catalizadores evaluados a 180 min se observó una disminución tanto del rendimiento a aromáticos como a isómeros respecto de los rendimientos correspondientes del catalizador de Pt. Solo cuando estos catalizadores se redujeron a $800^\circ C$ su rendimiento a aromáticos fue superior al rendimiento del catalizador de Pt.

En este sentido los catalizadores secuenciales reducidos a $500^\circ C$ y a bajas relaciones W/Pt mostraron mayor rendimiento a la producción de aromáticos y mayor rapidez de reacción que los catalizadores simultáneos.

Derivado de los resultados, podemos establecer que los iones de W^{6+} estabilizaron las partículas de Pt formadas, no formaron aleación (W-Pt) ni partículas de W que afectaran los cúmulos de Pt y dado que sólo se tuvieron iones de W^{6+} sobre la superficie de la Al_2O_3 , estos iones fueron los responsables de la presencia de partículas de Pt con *propiedades electrónicas diferentes* a las partículas del catalizador de Pt/ Al_2O_3 .

Los catalizadores de Pt y W preparados con Al_2O_3 sol gel por su parte, mostraron mayores conversiones que los catalizadores secuenciales en alumina Ketjen. Si bien estos catalizadores sol gel fueron más activos, el rendimiento a la deshidrociclización a $500^\circ C$ (a una relación W/Pt de 3.3) fue menor que en el preparado en alumina Ketjen. Además se encontró en los catalizadores sobre alumina sol gel el mayor rendimiento (15%) a isómeros cuando la relación W/Pt fue de 26 y que esta relacionado a la presencia de sitios Brønsted.

En el caso de la combustión de propano la estabilización del W fue mayor para el catalizador a baja relación W/Pt de 3.3 preparado secuencialmente el cual mostró la menor desactivación y mayor actividad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y.Rezgui, M. Guemini, Appl. Catal.A: General, 335 (2008) 103-111.
- [2] C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire, J. Catal.196 (2000)224.
- [3] S.V. Filimonova, A.V., Nosov, M. Sheithauer, H. Knözinger, J.Catal.198 (2001)89.
- [4] A.C.S.C. Teixeira and R.Giuclici,Catalyst deactivation (2001), Proceedings of the 9th Internacional Symposium, Lexington K.Y. USA, Oct.(2001)(Studies in Surf. Sci. and Catalysis,495-502.
- [5] Bartholomew, C.H., Studies in surface science and catalysis. Catalyst Deactivation p. 585-592(1997).
- [6] M.Guemini, M., Y.Rezgui, Appl. Catal.A: General 345 (2008)164-175.
- [7] C.Bigey,L. Hilaire,G., Maire, J.Catal.184(1999)406.
- [8] Wanke,S.E. and Flynn,P.C., Catal. Rev. Sci.Eng.Vol.12,(1),93-135(1975).
- [9] Vadi, M., A. Safavi., A. Jamshidi and Refinery S., Petroleum Chemistry, Vol 49,No.6 (2009) 521-524.
- [10] Rangel, M.C., Carvalho, L.S., Reyes P.,Parera JM:, Catal. Letters, V.64, 2-4 (2000) 171-178.
- [11] C.L. Pieck, C.R. Vera and J.M.Parera, Catalyst Deactivation (2001) Proceedings of the 9th Internacional Symposium, Lexington K.Y. USA, Oct.(2001)(Studies in Surf. Sci. and Catalysis,279-286.
- [12] G.J. Siri, M.L. Casella, O.A. Ferreti, and J.L.G.Fierro, Catalyst Deactivation (2001) Proceedings of the 9th Internacional Symposium, Lexington K.Y. USA, Oct.(2001) (Studies in Surf. Sci. and Catalysis,(2001)287-294.
- [13] C.L.Padró, S.R.de Miguel, A.A.Castro and O.A.Scelza, Catalyst Deactivation 1997,Studies in Surface Sci. and Catalysis,No.111,(1997)191-198.
- [14] T.P.McCallister and K.R. O'Neal, German Offenlegungsschrift 2,104(1971)429
- [15] R.L. Carter and J.H. Sinfelt, J.Catal. 62(1980)127.
- [16] Satterfield,C.N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice,2nd ed. Mc. Graw Hill New York, (1991).
- [17] Huges, T.R., Jacobsen, R.C., Gibson, K.R., Schornack L.G. and McCabe, J.R., Oil & Gas J., 121,5 (1976).
- [18] Kluksdahl, H.E., U.S. Patent. 3415737 (1968).
- [19] Jacobson,R.L., Kluksdahl,H.E.,Mc Coy,G.S. and Davis,R.W ,Proc. Div. Ref. Amer. Petr.Inst.,49,504. (1969).
- [20] Little, D.M. Catalytic Reforming, Pennwell Publishing Co. Oklahoma, (1985).
- [21] Gates,B.C. Katzer J.R. Schuit, A.G.C. Chemistry of Catalytic Proceses, McGraw-Hill, New York (1979).
- [22] Bertolacini, R.J., Pellet, R.J. Stud. Surf. Sci. Catal. In Catalyst Deactivation, Delmon B., Froment G.F., Eds. Vo.6, (1980) 73-77.
- [23] Venuto,P.B. and Whyte,T.E. Hill,C.N.J., U.S. Patent, 3661769 (1972).
- [24] Shakun, AN., Ilicheva L.F., Fedorova M.L., Rusian Pat. RU2043390-C1, (1996).
- [25] Huizinga, T., Hoek A., Schaper H., Klazinga A.H:, Europ.Pat. EP348001-A1 (1990).
- [26] Andreeff F.,Juguin B.,Miquel, J., Soc.Franc. Catalyse, Platinum alloy catalyst for hydrocarbon conversion /together with tungsten and copper, silver and gold, France Pat. FR2468406-A1 (1982).
- [27] Martino G., Miquel J.,Soc. Franc. Prod. Catalyse, Regenerable noble metal based catalysts for/containing platinum tungsten, and selenium or bismuto. France Patent No. FR2448934-A1(1982).
- [28] Tittarelli, P. Iannibello A:, and Villa P.L. Journal of Solid State Chemistry 37, 95-102 (1981).

- [29] Chan, S.S., Wachs, I.E., Murrell, L.L. y Dispenziere N.C., *J. of Catal.*: 92, 1-10(1985).
- [30] Ioffe, M.S., Kuznetsov, B.N., Ryndin, Yu.A. and Yermakov, Yu.I., *Proc.* 6th (1977).
- [31] Salvati, L.Jr., Makovsky, L.E., Stencel, J.M., Brown, F.R. and Hercules, D.M., *J. Phys. Chem.* 85, 3700-3707. (1981).
- [32] Biloen, P. and Pott, G.T., *J. of Catal.* 30, 169-174(1973).
- [33] Soled, S.L., Mc Vicker, G.B., Murrell, L.L., Sherman, L.G., Dispenziere N.C. Jr., Hsu, S.L. and Waldman, D., *J. Catal.*, 111, 286-295(1988).
- [34] Murrell L.L., Grenoble, D.C., Kim, C.J. and Dispenziere, N.C. *J Catal.* 107, 463 (1987).
- [35] Kutznesov, B.N., Yermakov, Yu.I., Collman, J.P. and Boudart, M., *J. Mol. Catal.* 4, 49. (1978).
- [36] Ioffe M.I. Shulya, Ryndin Yu.A., Kuznetsov, B.N. Startser A.N. Borodko, Yu.G. Borodko and Yermakov and Yu.I. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters (Budapest)*, 4, 229 (1976).
- [37] Contreras, J.L. Del Toro C.G., Shifter, I. and Fuentes, G.A., *Stud. Surf. Sci and Catal.* Vol. 38, p. 51-59. (1988).
- [38] M'Boungou J.S. Schmitt, J.L., Maire, G. and Garin, F., *Catal. Lett.* 10, (1991) 391-400.
- [39] M'Boungou, J.S.M., Hilarie, L., Marie, G. and Garin, F., *Catalysis Letters*, 10 (1991) 401-412.
- [40] Farbotko M. J. Garin F. Girard. P. and Maire .G. *J. Catal* 256-267 (1996).
- [41] Barre, G., Havil, P.F.C., Lebigre S.C., *Europe Pat. EP653242-A* (1995) Assigne: Shell Int. Res. Mij BV; Shell Canada LTD.
- [42] Aboul-Gheit, A.K., Abdel-Hamid S.M., *Preparation of Catalysts VI- Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, V.91* (1995) 1131-1136.
- [43] Alkady GM., Alahmadi AA., Menoufy MF, Aboulenin H., *Indian Journal of Technology, V. 31, 12* (1993) 846-850.
- [44] Alexeev, O.S., M. Shelef and B. Gates *J. of Catal.* V. 164, 1, 1-15 (1996).
- [45] V. Haensel, *U.S. Patent 2,957,819 UOP* (1960).
- [46] Regalbuto JR., Fleish, TH and Wolf, EE, *J Catal* 107, 114 (1987).
- [47] Alexeev, O.S., G.W. Graham, M. Shelef and B. Gates, *J. of Catal.* 190, 157-172 (2000).
- [48] L Argentiére, P.C. Figoli, N.S., *Industrial and Engineering Chemistry Research, V.36, 7*, (1997) 2543-2546.
- [49] Farbotko JM, Kurowska L, Paryjczak, T., *Chemia Analityczna, V.36, 2*, (1991) 409-413.
- [50] Hoangvan, C., Zegaoui, O., *Appl. Catal. A General. V.130, 1*, (1995) 89-103.
- [51] [Farbotko, J.M., F. Garin, P. Girard and M-Gilbert, *J. of Catal.* 139, (1993) 256-267.
- [52] Regalbuto J.R., and E.E. Wolf, *J. of Catal.* 109 (1988) 12-24.
- [53] Regalbuto, J.R., Allen, C.W. y Wolf, E.E., *J. Catal.*: 108, (1987) 304.
- [54] Aboul Gheit, AK, Cosyns J. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 26, 10* (1976) 536-540.
- [55] Aboul-Gheit, A.K., *Revista del Inst. Mex. del Petróleo, Jul.* (1975) 61-63.
- [56] Aboul-Gheit, A.K., Menoufy, MF., Ebeid, FM., *Appl. Catal. V.4, 2*, (1982) 181-188.
- [57] Kuznetsov, BN., Yermakov YI, M. Boudart, *J. of Appl. Chemistry and Biotechnology, 26, 10* (1976) 466-467.
- [58] Ioffe M.S., Kuznetsov B.N., Ryndin, Yu.A., and Yermakov, Yu.I. *Proc. 6th Intern. Congr. on Catal. (London)* (1977) 131-138.
- [59] J.C. Hayes, *Reforming of hydrocarbons with a Platinum-tungsten-germanium catalyst. US Patent 3,806,446* (1974).
- [60] Regalbuto, J.R. and Antos, G.J., Chapter 5, "Preparation of Reforming Catalysts" *Catalytic Nafta Reforming, 2nd Edition*, Antos, G.J. Aitani A.M. Marcel Dekker, Inc. N.Y.: (2004) p. 166.
- [61] Pizzio L.R., Cáceres C.V. and Blanco M.N., *Catal. Lett.* 33 (1995) 175-192.
- [62] Yoldas, B.E., *Amercian Ceramic Bulletin*, 54, (1975) 286-290.
- [63] Skoog, D., West D.N., Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College

- Publishing, Chapter 26, Atomic Spectroscopy, 611-636 (1992)
- [64] Método 126 de la compañía Engelhard Minerals and Chemicals (1977).
- [65] Anderson, J.R. and Pratt, K.C., Introduction to Characterization and Testing of Catalysts". Academic Press, (1985)2.
- [66] Robertson, S.D. McNicol, B.D. de Baas, J.H., Kolet, S.C. and Jenkins, J.W., J. Catal., 37,424, (1975).
- [67] Spenadel, L. and Boudart, M., J. Phys. Chem., 64, 204 (1960).
- [68] Benson, J.E. and Boudart M., J. Catal. 4, 705 (1965).
- [69] Delgass, W. N. Haller, G.L., Kellerman, R. and Lunsford, J.H. "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis" Ch.4, Academic Press, New York (1979).
- [70] Lever, A.B.P. "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd De., Stud. Phys. Theor. Chem. 91, 4014 (1987).
- [71] Stone, F.S., In "Surface Properties and Catalysis by Non-metals", (J.P. Bonnelle, B. Delmon and E. Derouane eds), Proceedings of NATO Advanced Study Institute D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1982).
- [72] Kortüm, G. "Reflectance Spectroscopy, Principles and Methods, Applications", Springer Verlag, New York, (1969).
- [73] Parry, E.P., J. Catal. 2, (1963) 371.
- [74] Courtois, M. and Teichner, S.J., J. Catal., 1, 121, (1962).
- [75] Race, H.F., "Chemical Reactor Design for Process Plants", Vol. 1, John Wiley & Sons, p215, (1977).
- [76] Brunauer, S., Emmet P.H. and Teller, E., J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- [77] Anderson, J.R., Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, p.181-184, (1975)
- [78] Song, L.H., Park S.B., Synthesis of high thermally-stable mesoporous alumina particles, J. of nanoscience and nanotechnology V.10, 1(2010)122-129
- [79] Nishio Y., Ozawa M., Thermal stability and microstructural change of lanthanum modified alumina catalytic support, J. of the Ceramic society of Japan, V.115, I.1346(2007)633-636.
- [80] Rossignol, S., Kappenstein, C., International Journal of Inorganic Materials 3(2001)51-58.
- [81] Trunov, M.A., Schoenitz, M., Zhu, X., Dreizin, E.L., Combustión and Flame 140(2005)310-318.
- [82] Ozawa, M., Hashimoto, K., Zuzuki, S., Journal of Materials Science, 36(2001)1401-1405.
- [83] Al-Yassir, N., Le Van Mao, R., Appl. Catal. A: General 317 (2007) 275-283.
- [84] Chen, X., Liu Y., Niu G., Yang Z., Bian M. He, A., Appl. Catal. A: General 205(2001)159-172.
- [85] Spieker, W.A. Appl Catal. A: General, 2002, 232, 219.
- [86] Shelimov, B., J. Mol. Catal. 158. (2000)91.
- [87] Carrier, X., Lambert, J.F., Che, M. Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000)1049.
- [88] Shelimov, B. J. Am. Chem. Soc., 121(1999)54.
- [89] Shelimov, B. J. Catal. 185(1999)462.
- [90] Santacesaria, E. Carrá, S., Adami, I., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, (1977)41.
- [91] Benesi H.A. Curtis R.M and Studer H.P, J Catalysis 10, (1968) 328-335.
- [92] Dorling T.A, Lynch B.W.J and Moss R.L, J Catalysis, 20 (1971) 190-201.
- [93] Maatman, R.W., Ind. Eng. Chem. 51, 913 (1959) 138.
- [94] Mang, T., Breitscheidel, B., Polanek, P., Knözinger H., Appl. Catal. A. Gen. 106(1993)239-258.
- [95] J.P. Brunelle. Pure Appl. Chem, Vol. 50, (1978)1211-1229.
- [96] Parks G.A, Chem. Reviews, 65 (1965) 177-198.
- [97] Karakonstantis, K. Bourikas, and A. Lycourghiotis. J. of Catal. 162, (1996) 295-305.
- [98] Karaconstantis, L., Kordulis, Ch., and Lycourghiotis, A., Langmuir 8, (1992) 1318.
- [99] Nam, S.W. and Gavalas, G.R., Appl. Catal., 74, (1991)53-64.
- [100] Burch, R., J. Catal. 71(1981)348-359.

- [101] Thomas, R., De Beer, R.H.J. and Moulijn, J.A., Bull. Soc.Chem.Belg., (1981)1349.
- [102] Scelsa, O.A., De Miguel, S.R., Baronetti, G.T. and Castro, A.A. React.Kinet.Catal.Lett., Vol.33, No.1, (1987)143-148.
- [103] Yao, H.C., Sieg, M. and Plummer Jr. H.K., J. of Catal. 59, (1979)365-374.
- [104] McNicol, B.D. and Short R.T. J.Catal., 92, (1978)115
- [105] Lieske, H., Lietz, G. Spindler, H. and Volter, J. J. of Catal. 81, (1983)8-16.
- [106] Dautzenberg F.M. and Wolters, H.B.M., J.Catal. 56, (1978) 26.
- [107] Hurst, J. Catalysis Reviews, Temperature Programmed Reduction, (1982).
- [108] Contreras J.L., Guevara B., Vázquez A., Fuentes A. G., XXVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal 16-21 Julio(2000)163-164.
- [109] Zenith, J., J.L. Contreras, J.M. Domínguez and M.J. Yacamán, J. Microsc. Spectrosc. Electron, Vol. 5 (1980) 291-301.
- [110] Tekula, P., Buxbaum, Acta, Tech. Acad. Sci. Hung., 78(3-4), 325 (1974)
- [111] Otner, H.M., Anal.Chem., 47(1) (1975) 162.
- [112] Bartecki A. and Dembicka, D. J. of Inorg. and Nuclear Chem. V.29, I.12, (1967) 2907-2916.
- [113] Kim, D.S., Ostromecki, M and Wachs, I.E., J. of Mol. Catalysis, A, Chemical 106, (1996)93-102.
- [114] Horsley, J.A., Wach, I.E., Brown, J.M., Via, G.H., Hardcastle, F.d., J.Phys. Chem. (1987).
- [115] Griffith W.P. and Wickins T.D., J.Chem. Soc.A, 1087 (1966)
- [116] Pope, D., Smith W.L., Eastlake N.J. and Moss R.L., J. Catal. 22, (1971)72.
- [117] Ross-Medgaarden E.I., Wachs, I.E., J. of Phys. Chem., 111, 41(2007)15089-15099.
- [118] Jackson S.D. Glanville, B.M. Willis, J. McLellan, G.D, Webb, G, Moyes R.B. Journal of Catal., (1993) 207-220.
- [119] Lever, A.B.P., " Inorganic Electronic Spectroscopy" , 2nd . Ed., Sud. Phys. Theor. Chem.33, Elsevier, Amsterdam, (1984).
- [120] Lietz, G., Lieske H., Spindler, H., Hanke, W. and Volter J., J. of Catal. 81, (1983)17.
- [121] Wastaff N. and R.Prins, , J. of Catalysis, 59(1979) 434.
- [122] Wagstaff N. and R.Prins, , J. of Catalysis, 67(1981) 255.
- [123] Barton D.G. , S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, J. of Catal., 181 (1999)57
- [124] Parry, E.P., J. Catal. 2, (1963) 371
- [125] Segawa, K. and Hall, W.K., J of Catal. 76, (1982)133-143.
- [126] Basila, M.R. and Kantner, T.R., J. Phys. Chem. 70, (1966)1681.
- [127] Fígoli, N.S., Sad M.R., Beltramini, J.N. Jablonski, E.L. and Parera, J.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, (1980)545-551.
- [128] Fajardie, F., Tempère J.F., Mariadassou G.D. and Blanchard G., J. Catal. 163(1996)77.
- [129] Boudart, M Aldag A. Benson J.E. , Dougharty N.A. and Harkins, C.G., J.Catal. 6, 92 (1966).
- [130] Boudart, M., Adv. Catal., 20 (1969) 153.
- [131] Taylor, H.S., Proc. R.Soc., A108 (1925)105.
- [132] Flores, A.F., Burwell, R.L. Jr. and Butt, J.B., J. Chem. Soc. Faraday Trans., (1992)
- [133] Basset, J. M. Dalmai-Imelik G., Priemt, M. And Mutin, R., 1, , J. of Catal., 37(1975)22-36.
- [134] Beltramini J. and L. Trimm. Applied Catal 31, (1987) 113-118.
- [135] Sinfelt J.H. and Rohrer, J.C., J.Chem. Eng. Data, 8, (1963) 109.
- [136] Parera, J.M., Jablonski, E.L., Cabrol, R.A., Figuli, N.S., Musso, J.C. and Verderone, R.J., Appl. Catal. 12(1984)125-139.
- [137] Figoli, N.S., Sad, M.R., Beltraminti, J.N., Jablowski, E.L. and Parera, J.M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, (1980)545-551.
- [138] Barbier, J., Marecot, P., Martin, N. Elassal, L. And Maurel, R., Selective poisoning by coke formation on Pt/ Al₂O₃. B. Delmon and G.f. Fromet (Editors), Catalyst Deactivation, 53-61 (1980).

- [139] Chang, T.S., Rodríguez, M.M. and Baker, R.t.K., *J Catal.*, 123, (1990)486-495.
- [140] Augustine, S.M., Alameddin, G.N. and Sachtler, W.M.H., *J.catal.*, 115, (1989)217-232.
- [141] Silvestri, A.J., Naro, P.A. and Smith, R.L., *J.Catal.* 14, (1969)386.
- [142] Germain, J.E., *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Acad. Press, New York (1969).
- [143] Corolleur, G.F., Gault, G., Juttard, D., Maire, G. And Muller, J.M., *J.Catal.*, 27 (1972)466.
- [144] Muller, J.M. and Gault, F.G., *J. Catal.*, 24, (1972)361.
- [145] Tomanova, d., Corolleur, C. and Gault, F.G., *C.R. Acad. Sci. C269* (1969) 1605
- [146] Pollitzer, E.L., Hayes, J.C. and Haensel, V. Paper presented at Am. Chem. Soc. Refining Petrol. Chem. Symp., New York, Sept. 7-12, (1969).
- [147] Yining, F., Jingling, Z., Liwu L., *J.Catal.* 10(1989)111-117.
- [148] Myers C.G., W.H. Lang and P.B. Weisz, *Ind. Eng. Chem.* 53,299(1961)148.
- [149] Z. Sarbak, *Appl. Catal. A: General* 177(1999)85-97.
- [150] Rangel, M.C., L.S. Carvalho, P. Reyes, J.M. Parera and N.S. Fígoli, *Catal. Lett.* 64(2000)171-178.
- [151] Da Silva M.A.P., Cardoso, R.M., Shmal, M., *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, V.20,1, (2003) 51-56.
- [152] W.Yazawa H. Yoshida, S. Komai, T. Hattori, *Appl. Catal.A* 233(2002)113.
- [153] M. O'Connell, G. Kolb, R. Zapf, V.Hessel, *Catal. Today*, 144(2009)306-311.
- [154] Gandhi, H.S., Piken, A.G., Stpien, H.K., Shelef, M., Delosh, H. Hyde, *MESAE* : 770196 (1977).
- [155] Wanke S. and Flynn P.C. *Catal. Rev.Sci. Eng. Vol.12, No 1*, (1975)93-135.
- [156] Men Y., Kolb G., Zapf R., Pennemann H., Hessel V., Total combustion of propane in a catalytica microchannel combustor, *Chem. Eng. Res. & Dis.*, V.87,1A,(2009) 91-96.
- [157] Cohan, L.H., *J.Amer.Chem.Soc.*, 60, (1938)433.
- [158] J.M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*", Van Nostrand Reinhold, New York, p. 7 (1990).
- [159] Anderson ,A. *Spectroscopy Letters*, 9(1976)809 159.
- [160] Horsley, *J.Phys.Chem.* 91, (1987) 4014-4020.
- [161] Liu, H., Huang, S., Zhang, L., Liu S., Xin, W. Xu, L., *Catal.Comm.* 10(2009)544-548.
- [162] Huang, S.J., Chen, F.C., Liu S.L., Zhu, Q.J., Zhu, X.X., Xin, W.J., Feng Z.C., Li, C., Wang, Q.X., Xu, L.Y., *J. of Mol. Catal.A-Chemical*, 267,1-2 (2007)224-233.
- [163] Wang S., Liu,S., Zhu,Q., Zhu, X., Xin, W., Liu,H., Fena Z., Li, C., Xie, S., Wang, Q., xu,L., *Appl. Catal. A: General* 323(2007)94-103.
- [164] Kim, T., Burrows, A., kiely, C.J. and Wachs I.E., *J. of Catal.* 246(2007)370-381.
- [165] Benitez v.M., Querini, N.S., fíguoli, N.S., *Appl. Catal. A:General* 25(2003)427-436.
- [166] Martin, C., Solana G., Malet, P., Rives, V., *Catal. Taoday*, 778(2003)365-376.
- [167] Picquart, M., Castro-Garcia S., Livage, J., Julián C., Haro-Poniatowski, E., *J. of Sol gel Science and Technology* 18,3(2000)199-206.
- [168] Benitez, V.M., Querini C. Fígoli N.S., Comelli, R.a., *Appl. Catal., A:General* 178(1999)205-218.
- [169] Kim, D.s., Ostromecki, M., Wachs, I.E., *J. of Mol.Catal., A: Chemical*, 106,1-2(1996)93-102.
- [170] Logie, V., Maire, G., Michel, D. and Vignes, J.L., *J. of Catal.*, 188(1999)90-101.
- [171] Vuurman, M.A., Wachs, I.E., *J. of Phys. Chem.*, 96,12 (1992)5008-5016.
- [172] Kohler, S.D., Ekerd J.G., Kim, D.s., Wachs, I.E., *Catal. Letters*, 16,3 (1992)231-239.
- [173] Hilbrig, F., Gobel, H.E., Knozinger, H., Schmelz H, Lengeler B., *J.of Phys. Chem.* 95,18 (1991) 6973-6978.
- [174] Mizushima, Y and Hori M. *Appl. Catal.* 88 (1992)137.
- [175] Balakrishnan, K. and Gonzalez R.D., *J. Catal.* 144 (1993)395.
- [176] Armor, J.N., Carlson E.J. and Zambra, P.M. *Appl. Catal.* 19(1985)339.
- [177] Zou, W. and González R.D. *Appl. Catal.* 102(1993)181.

- [178] Zou, W. and González R.D. Appl. Catal. 126(1995)351
- [179] López, T., Herrera, L., Gómez R. Zou W. Robinson K. and González R.D., J. Catal.136(1992)621.
- [180] Lopez, T., Bosh P., Asomoza M. and Gómez R., J.Catal. 133(1992)247.
- [181] López T. Gómez R., Novaro O. Ramírez Solis A., Sanchez Mora, E., Castillo S., Poulain, E., and Martínez Magadan, J.M. J. Catal. 141(1993)114.
- [182] López, T., Lopez-Gaona A. and Gómez R., Langmuir 6 (1990)1343.
- [183] Mazzieri V.A., Grau, J.M., J. C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, Appl. Catal. A: General, 354(2009)161-168.
- [184] Betizeau, C., G. Lerercq, R:Laurel, C. Bolivar, H. Charcosset, L. Tournayan, J. Catal.45(1976)179.
- [185] Coq.B., F. Figueras, J.Catal.85(1984)197[185];
- [186] Ribeiro, F.H., A.L. Bonivaldi, C.Kim, G.A. Somorjai, J. Catal.150(1994).



APÉNDICE A

Técnicas de Caracterización.

Existen algunas razones para caracterizar un catalizador, por una parte la caracterización es materia de necesidad comercial; un fabricante de catalizadores necesita demostrar que su producto reúne un conjunto de especificaciones. Por otra parte la caracterización es una parte integral de cualquier tipo de investigación o de un nuevo programa de desarrollo.

La caracterización de un catalizador proporciona información de varios tipos distintos pero que están relacionados y son según Anderson (1985)[A1];

1. Composición
2. Estructura química
3. Textura
4. Propiedades mecánicas,
5. Actividad, selectividad y rendimiento
6. Desactivación catalítica

A.1.- Espectroscopia de Absorción Atómica.

Esta técnica permite la determinación del contenido de metal haciendo pasar una solución acuosa a través de una flama de acetileno-aire de tal forma que se forma un vapor de átomos metálicos en estado no excitado o en estado basal.

Estos átomos son capaces de absorber cuantos de energía radiante de una longitud de onda característica, la cual en general es la longitud de onda de la radiación que los átomos podrían emitir si se excitan desde el estado basal, por lo que si se pasa a través de una flama, la energía luminosa de longitud de onda semejante al del elemento en cuestión será absorbida y la capacidad de absorción será proporcional al número de átomos presentes en la flama [Skoog (1992)[A2].

El equipo básico se muestra en la Figura A1 y está compuesto por una fuente de energía (fuente de resonancia) cuyo haz de luz atraviesa la flama donde están los átomos del metal por analizar, esta luz se envía a un monocromador que a su vez la dirige a un detector-amplificador.

Como se observa dentro de la cámara de rociado o de mezclado se encuentran los vapores de la muestra en solución que fueron arrastrados por una corriente de aire y que a su vez sirve para llevar a cabo la combustión con el acetileno, el agua que resulta de la condensación se drena por debajo de la cámara.

La señal de luz proveniente de una foto celda se envía y se procesa a una pantalla y un programa que surte el fabricante es capaz de cuantificar la composición del metal mediante una calibración previa con soluciones estándar de cada elemento.

A2.- Análisis de Cloruros

El análisis de cloruros se efectuó por el método Volhard [Engelhard, 1977] [A3]. El método consiste en la destilación por digestión ácida de la muestra con ácido sulfúrico (análisis destructivo) recolectando el destilado en un matraz que contiene AgNO_3 con el cual el cloro reacciona formando AgCl y el AgNO_3 que no reaccionó se valora con tiocianato de amonio (NH_4CNS) por retroceso usando como indicador visual un alumbre férrico. Este método es apropiado para cualquier catalizador conteniendo Al_2O_3 o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El error que se determinó de la media fue de $\pm 1.5\%$.

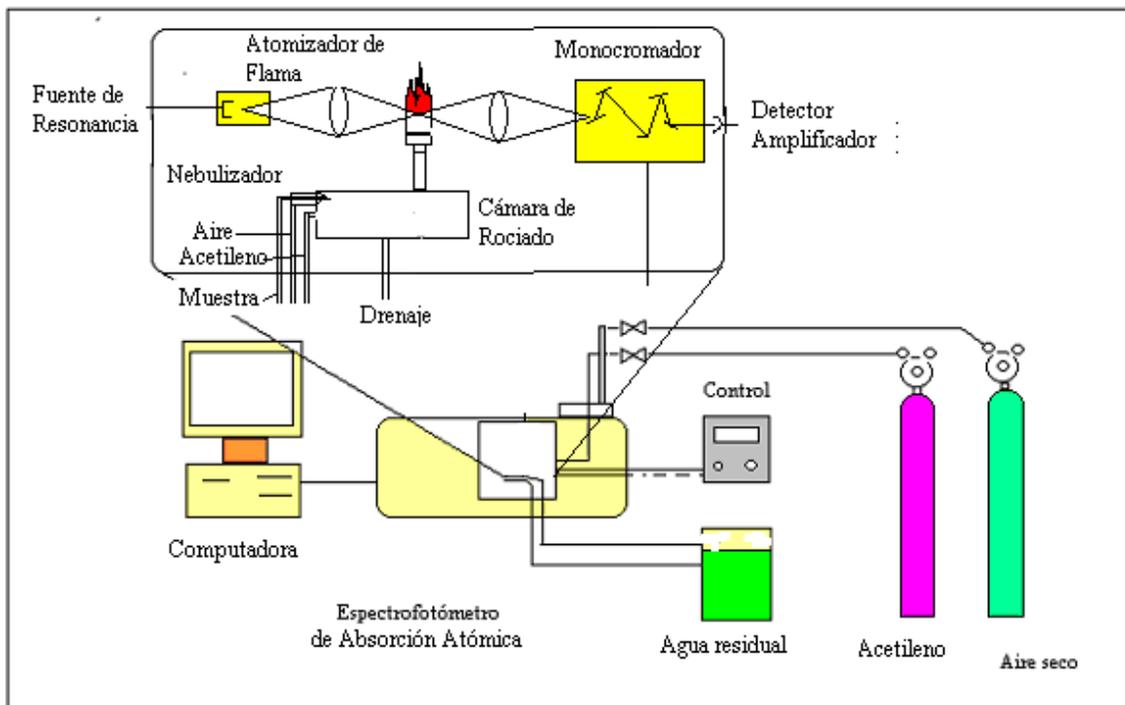


Figura A1. Esquema general del equipo de análisis de Absorción Atómica.

El peso de muestra varía desde 1 g hasta 10g. El cloro puede ser determinado a niveles de hasta 0.01%. La instalación está compuesta por un matraz de digestión con dos entradas, una trampa de vidrio un refrigerante y un matraz Kitazato conectado en línea con vacío (Figura A2). En nuestro caso se analizaron muestras de Al_2O_3 tratada con diversas concentraciones de HCl en solución acuosa. El contenido de cloro en las muestras se evaluó después de la impregnación, después del secado y de la calcinación.

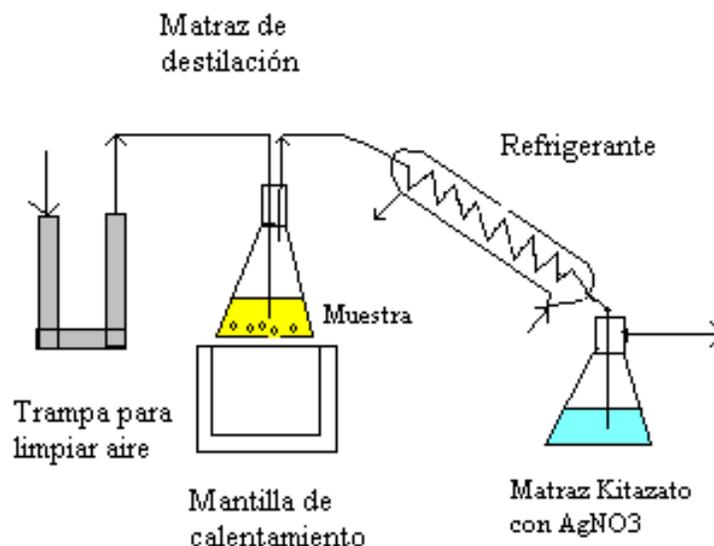


Figura A2. Esquema general del equipo para análisis de cloruros por el método Volhard

A3.- Análisis de textura y de Area Específica.

El área específica (BET) de los catalizadores se determinó por fisisorción de N₂. Cada muestra se desgasificó a una presión de (1x10⁻³ Torr) y 300°C durante 3 h para posteriormente semeterse a baja temperatura para efectuar la fisisorción de N₂ en un equipo ASAP-2000 (Micromeritics). Se determinó la isoterma para cada catalizador y se calculó el área específica, volumen y diámetro de poro.

El sistema de medición de Micromeritics se muestra en la Figura A3 el cual trabaja a dos rangos de presión (1 a 1.4 kPa y 0 a 133kPa). Las presiones pueden ser leídas cercanas a 1.3 x 10⁻² Pa en el intervalo de 0 a 1.3 kPa con una exactitud de 0.3% de la lectura. En el otro intervalo se pueden hacer lecturas hasta de 1.3 Pa con una exactitud de 0.1% de la lectura. Ya que las variaciones de temperatura pueden influir el comportamiento.

La sección completa de la instrumentación de la consola se controla a una temperatura constante para estar dentro de +/- 0.5 K. Los controles de temperatura y tiempo permiten desgasificar la muestra adecuadamente. Las cantidades definidas de gases pueden ser automáticamente adicionadas a, o removidas de la muestra para proporcionar los datos de la isoterma de adsorción o desorción.

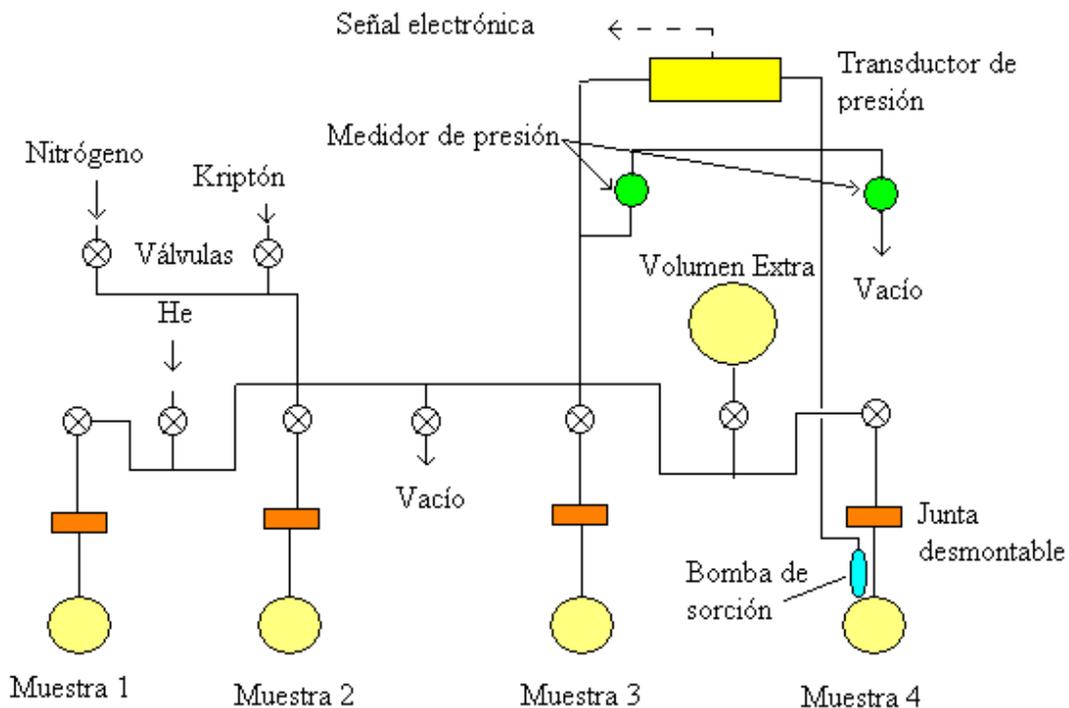


Figura A3 Representación del aparato de adsorción física de N₂, de Micromeritics Inst. Corp. Model. 2000.

El sistema de vacío permite desgasificar cada muestra cuando se calientan a 250°C para eliminar agua y gases como el CO₂. El transductor de presión opera con un diafragma metálico que le permite medir cambios de presión con alta sensibilidad y su señal la envía a un amplificador para su lectura. La instalación esta preparada para operar ya sea con nitrógeno o con criptón. La desviación que se tiene de la media de varias determinaciones en ± 3%.

A4.- Reducción con Temperatura Programada (TPR)

La reducción de los complejos oxidados de Pt y de W se determinó por medio de la integración de las bandas debidas al consumo de H₂, durante la reducción con temperatura programada. Para ello se utilizó un aparato estándar de flujo continuo [Robertson, 1975] [A4] con una trampa de acetona-hielo seco (Figura A4).

Después de la calcinación, las muestras se sometieron a vacío (1×10^{-5} Torr) y calentamiento a 500°C durante 16 h para desgasificarlas. Posteriormente se estabilizaron a temperatura ambiente (25°C) y se inició la alimentación de una mezcla gaseosa conteniendo 5 % vol. de H₂ en Ar (Matheson UHP). Cada muestra se calentó usando un programa de temperatura de 10 °C/min por medio de un programador de temperatura (West 2040), habiéndose verificado que la variación de la temperatura respecto del tiempo fuera lineal.

El consumo de H₂ en unidades de área de integrador, se calibró por medio de la reducción de una muestra de CuO másico en una electrobalanza Cahn-RG cuyos resultados se utilizaron en la reducción de la misma muestra en el equipo de TPR, de tal forma que bajo las mismas condiciones de reducción se obtuvo la relación de mmoles de H₂ consumido/unidad de área (u.a.),

El equipo de TPR consiste básicamente de tres partes; la primera para desgasificar y limpiar la superficie de la muestra por medio de una bomba de vacío, trampas de nitrógeno líquido, un horno y su control de temperatura. La segunda parte consistió en un microrreactor conectado a una línea que conduce un flujo de una mezcla gaseosa de H₂-Ar para la reducción y otra línea con aire para dar limpieza a la superficie del catalizador.

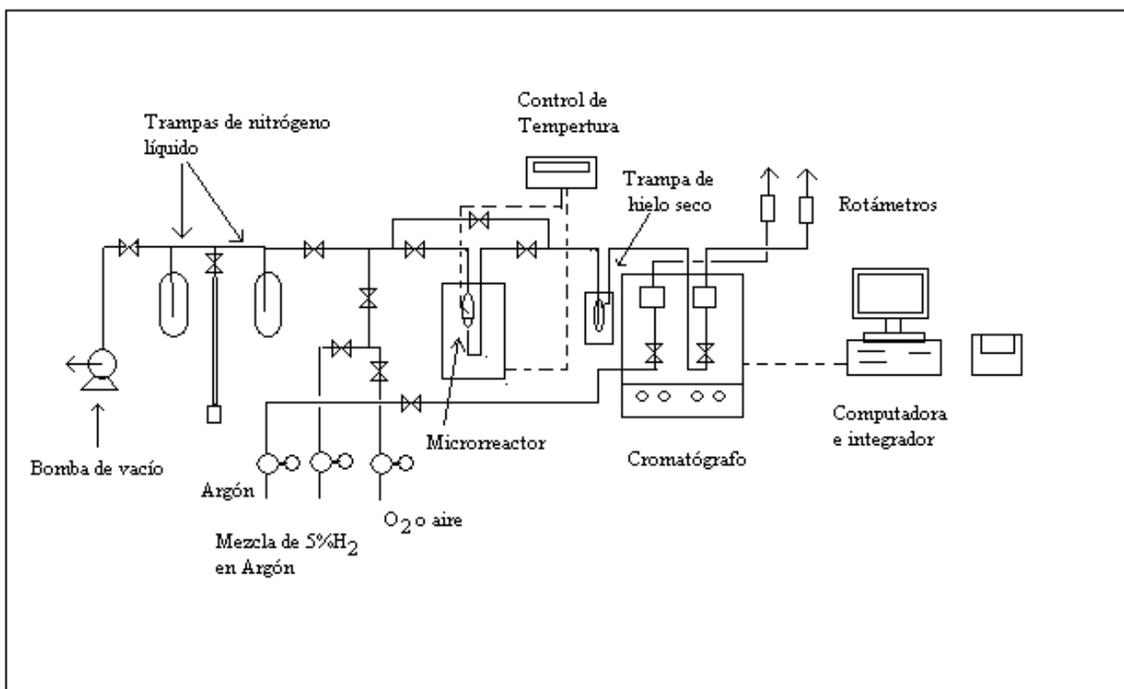


Figura A4 Equipo de Termorreducción programada de acuerdo a Robertson et al.,(1975) [A4].

La tercera parte consistió en una trampa de hielo seco para remover el agua producida, un cromatógrafo con detector de conductividad térmica que detecta el consumo de H₂ producido en la muestra, rotámetros y una computadora para recibir la señal, procesarla y guardar la información.

El consumo de H₂ a partir del gráfico de TPR se obtiene haciendo uso de la calibración ya mencionada en unidades de área contra la temperatura.

A5.- Quimisorción de H₂ y Titulación O₂-H₂

Esta técnica sirve para determinar cuanto Pt es activo del total depositado en la Al₂O₃ (llamado dispersión de Pt) para la quimisorción de H₂ o la titulación con O₂ utilizando el método volumétrico convencional [Spenadel and Boudart, 1960] [A5] donde se miden cantidades quimisorbidas de H₂ y de O₂ por diferencia entre las isotermas de quimisorción-fisisorción y extrapolación a presión cero.

Se utilizó la estequiometría propuesta por Spenadel y Boudart ,(1960) [A5] y por Dorling y Moss, (1968) [A6], donde la relación H/Pt es de 1. Estos gases se quimisorben o reaccionan produciendo agua que se adsorbe en la Al₂O₃. Los catalizadores en polvo (0.5 g) se estudiaron en un equipo volumétrico convencional (Figura A5) donde se determinaron los consumos H₂ por quimisorción, (o por titulación O₂-H₂), utilizando la diferencia de los consumos de H₂ total menos el H₂ fisisorbido. Las moles de H₂ se determinaron a partir de las isotermas (cuando P→ 0 Torr) de acuerdo a la técnica de Benson y Boudart [Benson, et al., (1965) [A7].

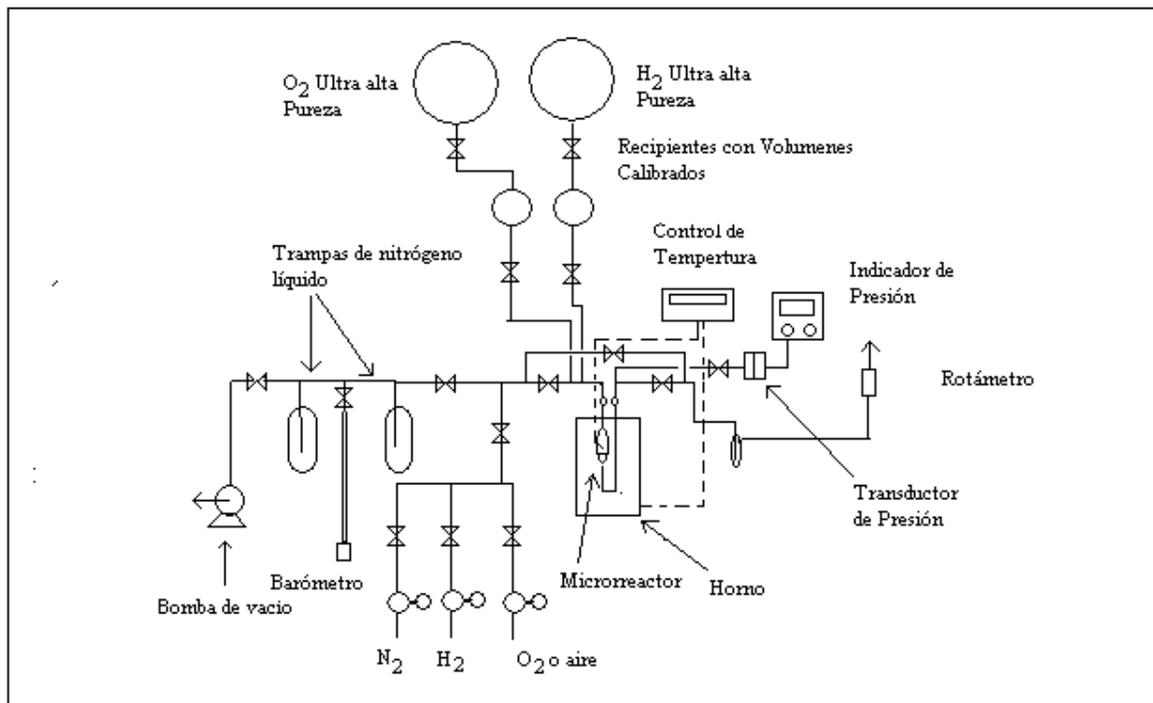


Figura A5. Equipo volumétrico para la determinación de la dispersión de Pt en catalizadores de Pt/Al₂O₃ mediante la quimisorción de H₂ y/o titulación O₂-H₂.

Las muestras fueron colocadas en una celda o microrreactor de vidrio después de ser reducidas en H₂ (100 torr) a 500°C por 2 h y se desgasificaron por 18 h mediante un sistema de alto vacío (1×10^{-5} Torr) consistiendo de una bomba de vacío y trampas de N₂ líquido.

Las variaciones de presión dentro de la celda o el microrreactor se midieron por medio de un transductor de presión que envió su señal a un indicador digital. Gases de ultra alta pureza de H₂ y O₂ (Matheson), se almacenaron en recipientes de vidrio. Después del pretratamiento, las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente para iniciar la determinación. Todas las quimisorciones de H₂ o las titulaciones O₂-H₂ fueron hechas a 25°C. Las reacciones de titulación O₂-H₂ que se efectúan en la superficie de los cristallitos de Pt fueron:



Durante la titulación O₂-H₂, las relaciones estequiométricas de quimisorción experimentales para cada muestra, dieron los siguientes valores: oxígeno consumido en la reacción 4 (O_c), entre el hidrógeno consumido en la reacción 3 (H_t), lo cual da un valor de 0.5 (O_c:H_t = 1/2:3/2).

Por otra parte el oxígeno consumido en la titulación (O_t) de la reacción 2, entre el hidrógeno consumido en la titulación (H_t) de la reacción 3, dio un valor promedio de 1.5 (O_t:H_t = 3/4:1/2), lo cual indica que la relación atómica ya sea de Pt/O o de Pt/H fue 1. Esto significa que la estequiometría de titulación O₂ e H₂ con Pt corresponde con la propuesta por Benson y Boudart [Benson et al. 1965] [A7].

La estequiometría observada durante la quimisorción-titulación para los materiales cuya concentración de W fue menor a 4% y siguió cercanamente las relaciones teóricas normalizadas O_c:H_t:O_t: 1/2:3/2:3/4:3/2 (donde O_c, O_t y H_t se refieren a especies moleculares) [Benson, 1965] [A8]. La dispersión promedio fue calculada usando las estequiometrías de adsorción O/Pt_s = H/Pt_s = 1 (Pt_s = sitio de Pt superficial).

El cálculo de la dispersión metálica D del Pt a partir de los consumos de H₂ y/o O₂ se efectuó con la ecuación (A.4) y se expresa en % de Pt activo [Benson, et al., (1965) [A7]].

$$D = n N[\text{Oc}] / [t/\text{Mm}] \times 100 \quad (5)$$

Donde: n = sitios de Pt que quimisorben/por molécula de O₂(o H₂) adsorbida.

N = Número de Avogadro (6.023 x 10²³ moléculas/mole)

Mm = Peso molecular del gas en cuestión (O₂ o H₂)

Oc = Oxígeno quimisorbido en moles/g de catalizador

t = contenido de Pt en el catalizador g/g de catalizador.

A.6.- Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible ha demostrado ser una técnica útil en la caracterización de superficies sólidas particularmente en polvos con altas áreas específicas. La técnica consiste en recolectar la emisión de luz con diferente longitud de onda usando energía luminosa desde el ultravioleta, el visible y el cercano infrarrojo que proviene de la superficie de un catalizador.

Las curvas que se obtienen en un gráfico de absorbancia contra longitud de onda corresponden a las transiciones electrónicas de los enlaces de los compuestos químicos presentes en la superficie. En nuestro estudio se hicieron análisis de la superficie de catalizadores con y sin tratamiento previo, ya sea reducción (con H₂) o calcinación (en aire).

Las transiciones involucradas en la región UV-vis (200 a 700 nm) son de tipo electrónico. De esta manera las transiciones electrónicas d-d son observables cuando los orbitales d degenerados son rotos poniendo un ión de metal de transición dentro de un campo cristalino. La dispersión de los niveles de energía es afectada por el número de electrones d, la carga efectiva sobre el ión y la distribución y carga de los aniones que rodean al ión metálico.

De esta manera la información respecto del estado de oxidación y la simetría ambiental de los iones de metal de transición en catalizadores es disponible. Estas transiciones usualmente

ocurren en la parte visible del espectro. Las transiciones de transferencia de carga involucran más que un átomo e incluyen transiciones desde el metal al ligando o viceversa o también entre dos átomos metálicos vecinos de diferente estado de oxidación.

Estas transiciones usualmente ocurren en la región UV y de esta manera no enmascaran las transiciones d-d en la región visible. Las transiciones electrónicas dentro de las especies adsorbidas son también posibles, de esta manera cambios en el espectro de absorción de la molécula siguiendo la quimisorción pueden proporcionar información respecto a la naturaleza de la entidad adsorbida.

La técnica usada en UV-vis consiste en medir la luz difusamente reflejada de un sólido. Un diagrama muy sencillo del fundamento del espectrofotómetro de reflectancia difusa se muestra en la Figura A.6 mientras que en la Figura A.7 se muestra los equipos que se ocupara para los tratamientos térmicos y la celda Harrick. La radiación monocromática puede iluminar alternativamente la muestra y el estándar. La radiación difusamente reflejada se recoge por una esfera de integración y se dirige a un detector.

La esfera esta cubierta con un material altamente reflejante (como MgO o BaSO₄) y el detector comúnmente es un tubo fotomultiplicador. Existen otros factores diversos que pueden afectar la función de reemisión. Estos incluyen reflexión especular (luz reflejada); el efecto de tamaño de partícula; y el grado de compactación de la muestra [A9].

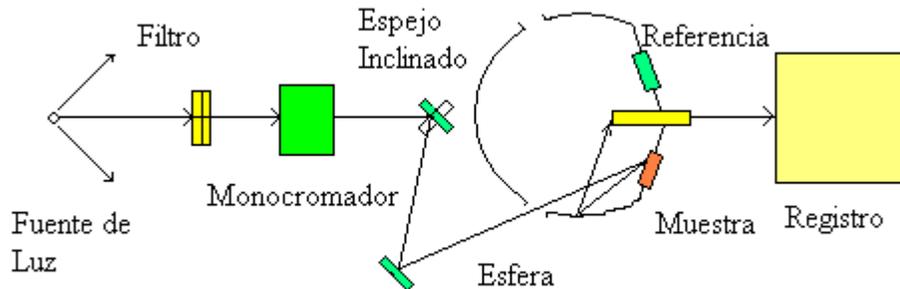


Figura A6. Diagrama representativo de un espectrofotómetro UV-vis operando en el modo de reflectancia difusa.

Se requiere una cuidadosa preparación de la muestra, el tamaño de las partículas debe ser idealmente en el intervalo de 0.1 a 1 μm y no deben ser demasiado compactados [A10]. Se ha encontrado en la práctica que un espesor de muestra de alrededor de 3 mm es suficiente para alcanzar el requerimiento de espesor infinito involucrado en la derivación de la ecuación de Kubelka-Munk.

La fluorescencia puede ser un problema en la espectroscopia de reflectancia difusa. El efecto de la fluorescencia puede ser reducido incluyendo un monocromador entre la muestra y el detector. Además la espectroscopia de reflectancia por UV-vis se ha encontrado que no afecta por la presencia de gas en la cámara de la muestra y es por ello que es adecuada para experimentos in situ.

Sin embargo las bandas de absorción son frecuentemente amplias y es difícil distinguir la información con estructura fina. En adición, las determinaciones cuantitativas son difíciles. La técnica de UV-vis es principalmente una técnica de bulto y por lo general tiene una sensibilidad superficial relativamente baja.

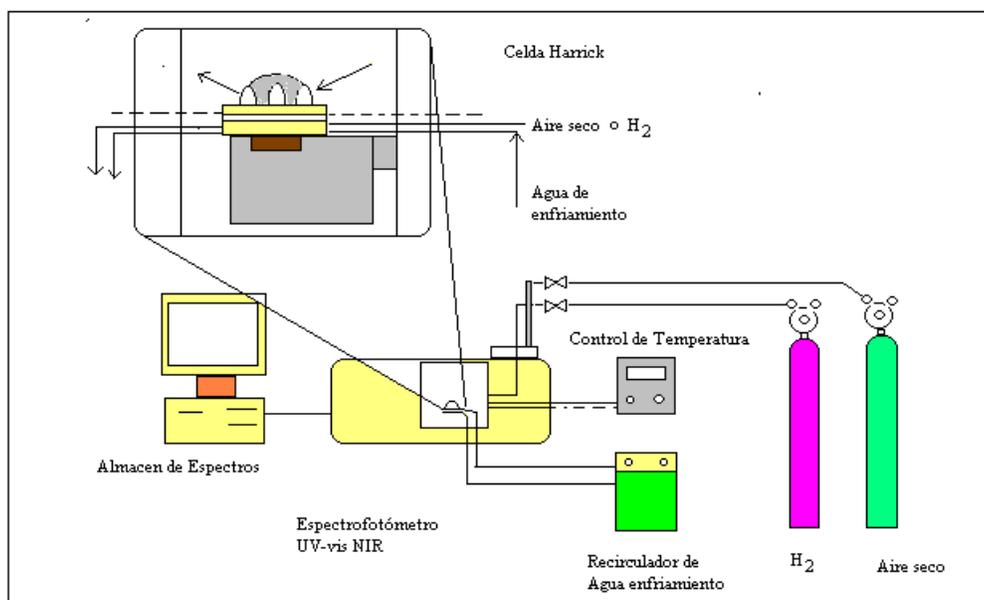


Figura A7. Instalación para tratamientos de calcinación o reducción con H₂ (in situ) de catalizadores usando la celda Harrick para la espectroscopia ultravioleta.

A7.- Determinación de la acidez por Quimisorción de Piridina

El análisis combinado de espectroscopía infrarrojo y de piridina adsorbida en superficies sólidas ha hecho posible distinguir entre acidez Brønsted y Lewis en catalizadores y su cuantificación en forma independiente.

El tipo de espectro de piridina coordinativamente enlazada a las superficies es muy diferente del espectro del ión piridino, también permite la diferenciación entre los sitios ácidos sobre la superficie de un sólido [A11].

Observando el cambio de frecuencia de una de las bandas de piridina enlazada coordinativamente y comparándola con la correspondiente en la fase líquida y además considerando el grado en el cual la banda se mantiene cuando se hace vacío y se da calentamiento, se puede hacer una determinación de los sitios ácidos de Lewis en la Al₂O₃.

La adsorción de piridina se efectuó sobre pastillas delgadas hechas del catalizador en polvo mediante prensado y en ausencia de KBr. Cada muestra se montó en una celda capaz de recibir calentamiento y vacío al mismo tiempo mientras que el espectro infrarrojo se registra [Courtois y Teichner,1962] [A12].

Cada muestra se trató en vacío de 1×10^{-4} Torr a 500°C durante 0.5 h y la piridina se adsorbió a 25°C a partir de una mezcla de piridina-N₂ al 4% durante 15 min (Figura A.8). El espectro de piridina adsorbida se obtuvo en un equipo infrarrojo con transformada de Fourier (Nicolet) a varias temperaturas de adsorción, hasta alcanzar 500°C.

A8.-Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X aplicada a diversos materiales sólidos y catalizadores ha permitido tener una idea de la estructura atómica y molecular de dichos sólidos. Se han podido identificar muchas sustancias tanto inorgánicas como orgánicas sujetándolas a diversos tratamientos térmicos.

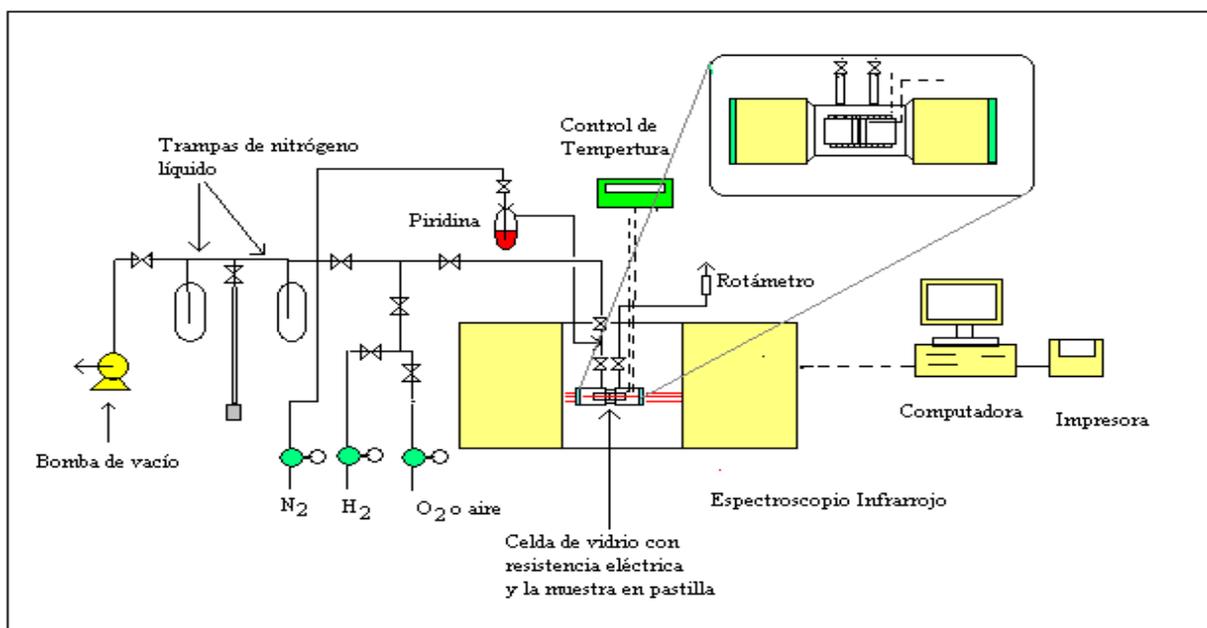


Figura A8. Instalación para evaluar la acidez en catalizadores en forma de pastilla usando la espectroscopia infrarrojo de piridina quimisorbida con tratamientos térmicos y vacío.

Esta técnica se basa en el hecho de que los espaciados atómicos en los cristales son del mismo orden de magnitud que las longitudes de onda de los rayos X (del orden de 1 \AA) y entonces un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X, el patrón de difracción resultante se puede interpretar para conocer de manera muy precisa, las posiciones internas de los átomos en el cristal [Cullity (1978)[A13].

Las características esenciales de un difractor de rayos-X se muestran en la Figura A.9, una muestra C en la forma de un plato plano es soportado sobre una mesa H, la cual puede ser rotada alrededor de un eje O perpendicular al plano del trazo. La fuente de rayos-X es S, el punto de línea focal sobre el objetivo T del tubo de rayos-X, S es también normal al plano del trazado y por lo tanto paralelo al eje del difractor O.

Los rayos-X divergen de esta fuente y se difractan por la muestra para formar un rayo difractado convergente, el cual conduce a un foco en la abertura F, antes de entrar al detector G, en este arreglo es necesario hacer pasar el haz de rayos-X a través de las aberturas especiales A y B que coliman los rayos incidente y difractado.

El monocromador o filtro sirve para eliminar la radiación $K\beta$ y la radiación de fondo originada por la muestra misma. La abertura que recibe F y el detector están sujetos en el soporte E el cual puede ser rotado alrededor del eje O y cuya posición angular 2θ puede ser leída sobre la escala graduada K.

Los soportes E y H son mecánicamente acoplados de tal manera que una rotación del detector a través de $2x$ grados es automáticamente acompañado por rotación de la muestra a través de x grados. En nuestro estudio, los patrones de difracción de las muestras previamente calcinadas se obtuvieron con el fin de investigar los cambios de fase en la Al_2O_3 utilizando un difractor Rigaku (Phillips X'pert) operado a 30 kV y 20 mA utilizando radiación $\text{CuK}\lambda$ ($\lambda=0.1541 \text{ nm}$) a una velocidad de $0.02^\circ/\text{min}$ entre 20° y 80° de 2θ con catalizadores analizados en polvo.

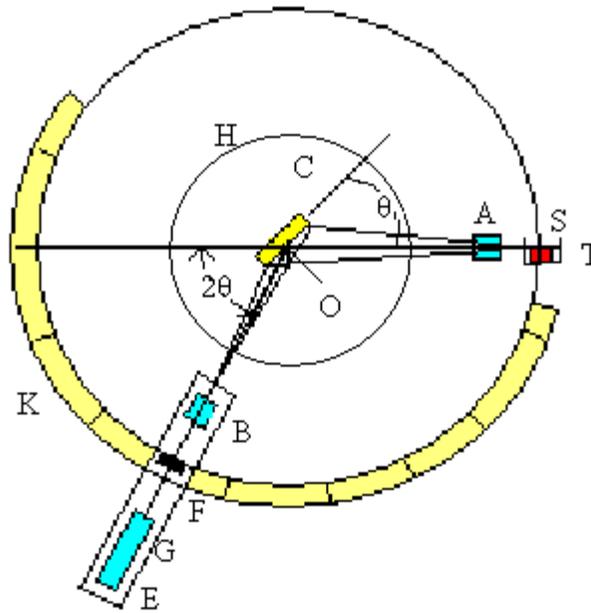


Figura A.9 Difractor de Rayos-X

A9.- Análisis Térmico Gravimétrico (TGA)

El cambio de peso de un catalizador recién preparado (o desactivado) en función de la temperatura y en función del tipo de gas que le rodea, nos proporciona información valiosa respecto de las reacciones que experimenta la fase sólida y del tipo de estructura que se obtiene finalmente.

El equipo de medición más común consiste en una microbalanza (Figura A.10) que es capaz de detectar cambios de peso de hasta 1×10^{-6} g y que trabaja bajo el principio de “peso nulo” que consiste en que en un extremo del brazo de la balanza se tiene una bandera de metal soldada que permite el paso de una porción de luz que proviene de una lámpara dentro de una abertura donde se encuentra una fotocelda.

Este equipo envía una corriente proporcional a la cantidad de luz que recibe, pero electrónicamente se genera una corriente que al pasar por una bobina, electromagnéticamente compensa la desviación provocada por algún peso y esta corriente es amplificada y enviada como señal de peso.

Figura A10. Electrobalaanza Cahn RG para la el análisis térmico gravimétrico

Nuestros análisis se realizaron en una electrobalaanza Cahn RG colocando una muestra de 100 mg y se le hizo pasar un flujo de N_2 o de aire de 50 ml/min, desde temperatura ambiente hasta $500^\circ C$ con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$.

A.10.-Microscopía Electrónica de barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)

El principio de operación del microscopio electrónico de transmisión consiste en que una fuente de electrones proveniente de un filamento de W (Figura A11), forma un haz electrónico para visualizar un objeto, en sustitución del haz de luz normal que se usa en un microscopio óptico.

El haz electrónico es necesario debido a que su longitud de onda es mucho menor a la longitud de onda de la luz visible. La muestra puede ser atravesada por el haz de electrones lo cual requiere una energía mayor [Holt, et al.(1974)[A14] [Goldstein (1975)[A16]

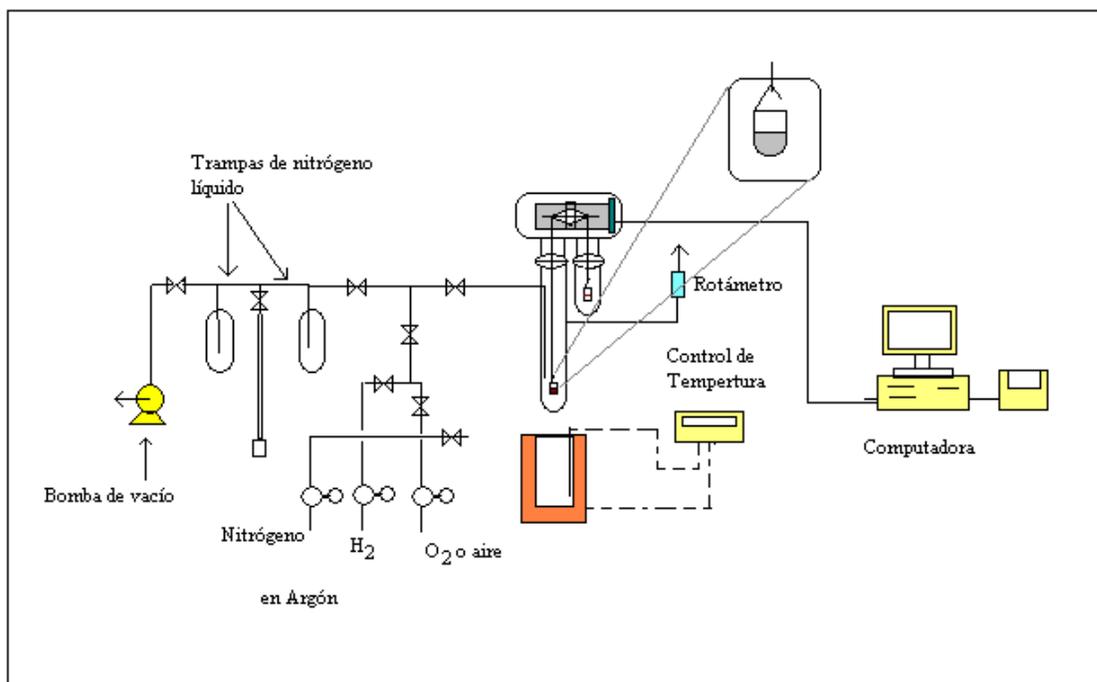


Figura A10 Electrobalanza Cahn RG para análisis térmico gravimétrico.

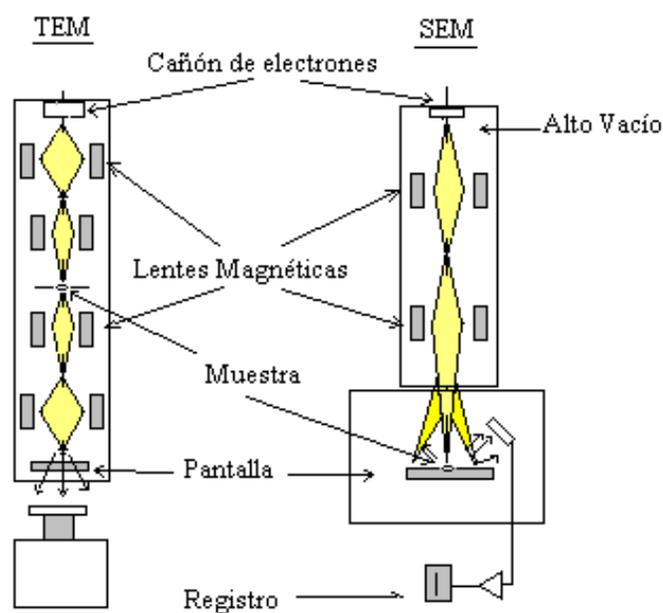


Figura A11. Configuraciones de microscopios electrónicos TEM y SEM

El microscopio electrónico está formado por un cañón de electrones, lentes magnéticas para enfocar el haz electrónico, sistema de alto vacío para evitar el choque de electrones con el aire y evitar una descarga electrónica, una pantalla fluorescente colocada detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada y un sistema de registro que muestra la imagen que producen los

electrones que suele ser una computadora. Estos componentes varían si se trata de TEM o de SEM como se muestran en la Figura A11 [Hirsch (1965)[A17][Spence (1981)[A18]

Para los análisis de SEM las muestras fueron tamizadas a malla 200 y fueron impregnadas con átomos de Au para mejorar la observación. Se utilizó un microscopio Jeol JSM-5910LV el cual se trabajó bajo alto vacío (1×10^{-6} torr).

A11.-Espectroscopia Raman (ER)

La espectroscopia Raman ha demostrado ser útil en el estudio de las superficies catalíticas y en el estado en el que se encuentran moléculas adsorbidas sobre los catalizadores y más recientemente es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarrojo [Stencel (1990)[A19].

El arreglo físico fundamental del espectrofotómetro Raman se muestra en la Figura A12 que está compuesto por una fuente de luz laser apropiada para este tipo de espectroscopia. En este aspecto es importante evitar que exista cualquier transición electrónica con el fin de evitar la absorción que provoque en la muestra un calentamiento, lo cual es un problema en catálisis. Preventivamente la emisión fuerte entre las líneas del láser es eliminada por un filtro. Debido a que la longitud de onda de las líneas del laser estan en la región visible, celdas de vidrio pueden emplearse.

Raman espectroscopia es menos influenciada por la emisión de muestras a temperaturas elevadas que el finfrarrojo ya que solo intensidades relativas de líneas tipo stokes y anti-stokes son afectadas cuando la muestra es calentada.

El monocromador se utiliza para discriminar la radiación perdida y la que proviene de la muestra. Es importante mencionar que debido a que la dispersión de Ryleigh, es más intensa que la dispersión Raman a la frecuencia de excitación.

El detector es un fotomultiplicador de alta ganancia, para amplificar una señal se usa la técnica de conteo de fotones frecuentemente.

El espectro Raman de las muestras calcinadas se registro en el intervalo de longitud de onda desde 100 a 1400 cm^{-1} usando un aparato Thermo Nicolet Raman (modelo Almega) equipado con una fuente laser Nd:YVO4DPSS. La línea de excitación del láser fue 532 nm y la potencia fue de 25 mW . La muestra se colocó en una celda de vidrio no fluorescente con 16 barridos (Figura A12). La información se llevo a un gráfico.

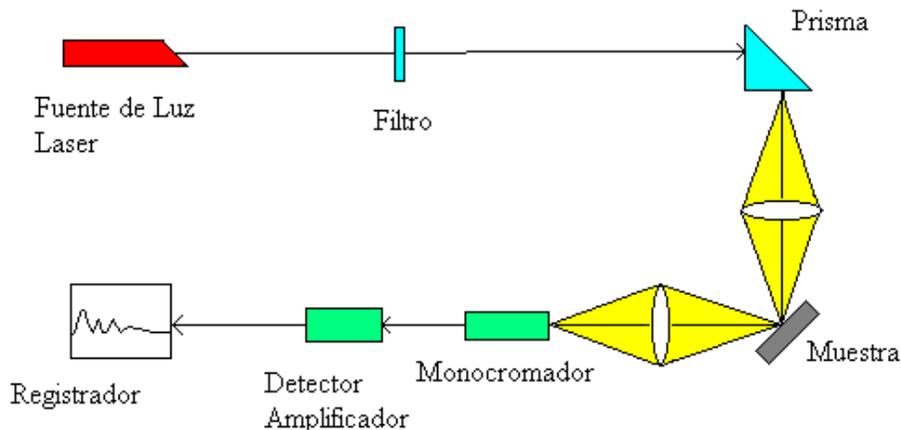


Figura A12. Configuración de espectroscopia Raman.

Bibliografía

- A1. Anderson, J.R. and Pratt, K.C., Introduction to Characterization and Testing of Catalysts". Academic Press, (1985)2
- A2.-Skoog, D., West D.N., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, Chapter 26, Atomic Spectroscopy, 611-636 (1992)
- A3.-Método 126 de la compañía Engelhard Minerals and Chemicals (1977).
- A4.-Robertson, S.D. McNicol, B.D. de Baas, J.H., Kolet, S.C. and Jenkins, J.W., J. Catal., 37,424, (1975).
- A5.- Spenadel, L. and Boudart, M., J. Phys. Chem., 64, 204 (1960).
- A6.-Dorling, T.A., Burlance, C.J. and Moss, R.L., J. Catal. 12, 207 (1968)
- A7.- Benson, J.E. and Boudart M., J. Catal. 4, 705 (1965).
- A8.- Benson, J.E., and Boudart M., J. Catalysis, 4 704 (1965)
- A9.-Delgass, W. N. Haller, G.L., Kellerman, R. and Lunsford, J.H. "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis" Ch.4, Academic Press, New York (1979)
- A10.-Stone, F.S., In "Surface Properties and Catalysis by Non-metals", (J.P. Bonnelle, B. Delmon and E. Derouane eds), Proceedings of NATO Advanced Study Institute D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1982)
- A11.-Parry, E.P., J. Catal. 2, (1963) 371
- A12.-Courtois, M. and Teichner, S.J., J. Catal., 1, 121, (1962).
- A13.-Cohen J.B. and Schwartz L.H., Diffraction from Materials, Acad. Press, New York (1977)
- A14.-Cullity, B.D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading (1978).
- A15.-Holt, D.B. Muir M.D. Grant, P.R. and Boswarva, I.M. "Quantitative Scanning electron Microscopy" Academia Press, London (1974).
- A16.-Goldstein, J.J. and Yakowitz H.Y. (eds) "Practical Scanning Microscopy" Plenum Press, New York (1975)
- A17.-Hirsch, P.B., Howie, A. Nicholson, R.B. Pashley, D.W. and Whelan M.J. "Electron Microscopy and Thin Crystals" Butterworths, London (1965).
- A18.-Spence, J.C. H. "Experimental High Resolution Electron Microscopy" Clarendon Press, Oxford (1981).
- A19.-J.M. Stencel, Raman Spectroscopy for Catalysis", Van Nostrand Reinhold, New York, p. 7 (1990).

APÉNDICE B

Condiciones de operación para reactor diferencial

B1.- Determinación experimental de operación de reactor diferencial

Es conocido que el tamaño de gránulo del catalizador afecta los fenómenos de difusión interna mientras que el flujo volumétrico afecta los fenómenos de difusión externa.[Rase H.[B1][Fogler (2001)[B2]. Con el fin de determinar la velocidad en régimen de reactor diferencial, se hicieron pruebas evaluando la conversión contra la relación W/F_{ao} con un catalizador de Pt/Al_2O_3 de tipo comercial (RG-432) molido y cernido a malla 100 para determinar el flujo apropiado en que la variación de la conversión ΔX en función de la variación de la relación $\Delta(W/F_{ao})$ se encontraran en una región lineal de acuerdo a la ecuación B.1.

$$- R_a = dX / d(W/F_{ao}) \quad (B.1)$$

Donde :

R_a = Rapidez de reacción (mol/s x g)

X = Conversión

W = Peso del catalizador (g)

F_{ao} = Flujo molar del n-heptano entrando al reactor (moles/s)

Las condiciones experimentales que se utilizaron fueron: temperatura del reactor 500°C, temperatura del saturador de 0°C, los tiempos de análisis fueron desde 20,40,60,80,100 y 120 min. tal como se puede observar en la Figura B1.

Si elegimos un punto intermedio de la zona lineal de las curvas de la Figura B1 podemos calcular su flujo volumétrico, siendo 1 ml/s para todas las curvas a diferentes tiempos de evaluación.

El comportamiento lineal a 1 ml/s se mantiene en prácticamente todas las curvas que representan el proceso de desactivación mismo del catalizador, nuestras evaluaciones se llevaron a cabo hasta 180 min.

B1.1.- Balance de Materia en el saturador

Con el fin de determinar la rapidez de reacción R_o se requiere la determinación de un balance de materia en el saturador de vidrio que se uso durante la experimentación, se requiere conocer las presiones de vapor de n-C₇ a diferentes temperaturas, se requiere conocer la presión parcial de H₂ y el peso del catalizador que se utilizó en las evaluaciones.

Si consideramos al saturador como un sistema que contiene n-heptano en forma líquida a cierta temperatura, éste tendrá una presión de vapor como compuesto puro dada por la ecuación de Antoine, que para este reactivo es:

$$\text{Log } P_{C7} = A - B / (C + T_s) \quad (\text{B.2})$$

Donde : P_{C7} = Presión de vapor de n-heptano a la temperatura T

T_s = Tempertura del saturador

A = Constante de Antoine, para n-heptano = 6.90027

B = Constante para n-heptano = 1266.871

C = Constante para n-heptano = 216.75

Balance molar en el saturador de la Figura B2.

$$F_T = F_H + F_{C7} \quad (\text{B.3})$$

$$P_T = P_H + P_{C7} \quad (\text{B.4})$$

Donde:

F_H = Flujo molar de H_2

F_{C7} = Flujo molar de n-heptano

P_H = Presión parcial de H_2

P_{C7} = Presión parcial de n-heptano

P_T = Presión total dentro del saturador.

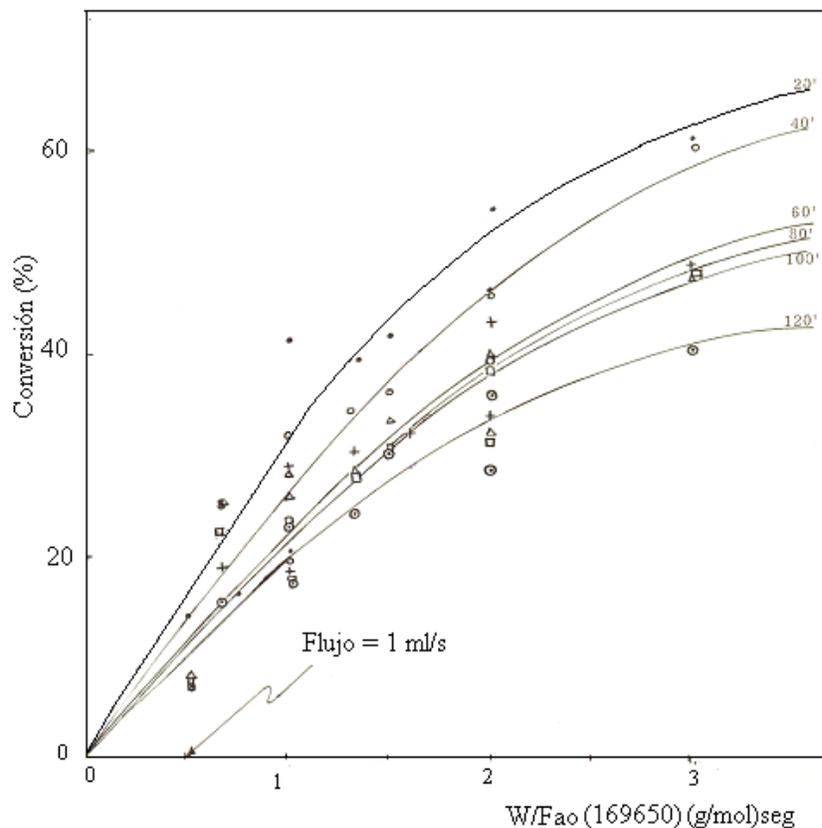


Figura B1 Variación de la conversión X contra la relación W/F_{a0} para diferentes tiempos de análisis manteniendo el sistema de reactor de lecho fijo en continuo.

Si la temperatura del saturador es lo suficientemente baja, podemos considerar que la presión parcial del H_2 (P_H) es mucho mayor que la presión parcial del n-heptano (P_{C7}) y si esto es así entonces:

$$F_H \approx (F_H + F_{C7}) \quad (B.5)$$

$$P_{C7} = P_T (Y_{C7}) \quad (B.6)$$

Donde : Y_{C7} = Fracción molar de n-heptano es $\approx F_{C7} / F_H$

$$Y_{C7} = (P_{C7}) / P_T \approx (P_{C7}) / P_H \quad (B.7)$$

Entonces:

$$P_{C7} = (P_H + P_{C7}) (F_{C7} / F_H) \approx (P_H) (F_{C7} / F_H) \quad (B.8)$$

$$F_{C7} = [P_{C7} (F_H) / (P_H)] \quad (B.9)$$

$$\text{Como } (F_H) = Q P_H / RT \quad (B.10)$$

Donde Q = flujo volumétrico.

Entonces:

$$F_{C7} = [P_{C7} (Q P_H / RT) / (P_H)] = [P_{C7} (Q / RT)] \quad (B.11)$$

$$F_{C7} = [P_{C7} (Q / RT)] \quad (B.12)$$

$$R_o = (F_{C7})(X) (W) \quad (B.13)$$

Bajo nuestras condiciones experimentales tendremos que a 0°C en el saturador la P_{C7} es pequeña comparada con la presión parcial de H_2 , esto es $P_H / P_{C7} = (590 - 11.3) / 11.3 = 51.2$:

W = peso del catalizador = 50 mg

Q = 1 ml/s

$P_{C7} = 11.366$ Torr

T = $T_s = 273$ K

$$R_o = 6.677 \times 10^{-7} (X / W) [\text{mol/s} \times \text{g}] \quad (B.14)$$

La conversión X deberá ingresarse como fracción y el peso del catalizador W en gramos.

B2.- Verificación experimental de flujo de benceno a la salida del saturador en flujo de H_2

Por medio de la determinación experimental del peso de benceno usando una balanza analítica, una trampa con carbón activado de vidrio y una manguera se determinó que el saturador entregara un flujo constante de benceno en corriente de H_2 .

En la Figura B3 se muestran estos resultados para cuando el saturador operó a temperatura constante usando un saturador de vidrio a 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) equivalente a una presión de vapor de 71.65 Torr de benceno.

El gas de arrastre fue H_2 y la presión global en el sistema fue de 590 Torr. El análisis de benceno se realizaron en un cromatógrafo de gases (Varian CP-3380) equipado con un detector de ionización de flama, una columna capilar VF-1 de 15 m y un software cromatográfico (Varian).

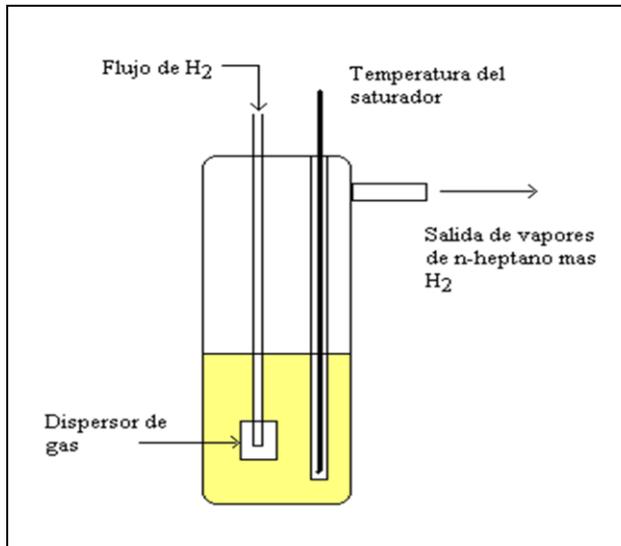


Figura B2 Descripción de la configuración del saturador de vidrio

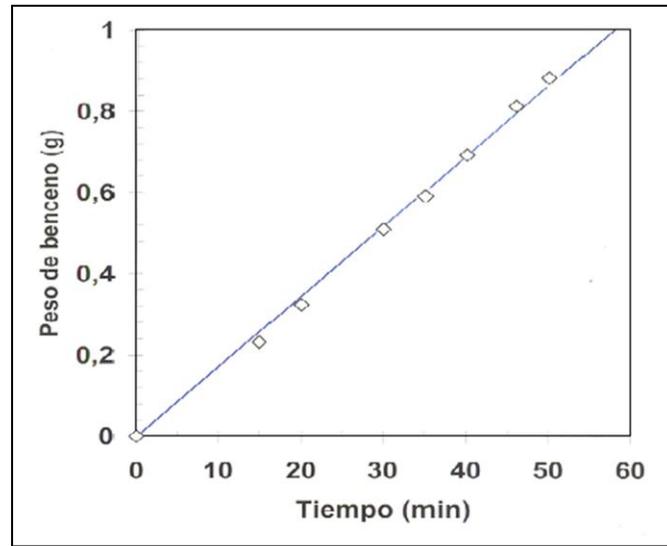


Figura B3 Peso de benceno a la salida del saturador contra el tiempo.

Bibliografía.

- B1.- Rase H.F. Chemical Reactor Design for Process Plants, Vol. 1, John Wiley & Sons. (1977) 215-222
- B2.- Fogler, H.S., Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, 3ª. Ed. Pearson Education (2001)

APÉNDICE C

Isotermas de adsorción y distribución de diámetro de poro de las muestras coprecipitadas de $WO_x-Al_2O_3$

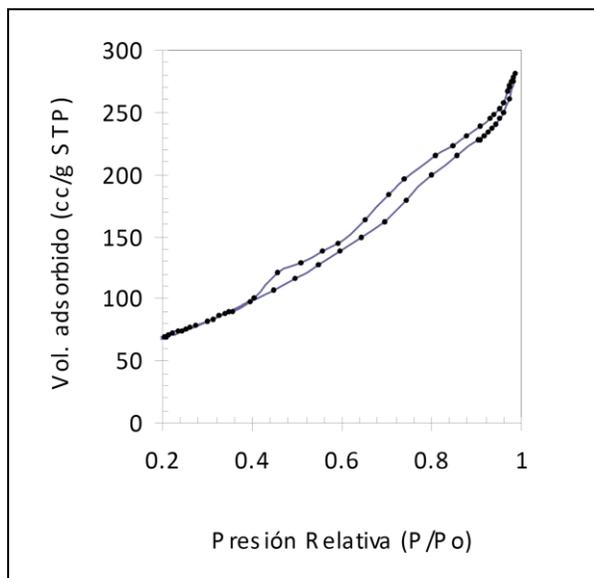


Figura C1. Isoterma adsorción-desorción de Al_2O_3 calcinada a $500^\circ C$

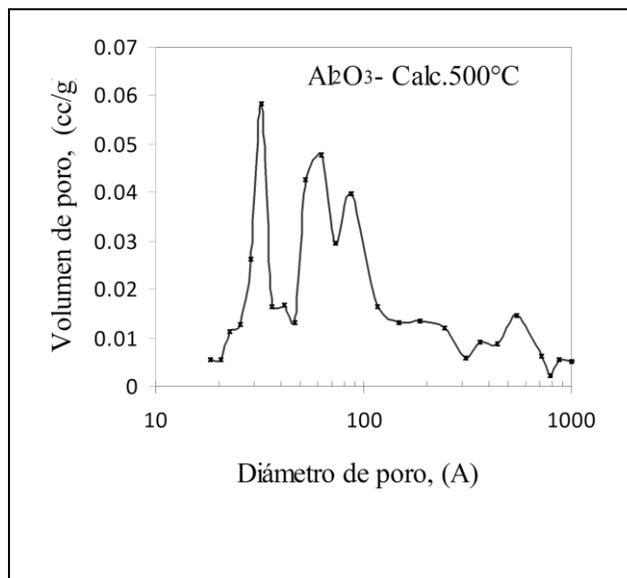


Figura C2. Distribución de tamaño de poro de Al_2O_3 calcinada a $500^\circ C$

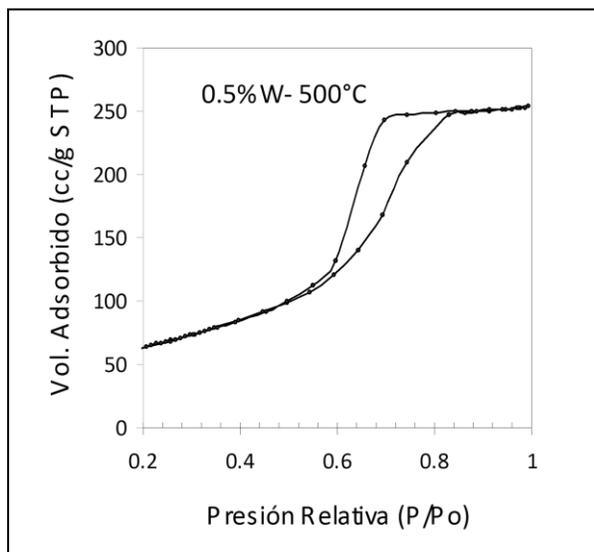


Figura C3. Isoterma adsorción-desorción de $0.5\% W/Al_2O_3$ calcinada a $500^\circ C$

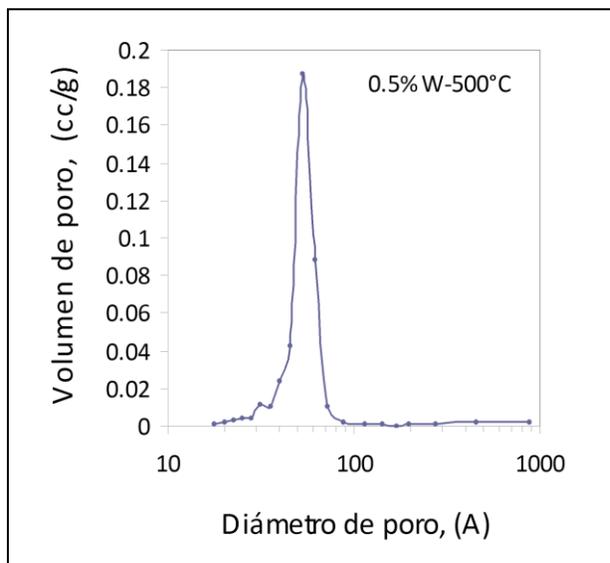


Figura C4. Distribución de tamaño de poro de $0.5\% W/Al_2O_3$ calcinada a $500^\circ C$

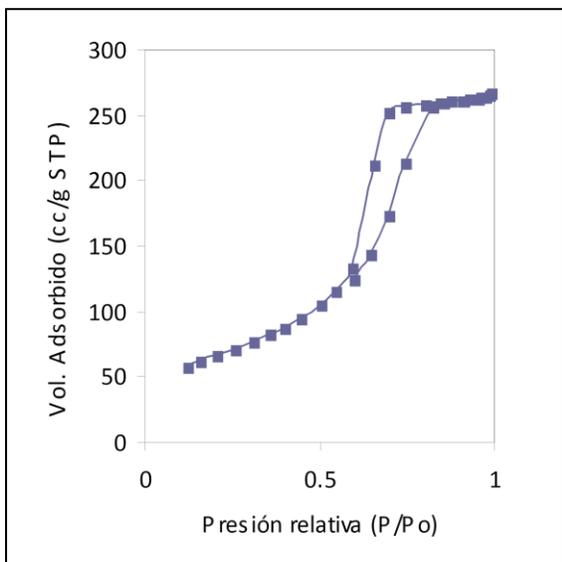


Figura C5. Isotherma adsorción-desorción de 4%W/ Al₂O₃ calcinada a 500°C

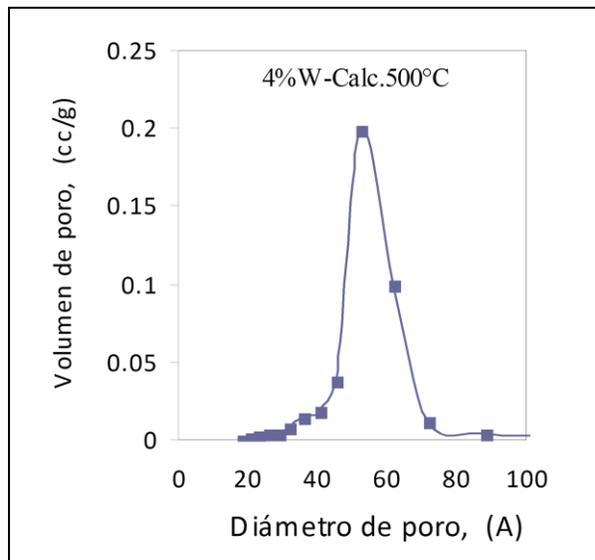


Figura C6. Distribución de tamaño de poro de 4%W/Al₂O₃ calcinada a 500°C

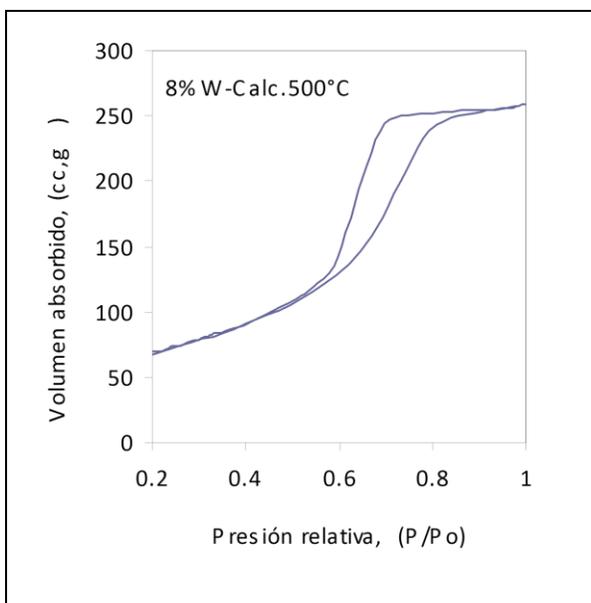


Figura C7. Isotherma adsorción-desorción de 8 %W/Al₂O₃ calcinada a 500°C

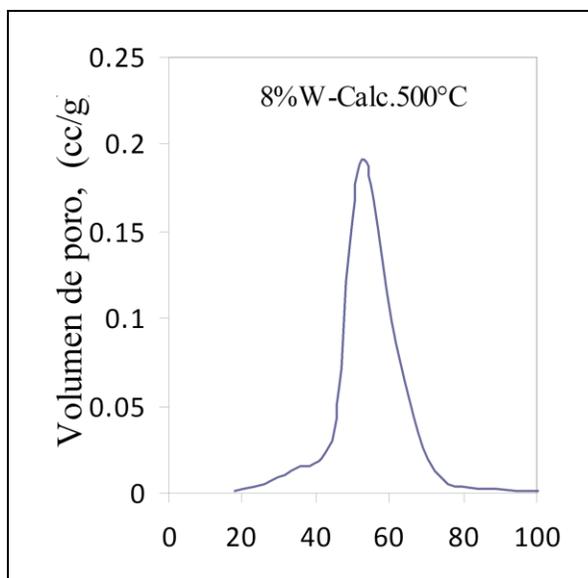


Figura C8. Distribución de tamaño de poro de 8%W/Al₂O₃ calcinada a 500°C

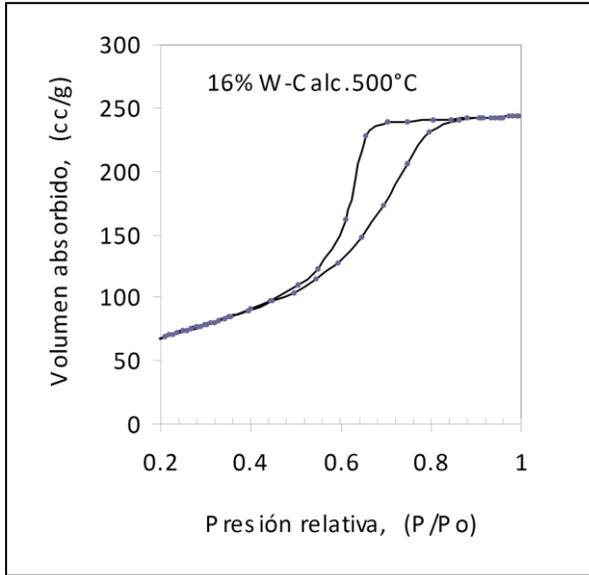


Figura C9. Isotherma adsorción-desorción de 16%W/ Al₂O₃ calcinada a 500°C

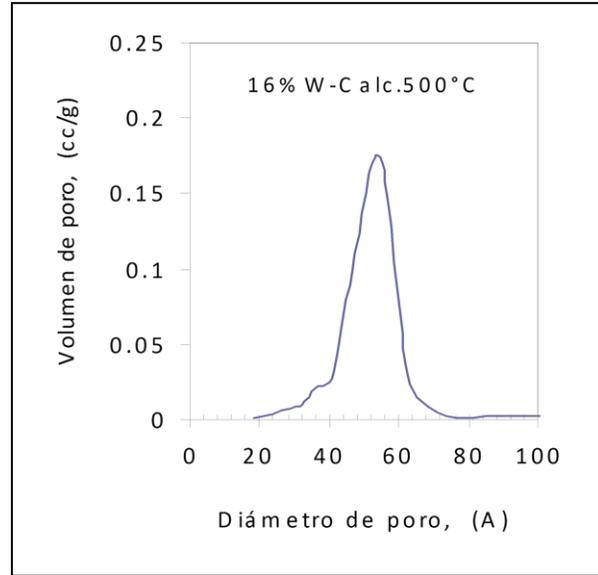


Figura C10. Distribución de diámetro de poro de 16 %W/Al₂O₃ calcinada a 500°C

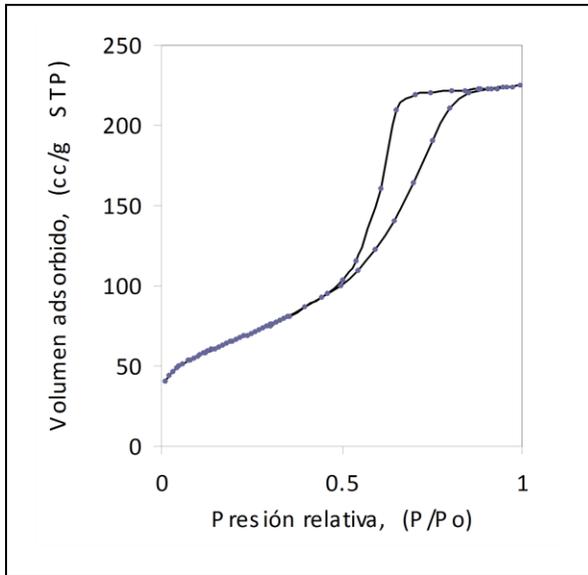


Figura C11. Isotherma adsorción-desorción de 22 %W en alumina calcinada a 500°C

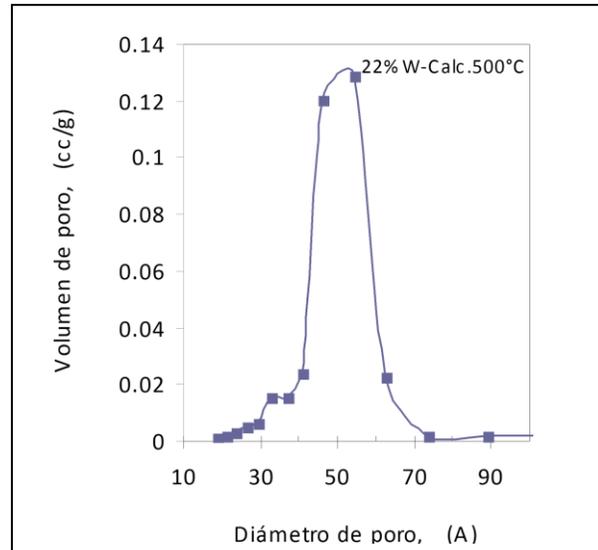


Figura C12. Distribución de tamaño de poro de 22%la alumina calcinada a 500°C

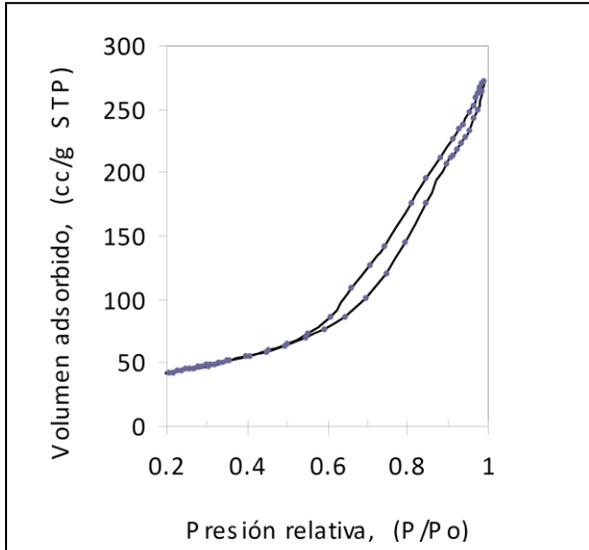


Figura C13. Isotherma adsorción-desorción de Al_2O_3 calcinada a 650°C

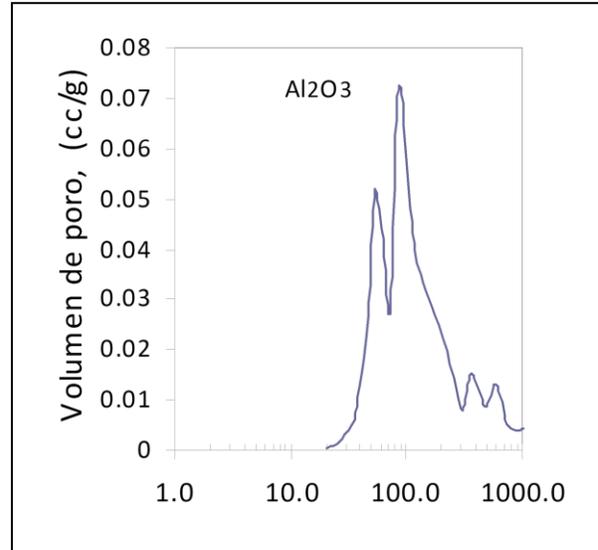


Figura C14. Distribución de diámetro de poro de Al_2O_3 calcinada a 650°C

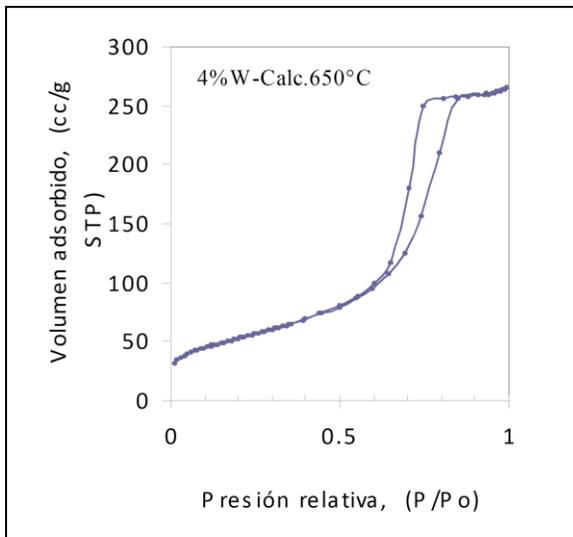


Figura C15. Isotherma adsorción-desorción de 4%W en alumina calcinada a 650°C

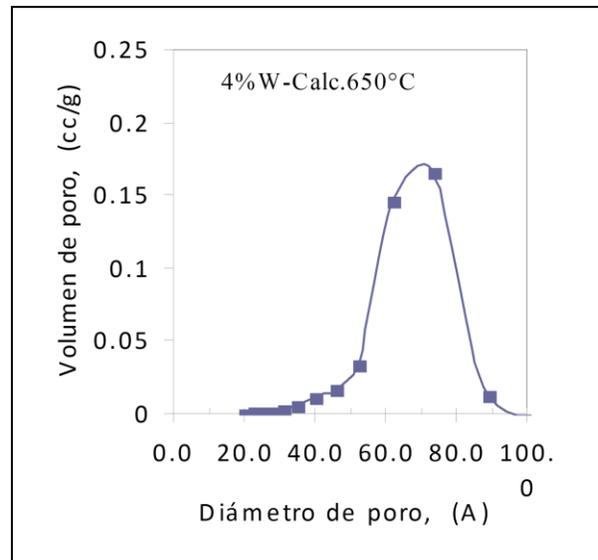


Figura C16. Distribución de tamaño de poro de 4 % la alumina calcinada a 650°C

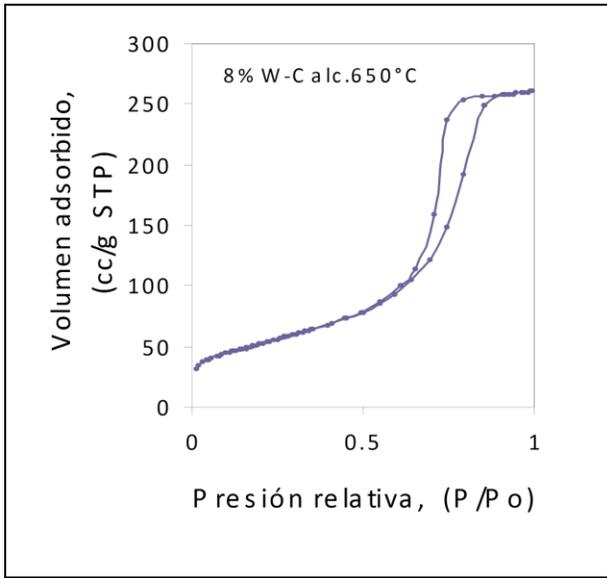


Figura C17. Isotherma adsorción-desorción de 8 %W/ Al₂O₃ calcinada a 650°C

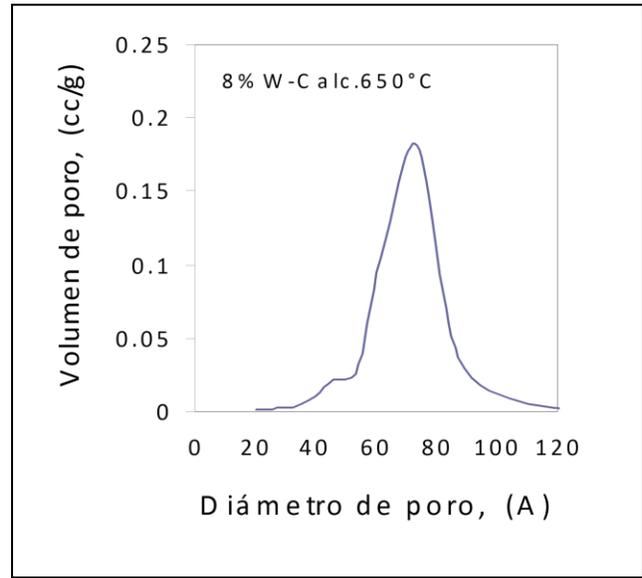


Figura C18. Distribución de tamaño de poro de 8 %W/Al₂O₃ calcinada a 650°C

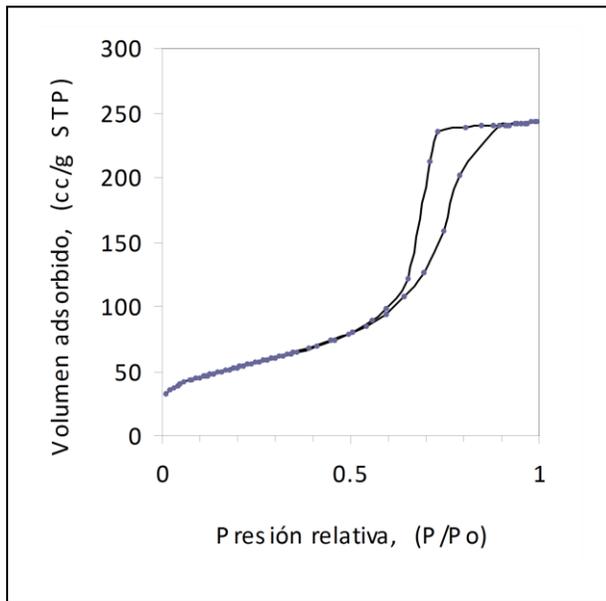


Figura C19. Isotherma adsorción-desorción de 16 %W/Al₂O₃ calcinada a 650°C

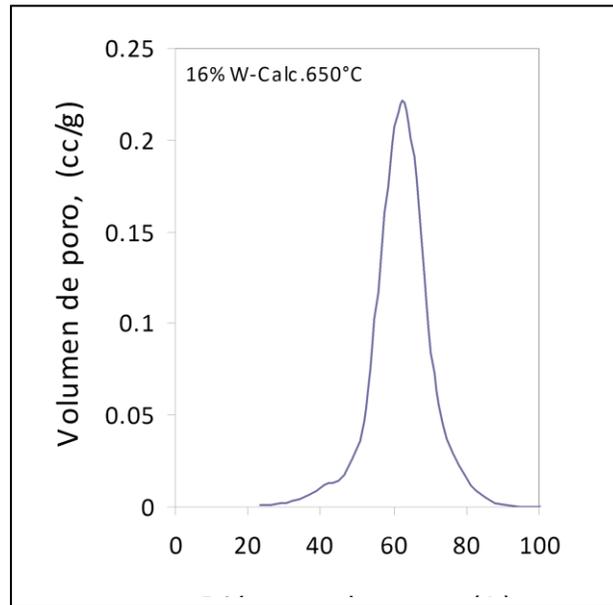


Figura C20. Distribución de tamaño de poro de 16%W/Al₂O₃ calcinada a 650°C

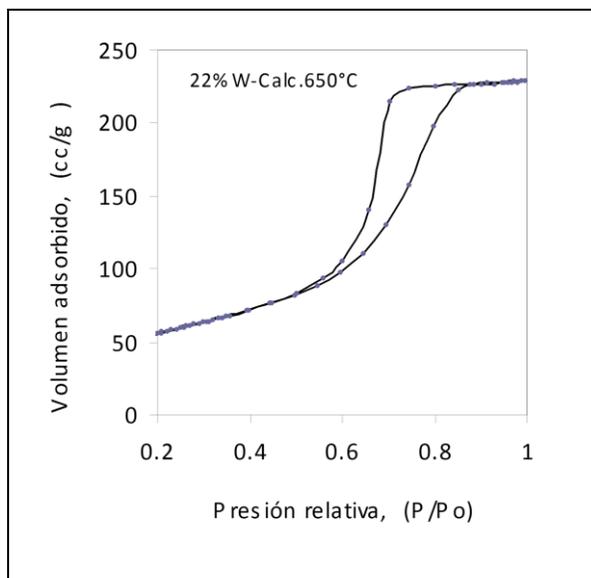


Figura C21. Isotherma adsorción-desorción de 22 % W/ Al_2O_3 calcinada a 650°C

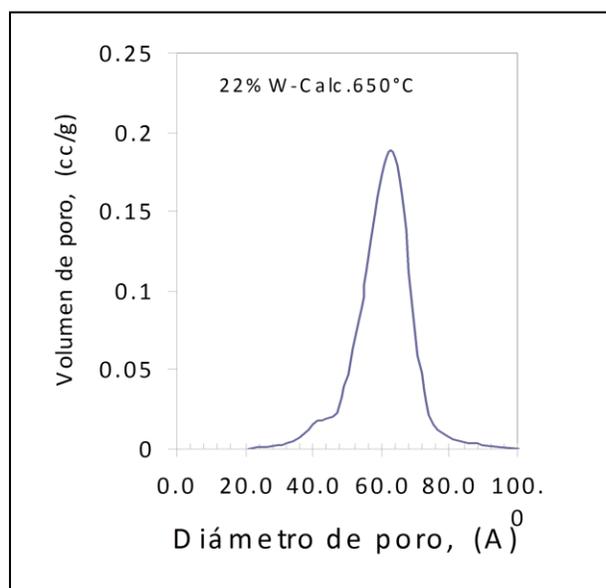


Figura C22. Isotherma adsorción-desorción de 22 % W/ Al_2O_3 calcinada a 650°C

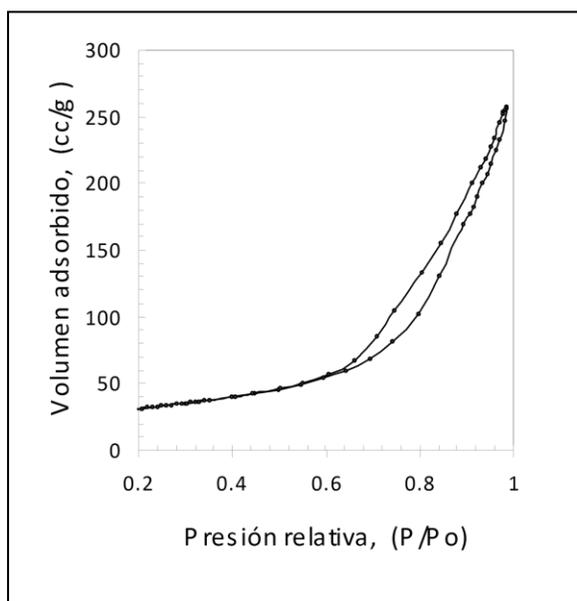


Figura C23. Isotherma adsorción-desorción de Al_2O_3 calcinada a 800°C

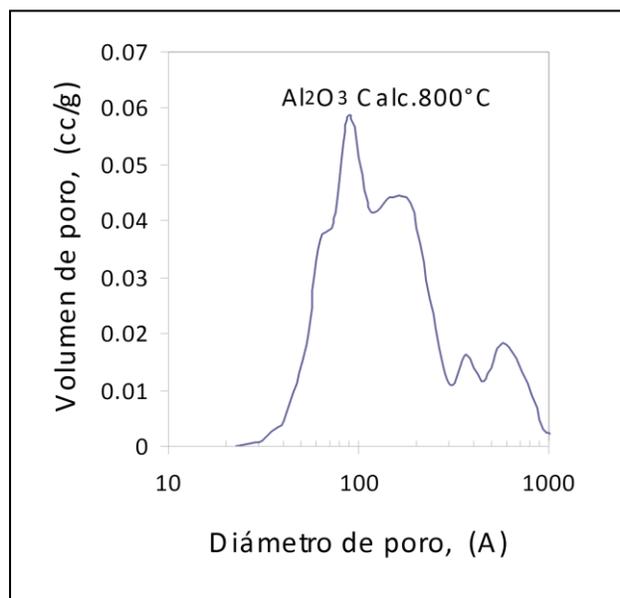


Figura C24. Isotherma adsorción-desorción de Al_2O_3 calcinada a 800°C

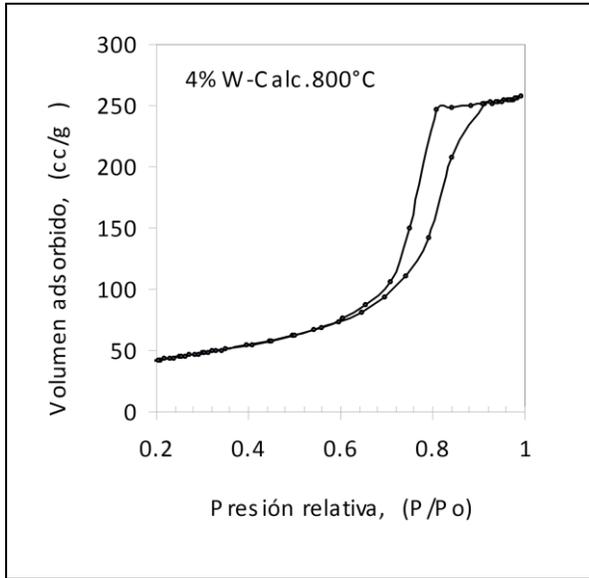


Figura C25. Isotherma adsorción-desorción de 4% W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

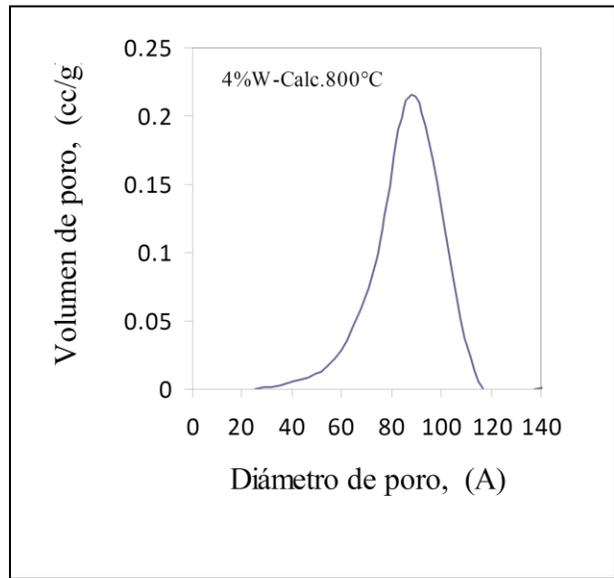


Figura C26. Isotherma adsorción-desorción de 4% W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

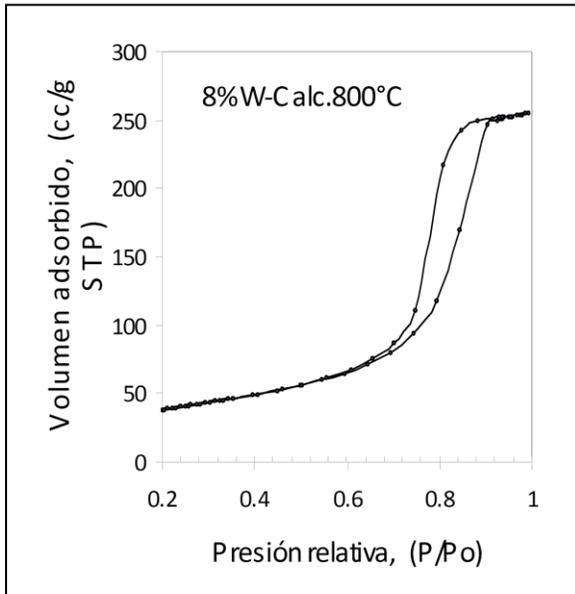


Figura C27. Isotherma adsorción-desorción de 8% W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

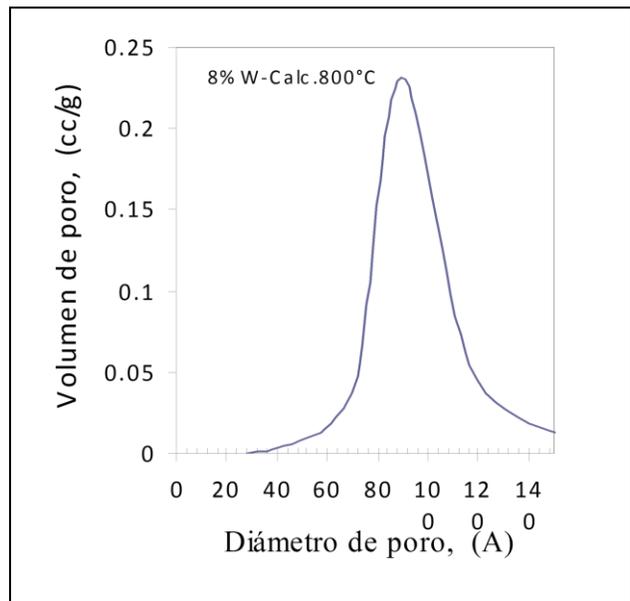


Figura C28. Isotherma adsorción-desorción de 8 % W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

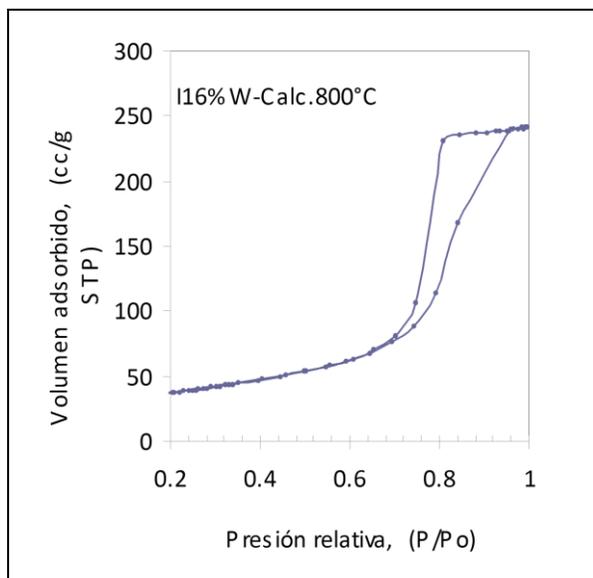


Figura C29. Isotherma adsorción-desorción de 16%W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

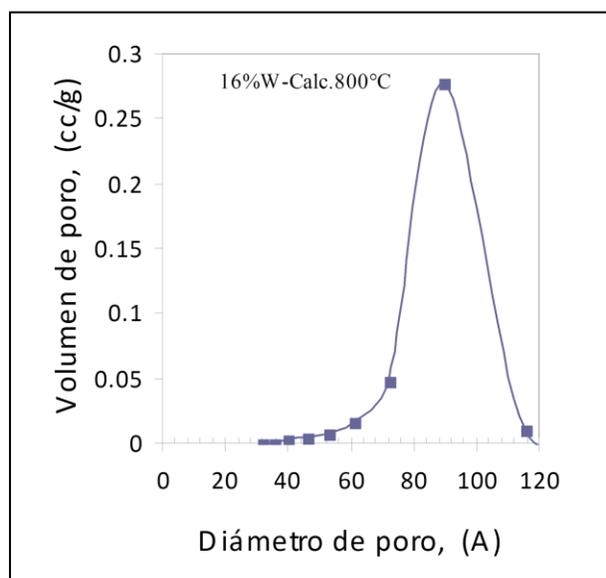


Figura C30. Isotherma adsorción-desorción de 16 %W/Al₂O₃ calcinada a 800°C

APÉNDICE D

Efecto de la calcinación y reducción sobre el contenido de cloruros en el catalizador de Pt/Al₂O₃

D1.- Efecto de los tratamientos de secado, calcinación y reducción en la concentración de cloro retenido en γ -Al₂O₃

Con el objeto de conocer el efecto que tienen los tratamientos térmicos de secado, calcinación y reducción en H₂ sobre la concentración de cloro que queda en el catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃, se impregnó γ -Al₂O₃ con varias soluciones de HCl, (considerando la concentración de cloro que aporta el H₂PtCl₆) se analizó el contenido de cloruros con el método de Volhard ya mencionado en la sección experimental y los resultados se muestran en la Figura D1.

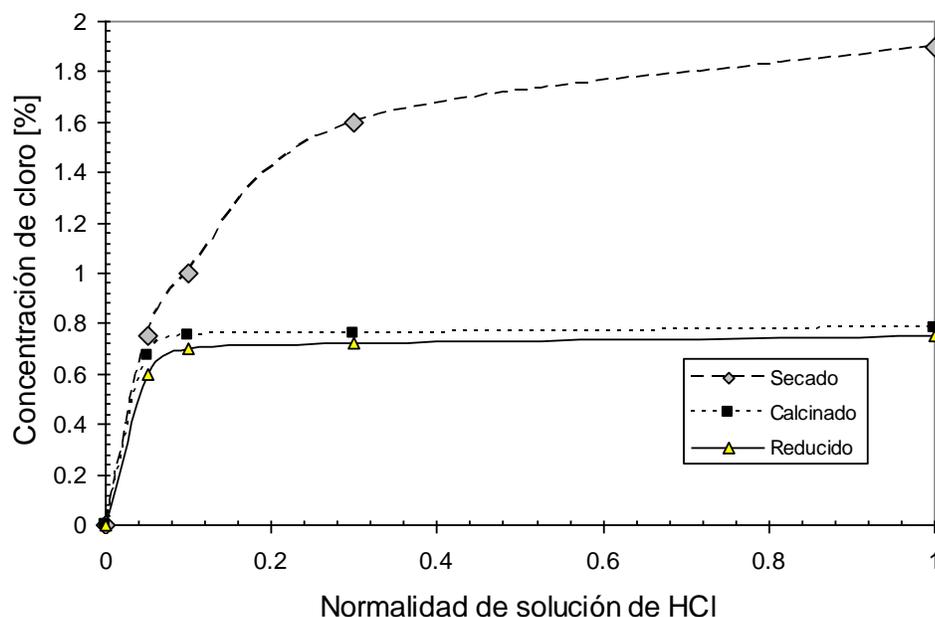


Figura D1 Efecto de la concentración de soluciones de HCl impregnadas en γ -Al₂O₃ sobre el cloro que queda después de los tratamientos de secado (a 110°C), calcinación y reducción (a 500°C).

Se encontró que se requieren soluciones precursoras de 0.1 N de HCl para saturar de cloro la superficie de la γ -Al₂O₃ después de los tratamientos de calcinación y de reducción Figura C1. La concentración al final de estos tratamientos fue cercana a 0.7% de cloro.

Los contenidos de cloro que se reportan en la literatura varían dependiendo sobre todo de la temperatura del último tratamiento (lo que determina el grado de hidroxilación), de la alumina y del compuesto usado en la cloración. [D1-D3]].

Se han usado desde vapores de HCl anhidro, tetracloruro de carbono (CCl₄) y cloruro de tionilo (SOCl₂). Se ha encontrado que la adición de cloro con CCl₄ modifica las bandas infrarrojo de los grupos hidroxilos de la γ -Al₂O₃ [Peri 137] y con esto también la acidez superficial.

En nuestro caso esto lo confirmamos estudiando la termodesorción de NH₃ de un catalizador de Pt/Al₂O₃ (Figura D2) y también relacionamos la acidez con el contenido de cloro al final de cada tratamiento y obtuvimos los resultados mostrados en la Tabla D1.

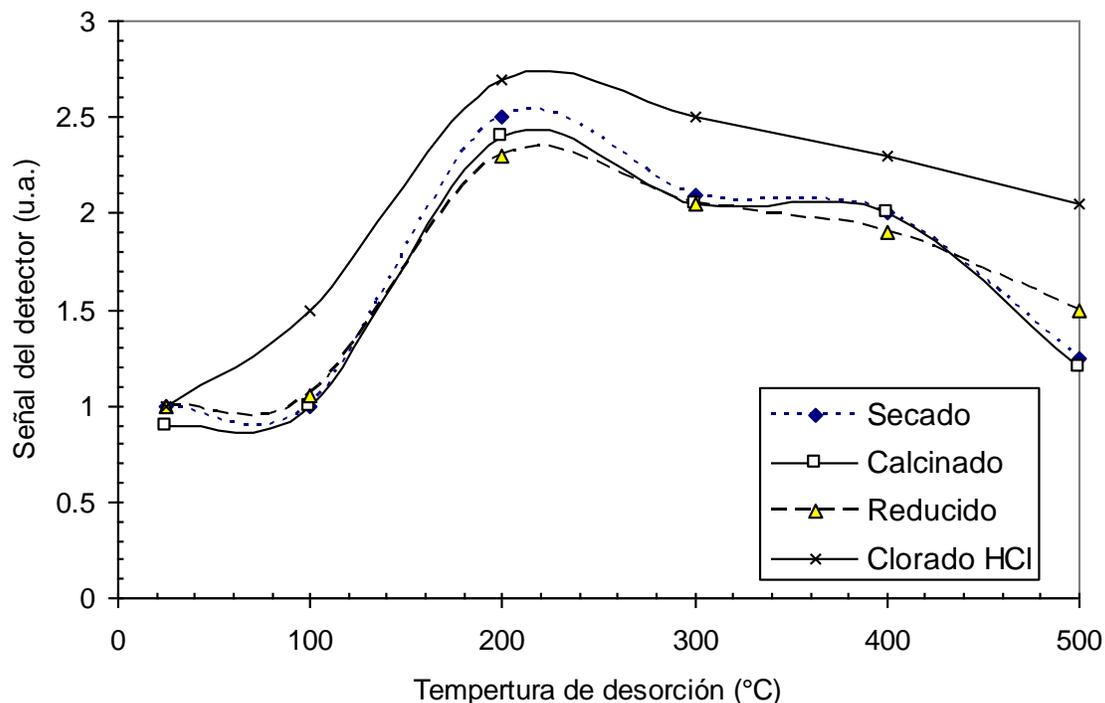


Figura D2 Termodesorción de NH₃ del catalizador de 0.37%Pt/Al₂O₃ bajo los siguientes tratamientos: (a) Secado por 18 h a 110°C, (b) calcinado en flujo de aire a 500°C 18 h, (c) reducido en flujo de H₂ a 500°C por 2 h y (d) clorado en flujo de HCl a 450°C por 3 h y luego reducido en flujo de H₂ a 450°C por 2 h.

Tabla D1 Efecto de los tratamientos térmicos en un catalizador de 0.37%Pt/Al₂O₃ respecto del contenido de cloro (Ver Figura D1).

Tratamiento	Banda (°C) (máximo)	Acidez (mg-eq.NH ₃ /g)	%Cl
Secado a 110°C	203	0.475	0.66
Calcinado a 500°C	400	0.651	0.37
		0.485	
		Total: 1.400	
Reducido a 500°C	200	0.378	0.26
		0.565	
		Total: 0.943	
Clorado y reducido a 450°C	200	1.76	1.08

APÉNDICE E

Intercambio de H_2PtCl_6 y $(\text{NH}_4)_{12} \text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en Al_2O_3

E1.- Intercambio de H_2PtCl_6 en Al_2O_3

El intercambio del H_2PtCl_6 en Al_2O_3 se ha llevado a cabo registrando los cambios en el pH y se ha observado [Mang, 1993][E1] cierta cantidad de Al disuelto a cada pH. La tendencia del intercambio del Pt contra el pH pasa por un máximo y se ha construido un modelo que se le ha llamado “modelo de triple capa” de Mang [Mang, 1993][E1] que ha tenido cierta aceptación.

Por otra parte, ya se tienen estudios más recientes y más avanzados sobre los complejos de Pt intercambiados que estudian el mecanismo de intercambio químico a partir de una caracterización a nivel molecular de los complejos de coordinación del Pt por medio de EXAFS (Extended X-ray absorption for fine structure) y $^{195}\text{PtNMR}$ (Nuclear magnetic resonance spectroscopy) [Shelimov, 1999][E2]; [Shelimov, (1999)][E3], [Shelimov, 2000][E4].

Estos estudios han sido aplicados a la química de coordinación de los complejos de Pt intercambiados. Basándonos en estos estudios algunos autores han sugerido que ocurre en gran parte, un mecanismo electrostático pero también con algunos complejos “específicamente adsorbidos” y otros complejos “injertados” (grafted complexes) [Shelimov, 2000][E4].

Una representación molecular de los complejos de Pt intercambiados específicamente se muestra en la Figura E1. En esta representación los grupos hidroxilos protonados en la superficie de la alumina han sustituido una o dos moléculas de agua en la cubierta o capa de hidratación rodeando el complejo de Pt. Esta interacción de enlace de hidrógeno (y de esta forma “específica”) fue inferida a partir de pequeños cambios en la señal de resonancia magnética nuclear (NMR).

En soluciones más básicas de pH, la señal de NMR para las especies penta- y tetracloruro desaparecen completamente, las cuales se toman como una señal de una reacción “injertada” en la cual los ligandos cloruro dentro del complejo de Pt son sustituidos por grupos OH a partir de la superficie de la Al_2O_3 (Figura E1) o grupos OH en la superficie de la alumina que son sustituidos por ligandos Cl a partir del complejo de Pt.

Esto significó una explicación alternativa para la desaparición de la señal de NMR en solución. De todos los posibles modelos de adsorción, el modelo de adsorción físico revisado (RPA model) parece captar más completa y simplemente el fenómeno fundamental que ocurre durante la impregnación del catalizador en polvo.

El fenómeno clave parece ser la carga eléctrica de la superficie del óxido, la influencia del pH de la solución por transferencia protónica a la superficie y la adsorción electrostática, estos dos fenómenos parecen ser independientes, acompañados por el pH del líquido en solución.

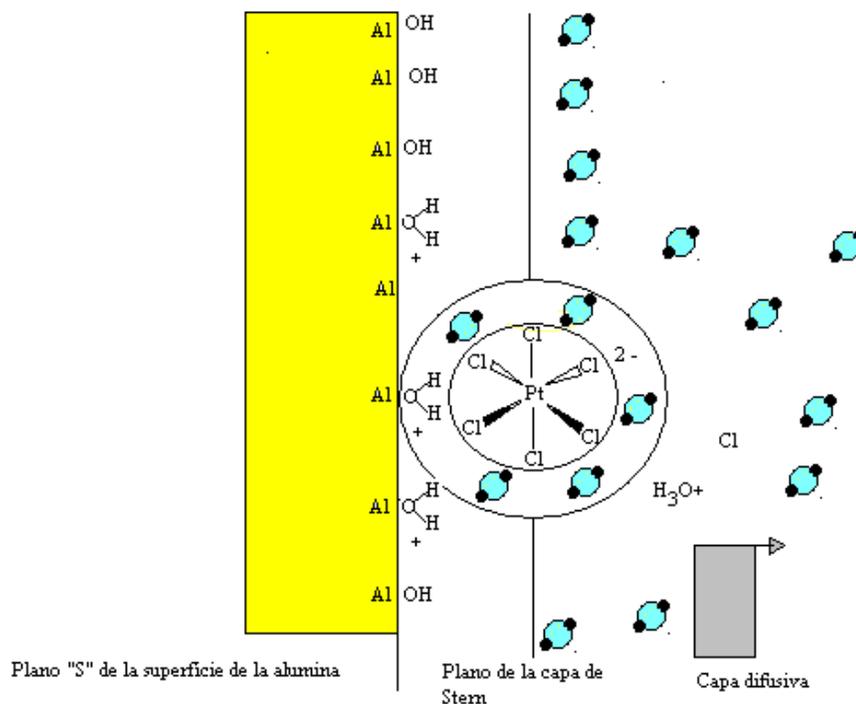
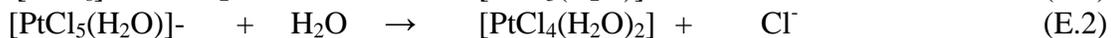
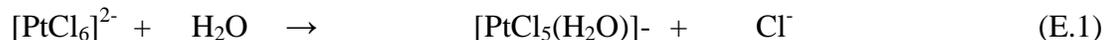


Figura E1. Representación molecular del complejo de Pt adsorbido Shelimov, 2000[E4]

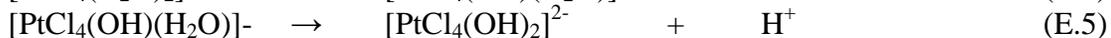
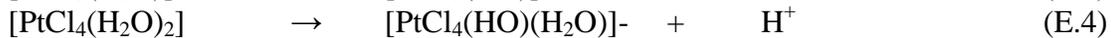
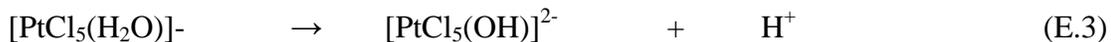
La disolución del Al y la adsorción del Pt también parecen ser fenómenos independientes, débilmente acoplados por el pH de la solución y la fuerza iónica. Recientes avances en la caracterización molecular de complejos disueltos y de Pt adsorbido conducen a refinar más el mecanismo de adsorción del H_2PtCl_6 sobre la Al_2O_3 .

E2.- Especiación del H_2PtCl_6 en solución

Necesariamente cuando tratamos de explicar el fenómeno de adsorción o intercambio del H_2PtCl_6 en Al_2O_3 requerimos de la revisión sobre la especiación del H_2PtCl_6 en solución acuosa. En la literatura se ha mencionado que Sillen y Martell dan el más completo y más citado conjunto de constantes de equilibrio [Sillen y Martell, 1971] [E5]. Su trayectoria de especiación supone que hasta dos cloruros se pueden intercambiar sucesivamente por ligandos de agua:



y en un pH básico los complejos cloroacuosos se comportan como ácidos débiles y se desprotonan de la siguiente manera:



La disociación del H_2PtCl_6 se presupone completa y hasta 2 ligandos Cl^- pueden ser intercambiados. Las especies de Pt estimadas en diferentes valores de pH de acuerdo a los datos de Sillen y Martell se muestran en la Figura E2.

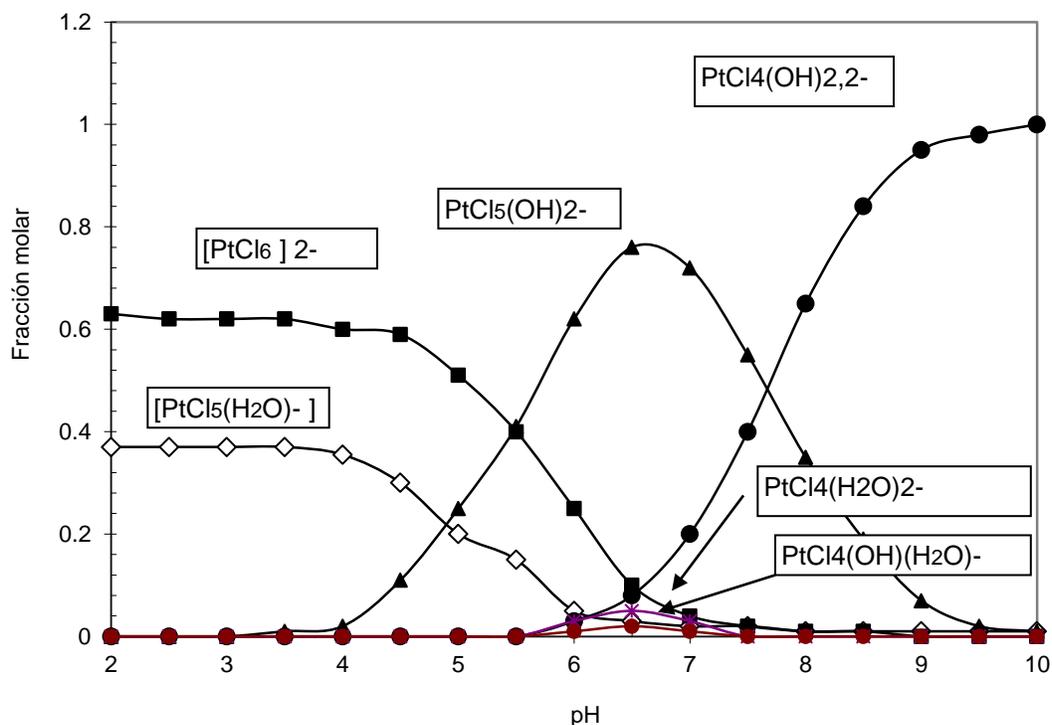


Figura E2. Especiación del H_2PtCl_6 de acuerdo al mecanismo y constantes de formación reportados por Sillen y Martell [E5]

Ya que las constantes de equilibrio se determinaron a bajos valores de pH y altas concentraciones de Pt, es probable que solo puedan predecir las especies de Pt en la región de soluciones acuosas donde el pH sea ácido-neutro. Estos autores reconocen que a mayor pH se tendrá mayor hidrólisis [Sillen, L.G., Martell][E5] conduciendo al $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ en solución fuertemente básica.

A pH menores de alrededor de 2 no hay hidrólisis y en soluciones débilmente ácidas un ión cloro es intercambiado por agua. Con el modelo de Sillen y Martell, se predice que hasta dos Cl^- ligandos pueden ser hidrolizados y en solución básica los Cl ligandos son intercambiados por el ión hidróxido.

La especiación en fase líquida conteniendo los complejos de Pt a partir del H_2PtCl_6 ha sido recientemente caracterizada usando ^{195}Pt -NMR y EXAFS [Shelimov, 1999][E2]; [Shelimov 1999][E3]; [Shelimov, 2000][E4] que son espectroscopías sensibles no disponibles previamente.

Los resultados del ^{195}Pt NMR sobre la especiación en fase líquida de las soluciones de H_2PtCl_6 concentradas obtenidos por Lambert y colaboradores [Carrier, 2000][E6] se presentan en la Figura E3 y se parecen en la línea con el esquema de Sillen y Martell.

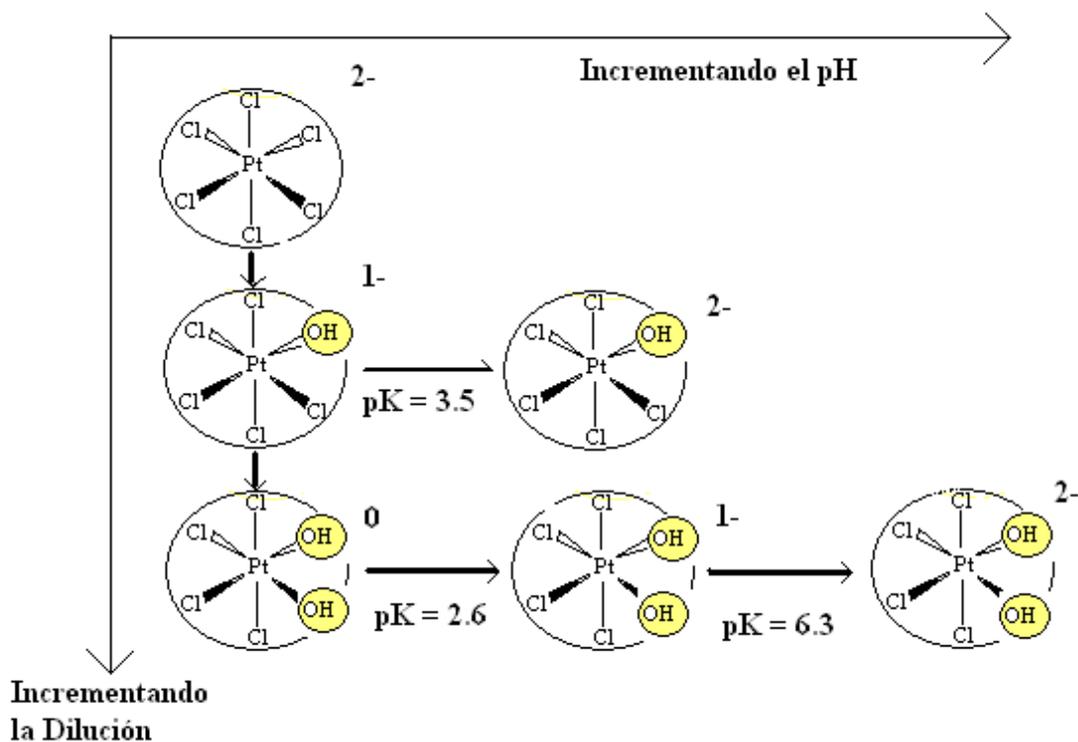


Figura E3 Especiación de soluciones concentradas de H_2PtCl_6 reportadas por el grupo de Lambert [Carrier, 2000][E6].

D3.- Estudios experimentales del H_2PtCl_6 adsorbido en la Al_2O_3 .

Reciente atención ha sido puesta a la caracterización a nivel molecular de los complejos de H_2PtCl_6 adsorbidos en la Al_2O_3 , usando dos de las técnicas más poderosas como son EXAFS y RMN de ^{195}Pt [Shelimov, 1999[E3]; Shelimov, 2000 [E4], Spiker, 2003 [E7] y el resultado de estos estudios se ha representado en el esquema de la Figura E4.

El análisis de EXAFS con una fuente de fotones tiene la ventaja de una alta sensibilidad, permitiendo acceso a soluciones diluidas, pero es incapaz de distinguir entre OH y H_2O ligandos. La RMN puede hacer esta distinción pero tiene una sensibilidad mucho menor, lo cual limita el rango de dilución y limita el tiempo de adquisición de datos comparado al EXAFS.

En el estudio de Lambert, pequeños cambios en la señal de RMN de ^{195}Pt del $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ adsorbido con respecto a las especies disueltas fueron interpretadas como una perturbación de la hidratación de la capa del complejo adsorbido [Shelimov, 2000][E4].

Las interacciones representadas en la Figura E1 han sido propuestas considerando que estas interacciones pueden ser parcialmente electrostática y parcialmente “adsorción específica” perteneciendo a un enlace de hidrógeno entre un protón a partir de un grupo hidroxilo superficial protonado y un cloro ligando a partir del complejo.

Análisis de NMR también ha revelado una conversión de $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ a $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ durante el envejecimiento de una muestra impregnada con un pH inicial de 1.15 y que la señal integrada del hexa-, penta-, y tetracloro especies disminuyó grandemente con el tiempo a un pH inicial de 2.8 [Shelimov, 1999 [E3].

La pérdida de la señal de NMR fue tomada como evidencia de una reacción de injerto (grafting) ilustrada en la Figura E4, en la cual los ligandos hidróxidos a partir del soporte se

intercambian con los cloruros. El análisis de EXAFS de esta última muestra después del secado reveló una coordinación de cloruro de únicamente 3.

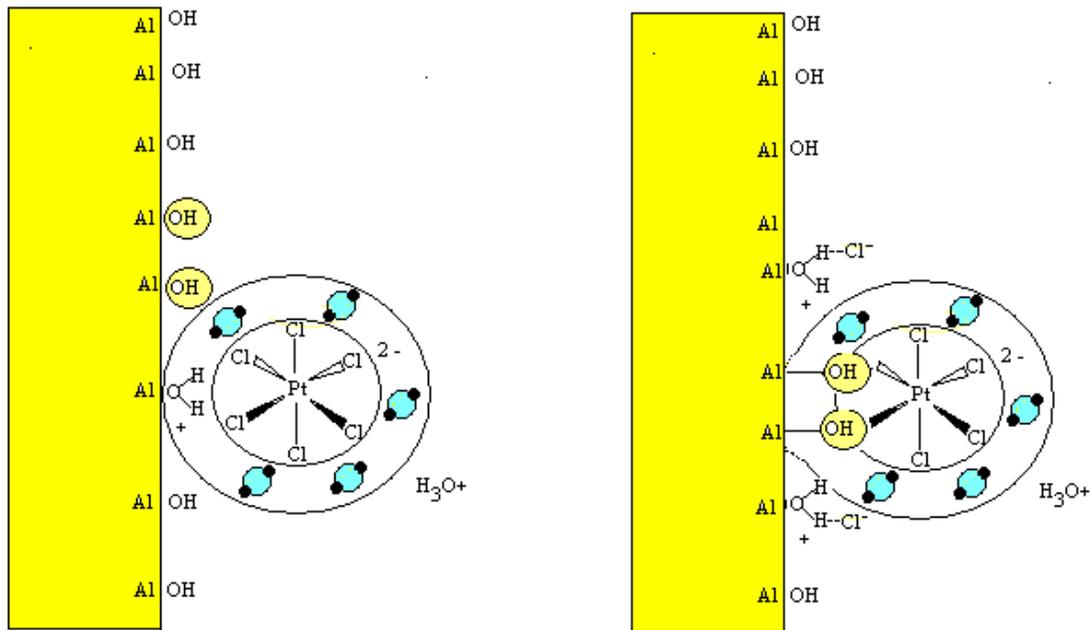


Figura E4 Mecanismo de injerto del H_2PtCl_6 sobre la Al_2O_3 de Shelimov et al.,[E4]

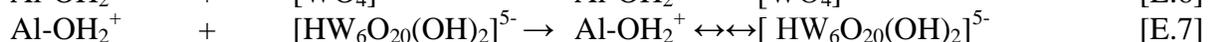
E2.- Intercambio del $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ en Al_2O_3

Varios estudios de investigación se han hecho para este sistema, uno de los más simples que considera un modelo de adsorción de un sitio es el que propone Karakonstantis [E8]. Este modelo útil para modelar la adsorción complicada en una solución electrolítica donde existe una doble capa y la presencia de oligómeros o polímeros de W.

Se sabe [139] que existen 12 especies de W que son: $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{HWO}_4]^-$, $[\text{W}_2\text{O}_4(\text{OH})]^{3-}$, $[\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{HW}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{3-}$, $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{HW}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$, $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$, $[\text{H}_5\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Estas especies están interrelacionadas pero solo 8 son importantes por su concentración en agua, para tomarlas en cuenta en un modelo de adsorción con Al_2O_3 [139] y son: $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{HWO}_4]^-$, $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{HW}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{9-}$, $[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ y $[\text{H}_5\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$.

El modelo desarrollado predice que cuando el pH disminuye un incremento en la concentración de tungstatos oligoméricos y poliméricos se presenta a expensas de las especies de $[\text{WO}_4]^{2-}$ y las concentraciones de las especies a cada valor de pH, pueden ser calculadas en base a los equilibrios de reacción (y las constantes de equilibrio) Karakonstantis [E8].

El hallazgo más importante que encontró Karakonstantis fue que el mecanismo de adsorción puede ser simplificado a:



Bibliografía

- [E1] Mang, T., Breitscheidel, B., Polanek, P., Knözinger H., Appl.Catal. A. Gen.1993, 106,239-258.
- [E3] Shelimov, B. J. Catal. 185 (1999)462
- [E4] Shelimov, B., J. Mol. Catal. (2000)158,91
- [E2] Shelimov, B. J. Am. Chem. Soc., (1999)121,54;
- [E5] Sillen, L.G.Martell, A.E., "The stability constants of metal ion complexes, special publication No. 25, The Chemical Society: Burlington House, London, (1971) Suppl. No. 1.
- [E6] Carrier, X, Lambert, J.F., Che, M. Stud. Surf. Sci. Catal. (2000), 130, 1049
- [E7] Spieker, W.A. Appl Catal. A: General, (2002), 232, 219
- [E8] Karakonstantis, K. Bourikas, and A. Lycourghiotis. J. of Catal. 162 (1996) 295-305
- [E9] [139] Karaconstantis, L., Kordulis, Ch., and Lycourghiotis, A. Langmuir 8, (1992) 1318

APÉNDICE F

Espectros Infrarrojo de los catalizadores de Pt-WO_x preparados secuencialmente

Los espectros que se muestran a continuación fueron obtenidos con las muestras de catalizadores de Pt/WO_x- Al₂O₃ preparados en forma secuencial y siguieron los pretratamientos que se mencionan en la parte experimental. Fueron empastillados en prensa y una vez obtenido el disco, fueron pretratados a fin de adsorberles la piridina y termodesorberla a las temperaturas que se muestran en cada figura.

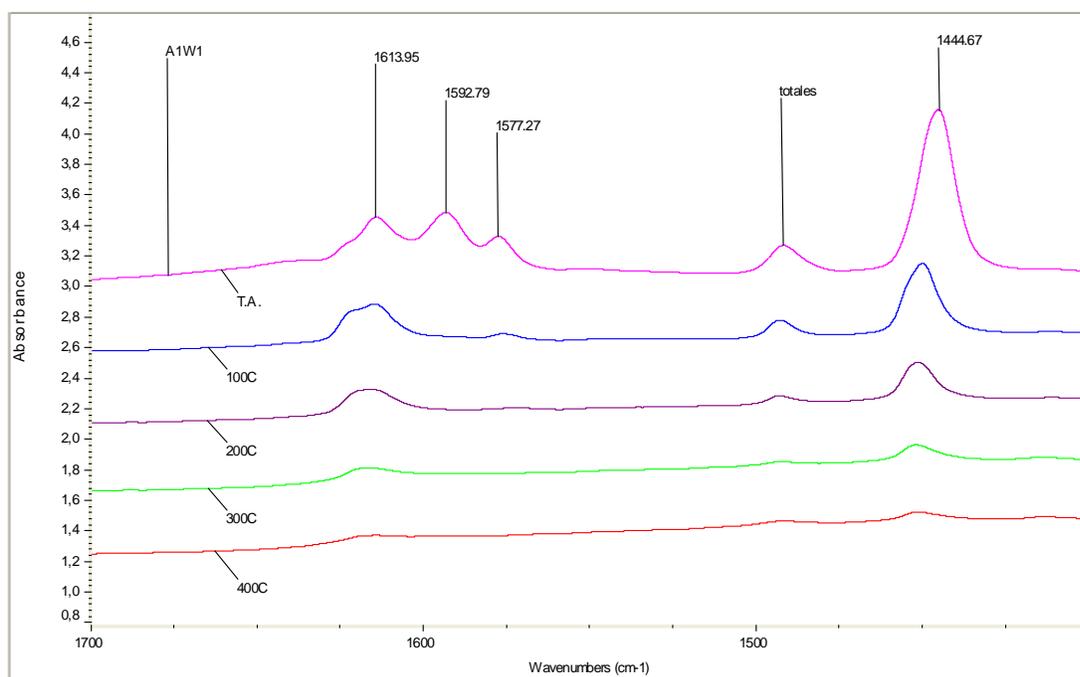


Figura F1. Espectro infrarrojo del catalizador de Pt/Al₂O₃ (P_{0,4})

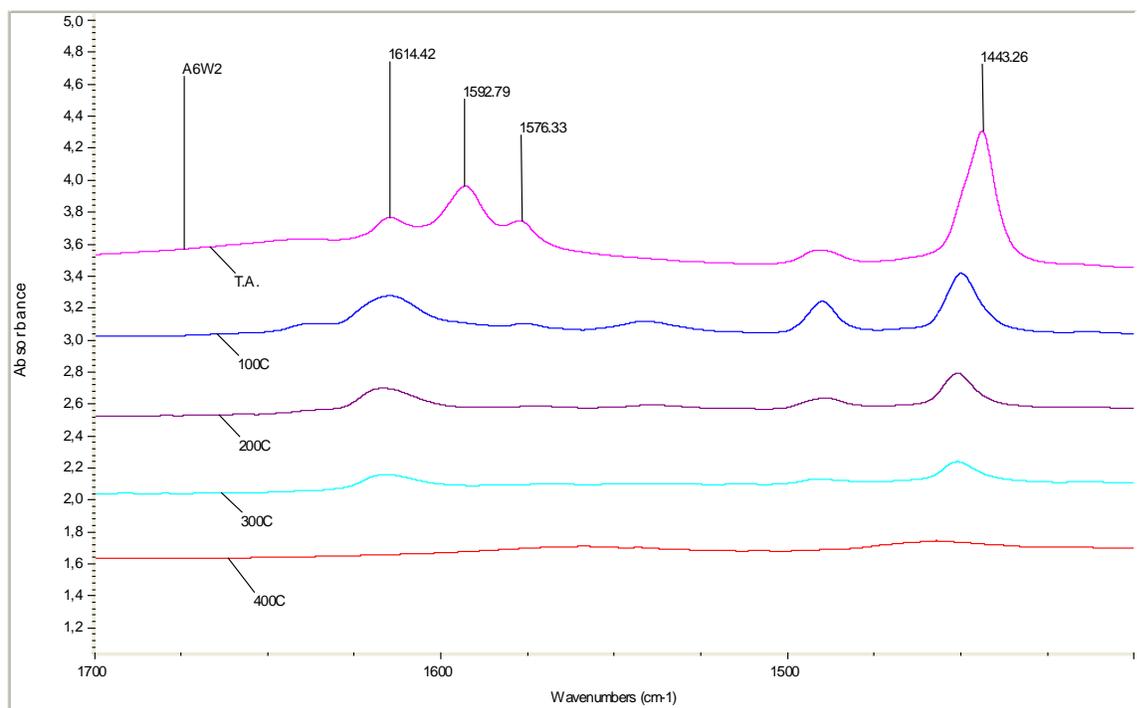


Figura F2. Espectro infrarrojo del catalizador W3.3-P

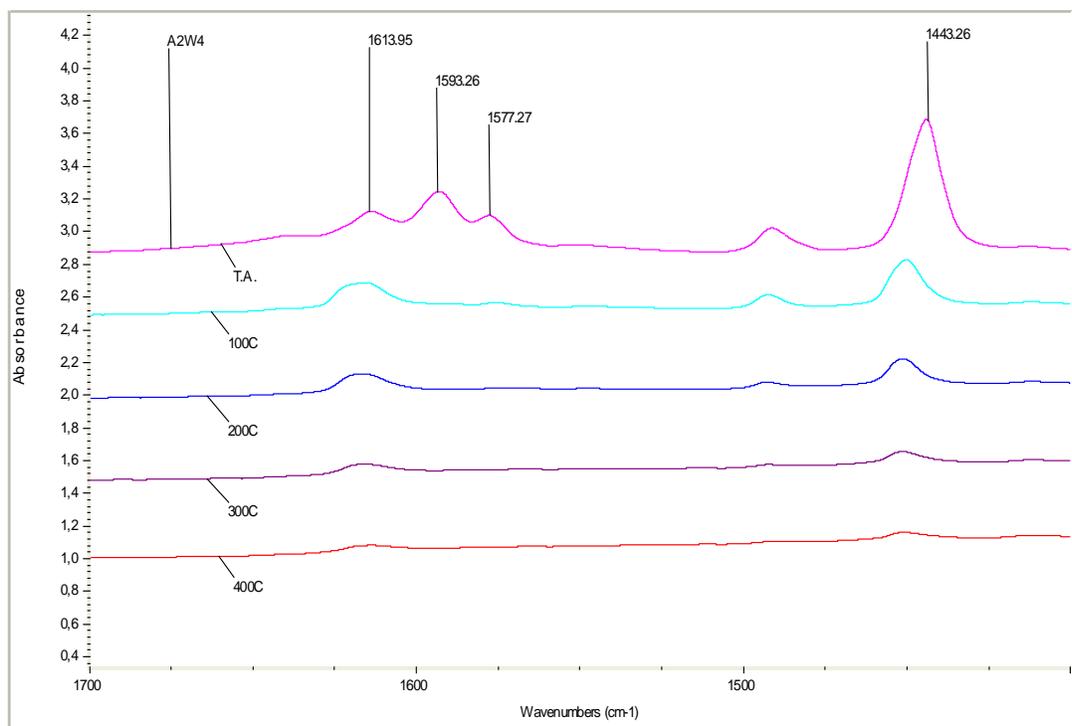


Figura F3. Espectro infrarrojo del catalizador W6.8-P

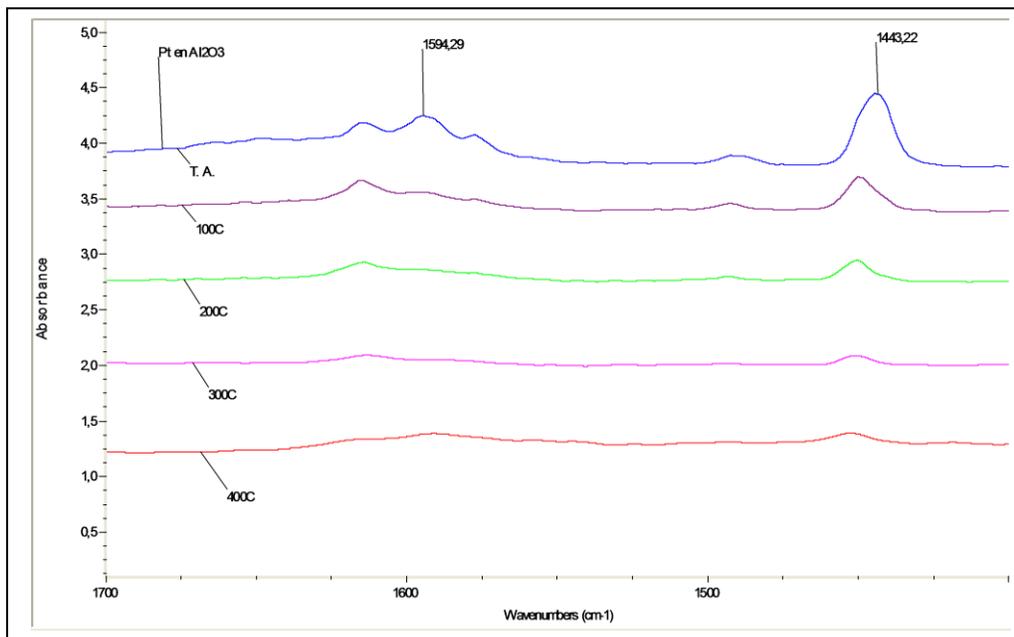


Figura F4. Espectro infrarrojo del catalizador W12-P

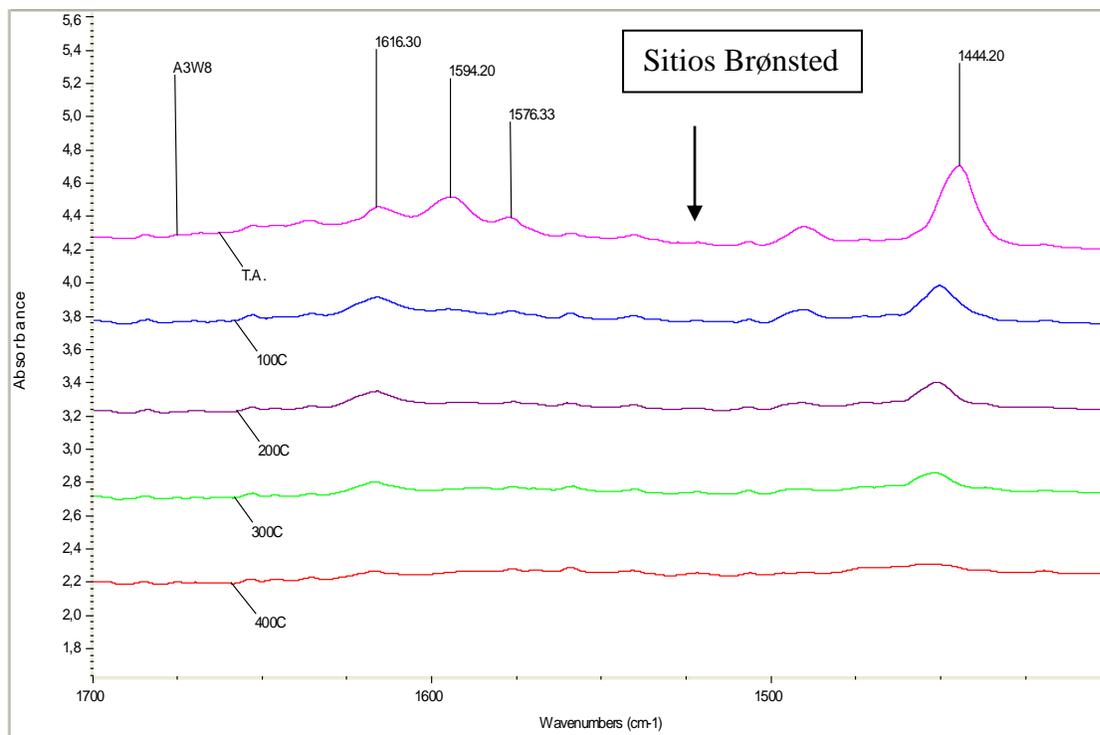


Figura F5. Espectro infrarrojo del catalizador W24-P

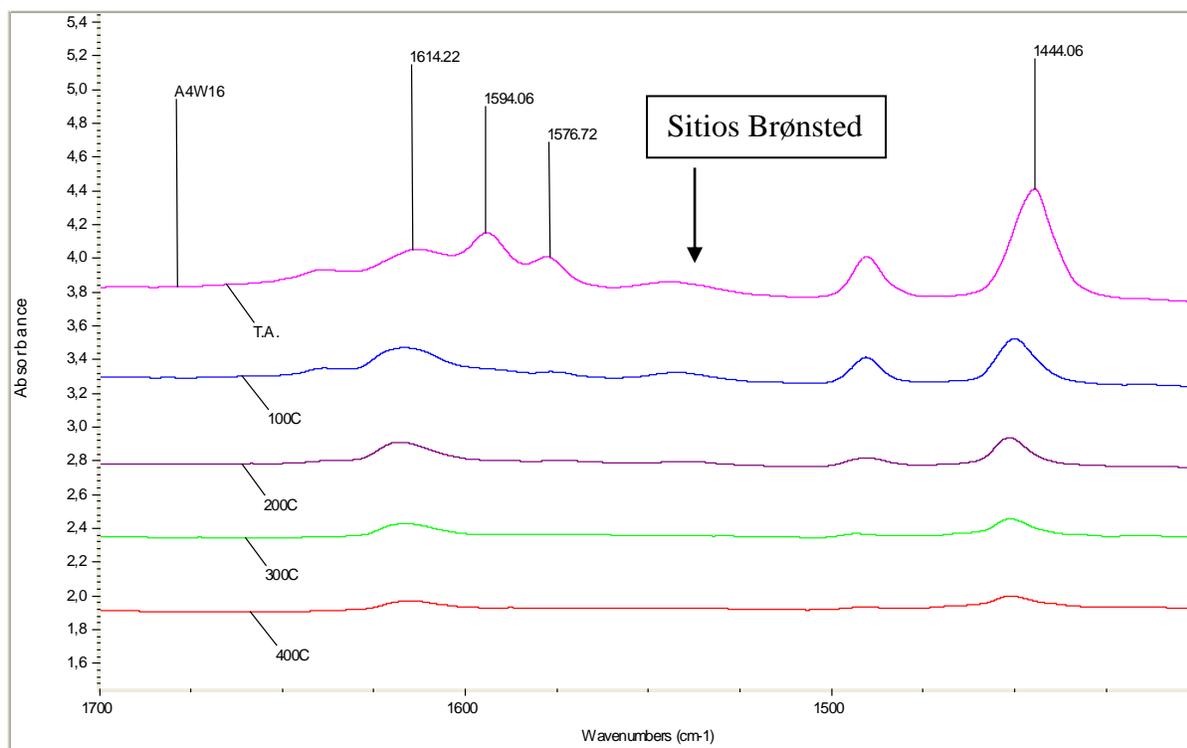


Figura F6. Espectro infrarrojo del catalizador W51-P

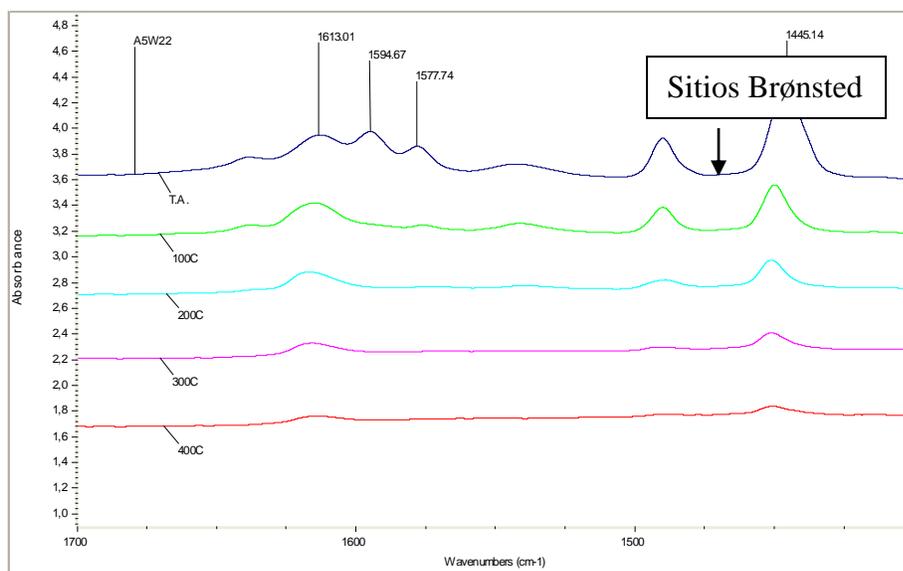


Figura F7. Espectro infrarrojo del catalizador W75-P

APÉNDICE G

Resultados de desactivación de catalizadores

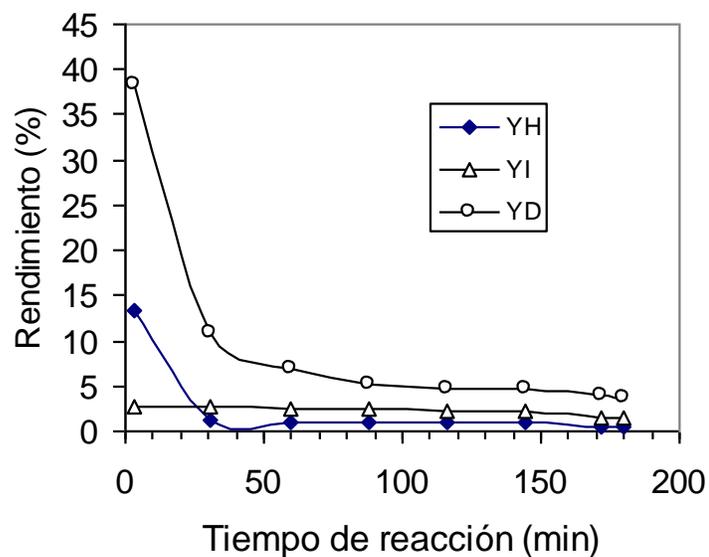


Figura G1 Desactivación del catalizador P_{0.4} reducido a 500°C

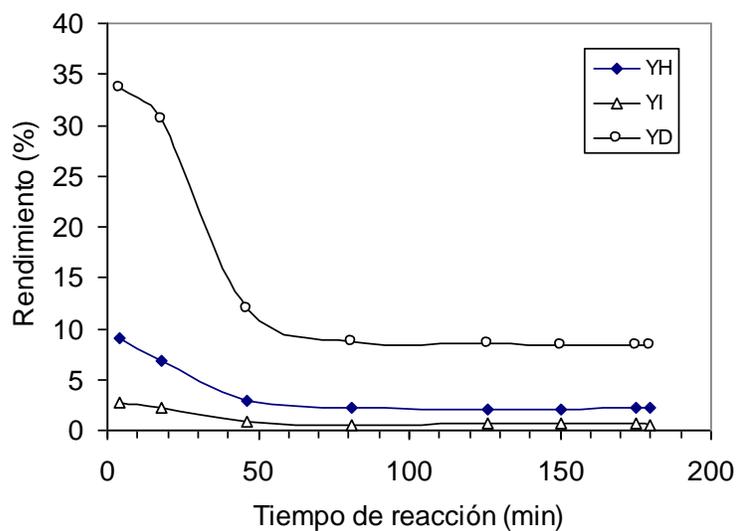


Figura G2 Desactivación del catalizador W3.3-P reducido a 500°C

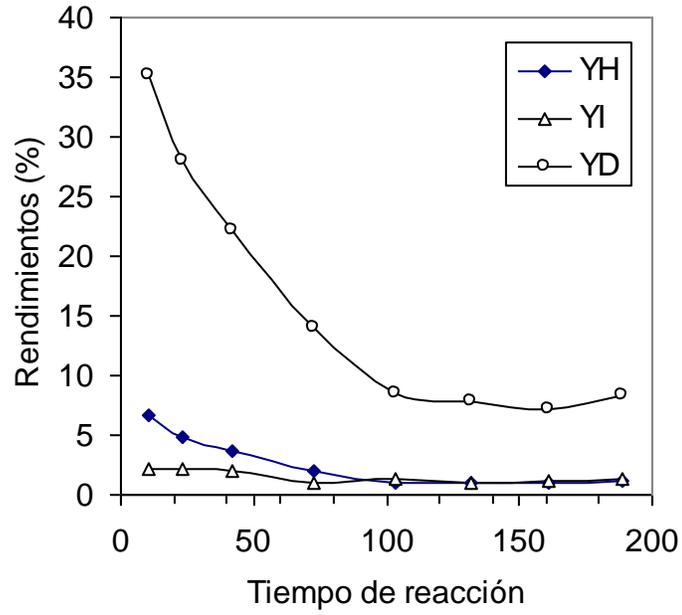


Figura G3 Desactivación del catalizador W6.8-P reducido a 500°C

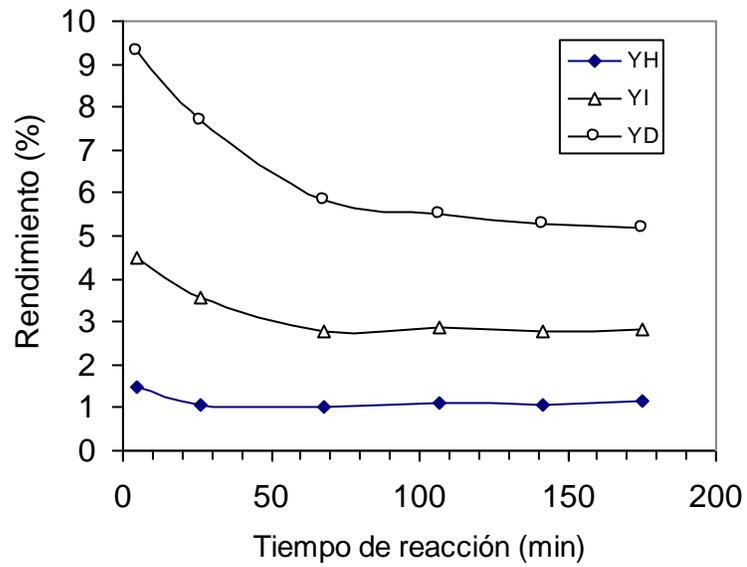


Figura G4 Desactivación del catalizador W12.4 -P reducido a 500°C

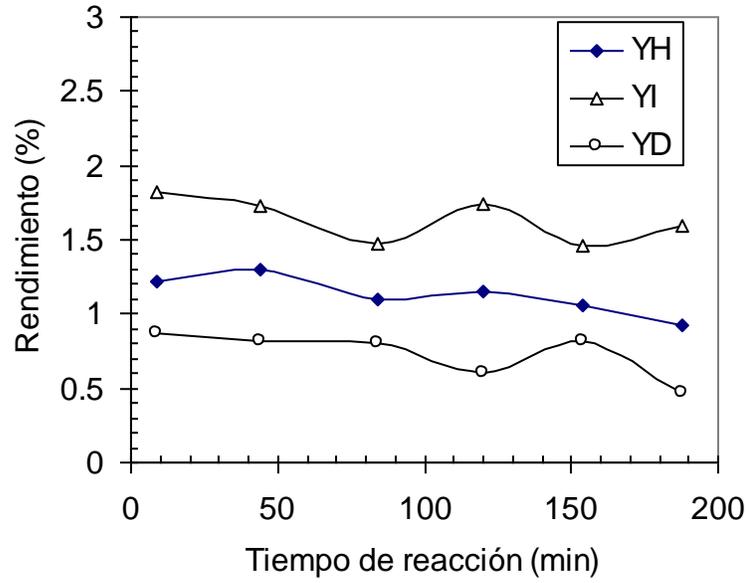


Figura G5 Desactivación del catalizador W24-P reducido a 500°C.

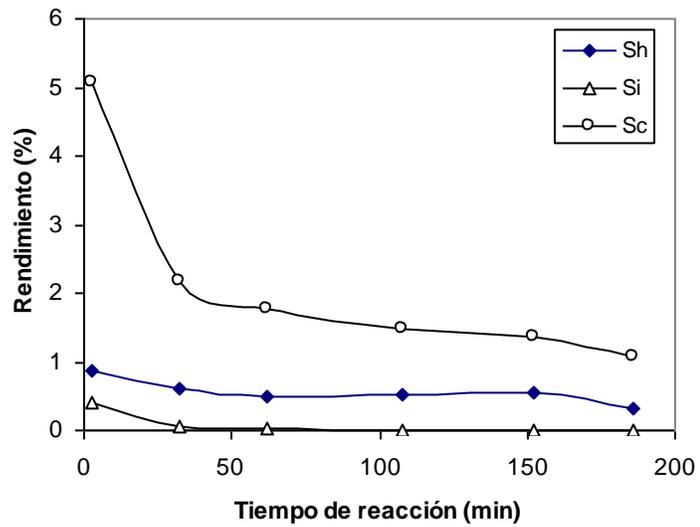


Figura G6 Desactivación del catalizador PW6.2 reducido a 500°C

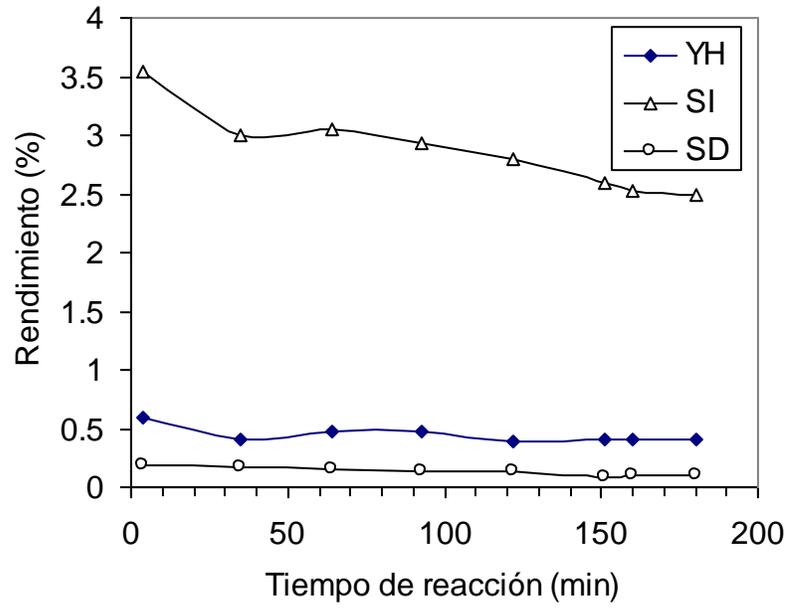


Figura G7 Desactivación del catalizador P_{0.4} reducido a 800°C

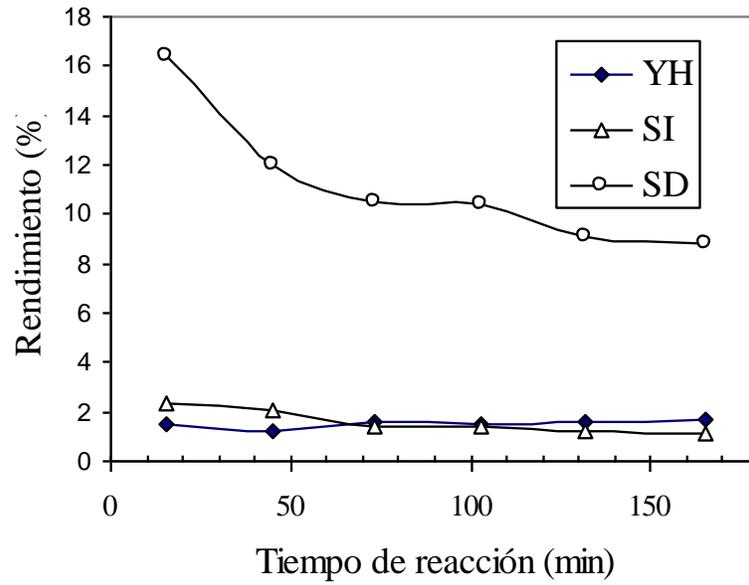


Figura G8 Desactivación del catalizador P-W3.4 Reducido a 500°C.

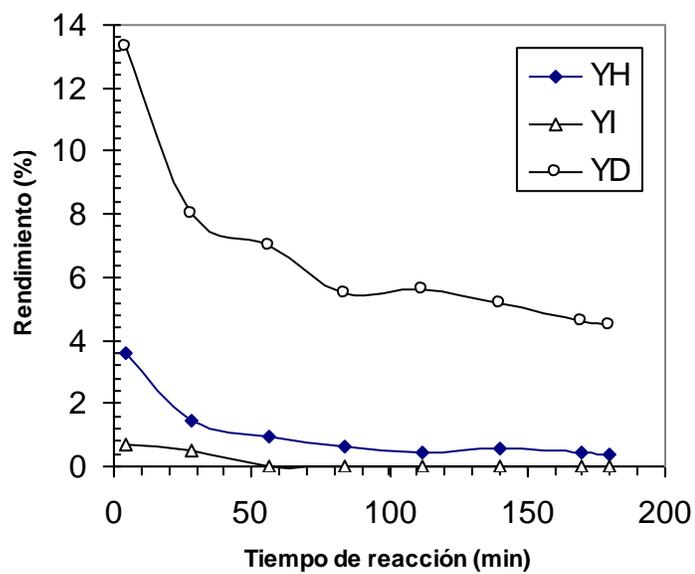


Figura G9 Desactivación de un catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ reducido a 500°C ,50 mg