

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

✓ CBI



Casa abierta al tiempo

✓ O B T E N C I O N D E
CATALIZADORES DE Pt/SiO_2
POR EL METODO SOL-GEL:
EFECTO DEL PRECURSOR

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

✓ MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

✓ FLORENCIA MARINA MORAN PINEDA

México, D. F.

1991

CONTENIDO

	PAGINA
— AGRADECIMIENTOS	I
— OBJETIVO	1
CAPITULO I INTRODUCCION	3
1.1.- Proceso SOL-GEL	6
1.2.- Característica de los precursores empleados en el proceso SOL-GEL	19
1.3.- Análisis comparativo de catalizadores Pt/SiO ₂	25
CAPITULO II PREPARACION DE CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO ₂	
2.1.- Generalidades del complejo trans-diamindicloroplatino	30
2.2.- Preparación de los catalizadores SOL-GEL Pt/SiO ₂	36

CAPITULO III CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

SOL-GEL Pt/SiO₂

3.1.- Efecto del medio y contenido metálico en los catalizadores SOL-GEL Pt/SiO ₂	43
3.2.- Estudio Infrarrojo a los Pt/SiO ₂ SOL-GEL	47
3.3.- Estudio UV-VIS a los Pt/SiO ₂ SOL-GEL	56
3.4.- Fisisorción de Nitrogeno de los Pt/SiO ₂ SOL-GEL	59
3.5.- Estudio de Microscopía electrónica a los Pt/SiO ₂ SOL-GEL	68

CAPITULO IV Conclusiones	77
--------------------------------	----

— BIBLIOGRAFIA	80
----------------------	----

A G R A D E C I M I E N T O S

- Agradezco al Instituto Mexicano del Petroleo las facilidades otorgadas para la realización de mis estudios.
- Agradezco al personal involucrado de la Subdirección de Desarrollo Profesional del IMP por la facilidad presentada para la realización de la Maestría .
- A la Dra. Tessy Ma. López Goerne con estimación por su valiosa ayuda para la realización de esta tesis.

A mis Padres :

Joaquín Morán Arcos

Trinidad Pineda de Morán

con amor.

A mis hermanos

A Karla y Jorge

con cariño.

A Salvador

A Juan

OBJETIVO

OBJETIVO

La demanda a nivel mundial de nuevos materiales catalíticos ha hecho que varios grupos estudien preparaciones no convencionales.

Los soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , etc.), de los catalizadores fueron empleados originalmente para dispersar el material catalíticamente activo (Pt, Pd, etc). Inicialmente se propuso que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a portar al metal. Pero estudios recientes mostraron que la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y por lo tanto alarga su vida útil¹.

El proceso SOL-GEL es un método no tradicional, el cual presenta la ventaja de controlar las propiedades físicas y químicas de los sólidos desde el principio de su preparación, como son área específica (m^2/g), volumen de poro (cm^3/g), tamaño de partícula metálica, dispersión del metal en el soporte, acidez etc.

Cuando existe el fenómeno SMI (support metal interaction) el catalizador adquiere propiedades muy

particulares tanto en la actividad catalítica como en la vida útil del mismo. En los catalizadores tradicionales Pt/SiO₂ no se presenta este efecto. Mientras que en los catalizadores preparados vía SOL-GEL si existe.

En este trabajo se sintetizó el catalizador Pt/SiO₂, por el proceso SOL-GEL, empleando un complejo cuadrado plano con la finalidad de observar los efectos texturales y morfológicos de los mismos. La síntesis consiste en la hidrólisis y policondensación de un alcóxido de silicio [Si(OEt)₄] que contiene en la solución inicial al metal activo.

INTRODUCC ION

CAPITULO I

INTRODUCCION

La preparación de óxidos de silicio ha sido objeto de infinidad de estudios desde el siglo pasado, esto debido a lo amplio de sus aplicaciones dentro de diferentes campos.

Entre los primeros reactivos que se utilizaron para su preparación se encuentran las sales de cloruro de silicio (SiCl_4) los cuales al reaccionar con el alcohol respectivo forman el alcóxido metálico correspondiente, siendo Ebelman y sus colaboradores² los primeros en elaborarlo por este método, además de descubrir que el compuesto gelifica a temperatura ambiente, lo cual representó un gran avance en este tipo de síntesis .

El empleo de los alcóxidos como tetraetilortosilano (TEOS), tetrametilortosilano (TMOS), tetrapropilortosilano (TPOS) para la elaboración del óxido de silicio ya como un sólido de uso específico fue hasta los años '30 de nuestro siglo. Entre los primeros en desarrollar un proceso ya con fines comerciales fue la compañía Alemana Schott³.

En lo sucesivo los estudios sobre óxidos de silicio (SiO_2) fueron más continuos, destacando entre éstos el de la

Industria Automotriz, prepara un reflejante ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$) para retrovisores, así como la elaboración de una capa antireflejante ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$)⁵.

Con la aparición del método denominado SOL-GEL surgen nuevas aplicaciones de los óxidos metálicos, siendo Roy y su grupo^{6,7} uno de los precursores de este proceso, con el cual se inició la síntesis de numerosos cerámicos apartir de alcóxidos de aluminio, silicio, titanio, circonio, magnesio, etc. Unas de las tantas ventajas que el método sol-gel ofrece es el control que se tiene de las propiedades texturales y morfológicas de los sólidos finales obtenidos⁴.

Con el proceso sol-gel la evolución de los sólidos resultantes ha sido sorprendente, uno de los ejemplos es la preparación de polvos ultrafinos para la producción de vidrios de SiO_2 de alta pureza, para su empleo en la elaboración de placas para enmascaramiento fotográfico, este proceso ha sido desarrollado por Seiko-Epson company⁸.

Otra de sus aplicaciones es la preparación de fibras de "Nextel" (boroaluminosilicatos) para usos a altas temperaturas, siendo esto un éxito de la compañía 3M. Otros productos desarrollados en la misma compañía, son los abrasivos a base de alúmina denominado "cubriton", de igual transcendencia que el primero^{8,9}.

En el área biológica el producto "Calcitite" desarrollado por Calcitek Inc. en San Diego California, ha tenido una aplicación muy importante, tanto dentro de la medicina dental como en la restauración en el sistema óseo⁸.

Su principal aplicación se ha enfocado a la elaboración de aerogeles, membranas para filtración, fibras ópticas y superconductores siendo en estos últimos el impacto tecnológico es mas trascendental de este proceso².

Actualmente algunas de las aplicaciones del proceso sol-gel en la catálisis es por ejemplo el catalizador de Ru/SiO₂ se utiliza para la hidrogenación de Benceno el cual muestra una mayor actividad catalítica comparandolo con los comerciales, aunado a una mayor resistencia a la autodesactivación por carbón¹⁰.

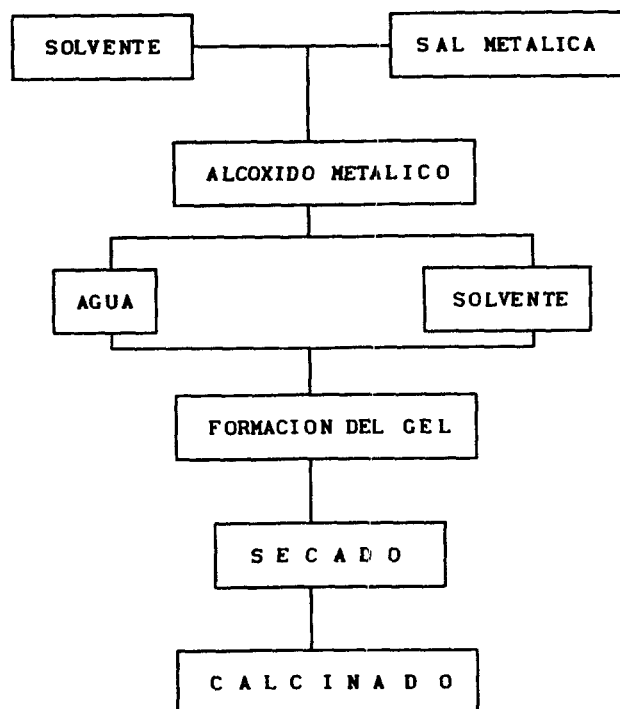
Otro catalizador preparado por este mismo método es el de Pt/TiO₂ el cual al medio de preparación se puede obtener la fase cristalina anatasa que es la más conveniente como soporte, este catalizador se utiliza para la oxidación de monóxido de carbono¹¹.

En la elaboración de soportes se reporta el óxido de magnesio tanto en medio ácido como básico para su utilización como soporte en catalizadores bimetalicos como el Pt-Ru/MgO, Ru-Cu/MgO¹², etc.

1.1.- PROCESO SOL-GEL.

SOL-GEL es el nombre dado a un gran número de procesos para la elaboración de sólidos que involucran una suspensión coloidal o SOL , el cual es transformado a GEL. Básicamente es la formación de redes inorgánicas originadas por reacciones químicas¹³ (Fig.1).

FIG. 1.- DIAGRAMA TIPICO "PROCESO SOL-GEL"³¹



El sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido . Un coloide son partículas sólidas con diámetro de 1-100 nm^{4,14}.

Un gel es un sistema polimérico, formado por una policondensación química^{4,14}.

Existen dos métodos importantes para formar el gel¹⁵:

- METODO COLOIDAL.- Consiste en una desestabilización de un sol^{18,19}.
- METODO DE ALCOXIDOS.- Se basa en la hidrólisis y policondensación de compuestos organometálicos, (alcóxidos)^{16,17}.

Los cuales se describen y se comparan en la Fig. 2^{4,20}

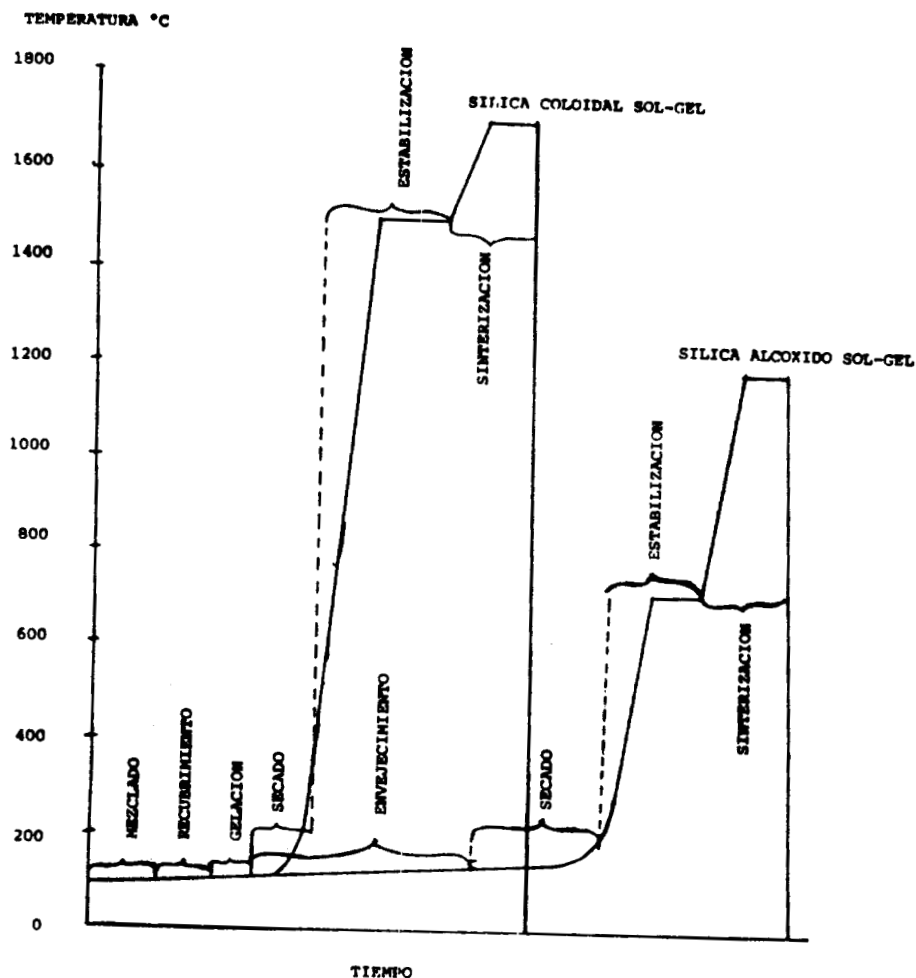


Fig. 2 COMPARACION DEL METODOS COLOIDAL Y EL METODO DE ALCOXIDOS.

El proceso SOL-GEL se divide principalmente en dos etapas:

I.- ETAPA DE GELIFICACION.

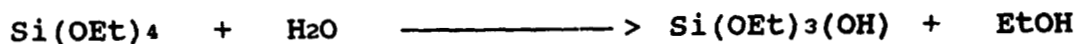
En esta etapa los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel²¹.

La hidrólisis, ocurre cuando el TEOS (tetraetoxisilano) y el agua son mezclados con el solvente generalmente etanol²². Los intermediarios que existen como resultado parcial de la hidrólisis incluye grupos silanoles (=SiOH), y grupos etoxi (=SiOEt)²³.

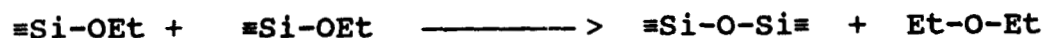
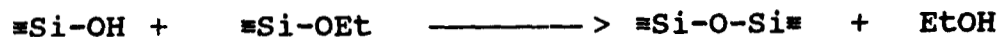
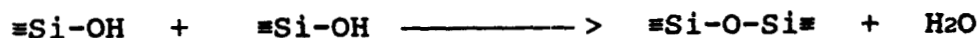
La condensación ocurre entre los grupos silanoles y los grupos etoxi para dar lugar a los grupos siloxanos (=Si-O-Si=)²⁴. Los intermediarios que no polimerizan permanecen solubles en el medio alcohol-agua. Esta etapa determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades²¹.

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren casi simultáneamente pero generalmente no se llega a la formación del ácido ortosilícico $[\text{Si(OH)}_4]$ ²³:

HIDROLISIS



CONDENSACION



Las variables de mayor importancia en este proceso son⁴:

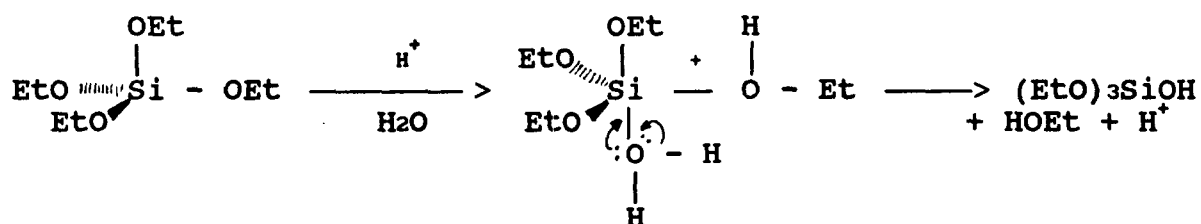
- Temperatura de reacción
- pH del medio de reacción
- Concentración de agua
- Tipo de radical alquil
- Naturaleza del solvente
- Tiempo de gelación

Muchos autores^{4, 14, 25, 26} han estudiado estos parámetros, concluyendo que dependiendo de las condiciones se modifica el tiempo de gelificación. La gelificación⁴ puede ser considerada como el paso de una rápida solidificación, esto puede ser a medida que crecen las partículas coloidales en el sol ocurriendo la condensación y formando

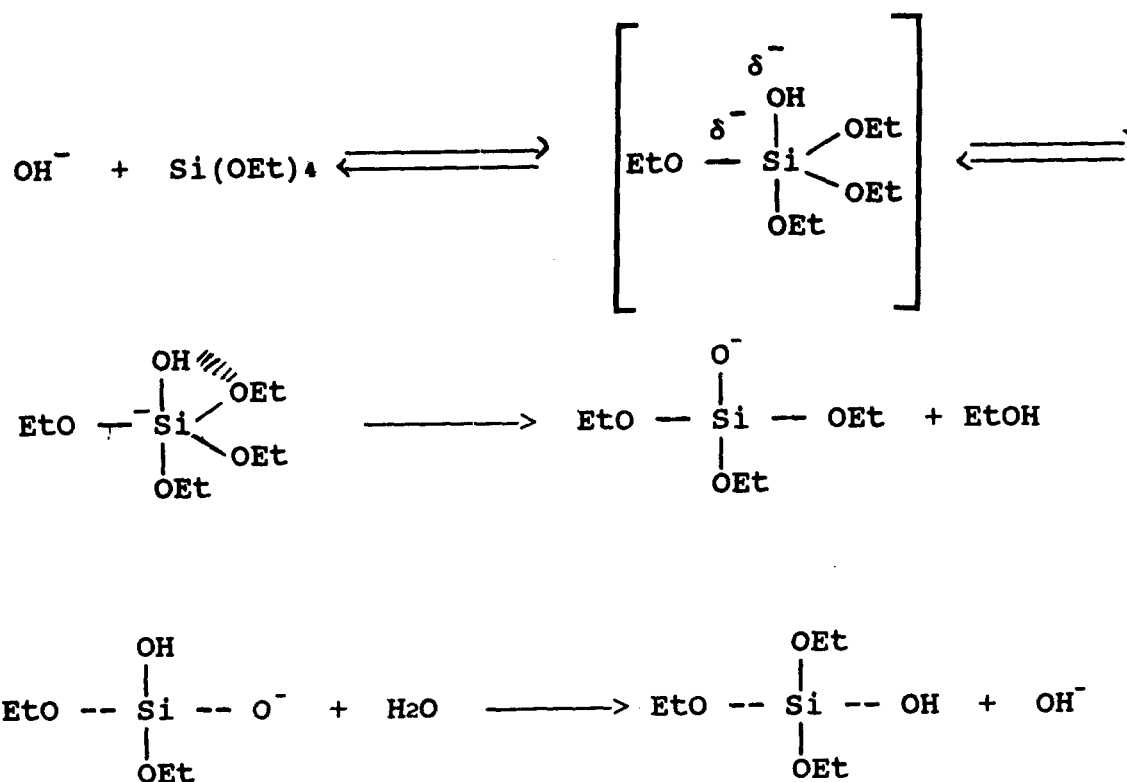
macropartículas. El sol pasa a gel cuando puede soportar una presión elástica²⁷.

Cuando las reacciones se llevan a cabo en un medio ácido, básico o neutro presentan los siguientes mecanismos^{4,25,28}:

El mecanismo que sigue la reacción en medio ácido según Aleion et al²² es una sustitución electrofílica tipo SN₂ donde el silicio es protonado rápidamente durante la etapa de la hidrólisis y posteriormente atacado por la molécula de agua. Generalmente se obtiene como subproducto el alcohol correspondiente o agua, en este momento se forman los intermediarios etoxi (=Si-OEt) e hidroxil (=Si-OH), los cuales condensan. Por lo que se observa que en reacciones ácidas la velocidad de la hidrólisis aumenta².



En la hidrólisis en un medio básico o neutro el mecanismo que sigue la reacción es una sustitución nucleofílica tipo SN₂ a través de los grupos hidroxil y los grupos OEt. Donde los OH favorecen la reacción de condensación².



En el medio básico las partículas iniciales en el sol tienen un diámetro aproximadamente de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos con áreas superficiales bajas (Fig.3a). Si la reacción se lleva a pH neutro, el tamaño de partícula en el sol es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Å, por lo que el gel tendrá poros grandes y poros pequeños (Fig. 3B). Cuando el medio es ácido el tamaño de partícula tanto en el sol como en el gel es muy uniforme, éste varía de 10 a 30 Å aproximadamente; los materiales que se obtienen son microporosos con áreas superficiales altas (Fig.3c)²⁹.

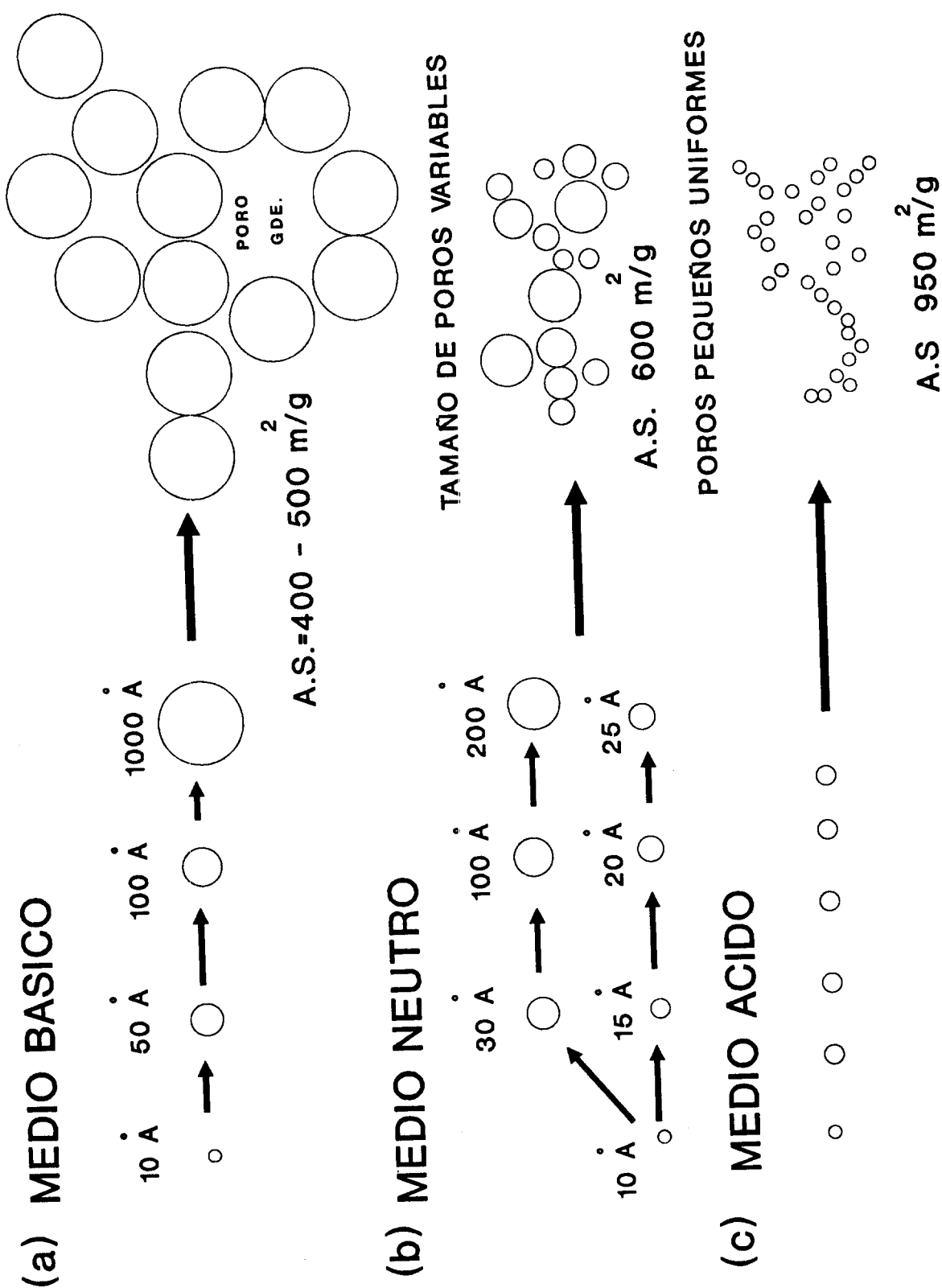


Fig. 3 Tamaño de Poro en el proceso SOL-GEL

La cantidad de agua en la reacción de hidrólisis es muy importante, por que de ello dependerá el tamaño de las partículas en el sol y el tiempo de gelación como lo señala Colby y su grupo. La relación (R) óptima de mol H₂O/mol TEOS se encuentra en el intervalo de 5 a 10 como se muestra en la (Fig.4)³⁰.

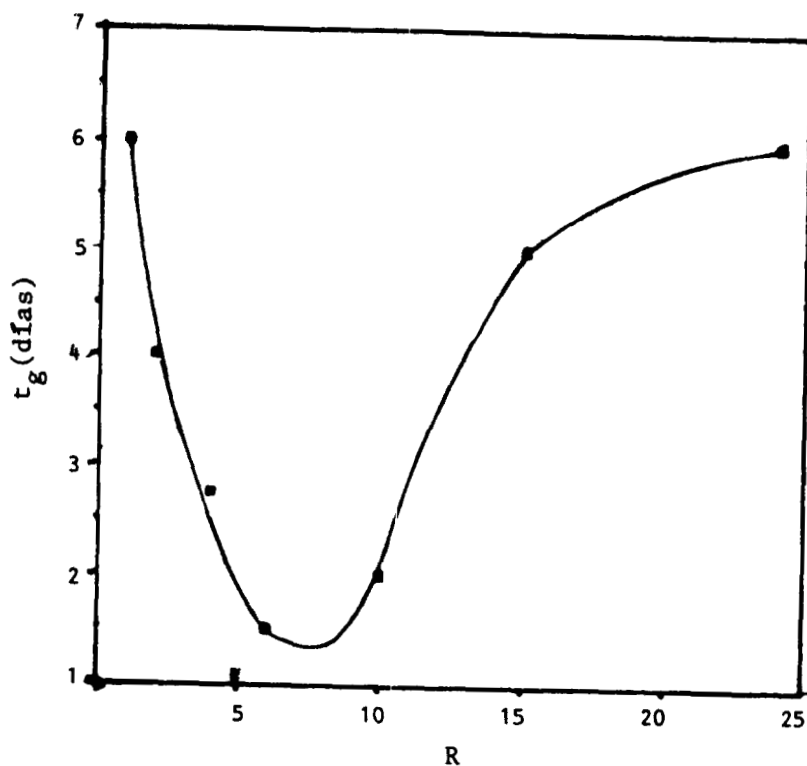


Fig. 4 VARIACION DEL TIEMPO DE GELACION VS RELACION
(MOLES H₂O/MOLES TEOS)³⁰.

Se propone que para una hidrólisis ácida y a baja relación de H₂O / TEOS se producen redes poliméricas con poca ramificación con tiempos de gelificación más bajos. A grandes

relaciones de H_2O / TEOS se tienen partículas coloidales altamente ramificadas y el tiempo de gelación (t_g) se incrementa^{30,31}.

II.- ETAPA DE POSGELACION

Se presenta después de la gelificación al dar tratamiento térmico a los geles. Incluye la evaporación del agua, evaporación de Et-OH, desaparición de residuos orgánicos, cambios estructurales, deshidroxilación, etc.

Durante los años 1950s y 1960s, Young³² Benesi y Jones³³, Hocker y Pethica³⁴, Kiselev³⁵ y McDonald³⁶, contribuyeron con mucha información con respecto a las características de hidratación/deshidratación del sistema sílica gel/agua como a continuación se detallan: (i) La adsorción física del agua puede eliminarse y condensar los grupos silanoles (Si-O-H) en el rango de 25°C a 170°C, como se observa en la (Fig.5)³⁷. (ii) La deshidratación es parcialmente reversible hasta 400°C (Fig.6)³⁷. (iii) La descomposición de residuos orgánicos es arriba de los 200°C, por encima de los 400°C, el proceso de deshidratación es irreversible como un resultado de la contracción y formación de poros como se observa en la (Fig.7)³⁷.

Como se puede ver en el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia que se transforma en un sólido poroso con estructura microcristalina, ya con características morfológicas y texturales definidas.

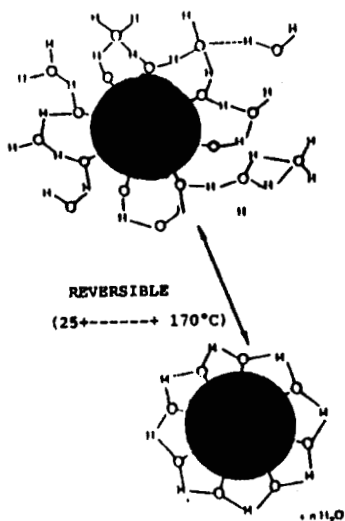


Fig. 5 DISMINUCION FISICA DE AGUA Y CONDENSACION DE LOS GRUPOS SILANOLES EN EL RANGO DE --
TEMPERATURA DE 25 A 170°C.³⁷

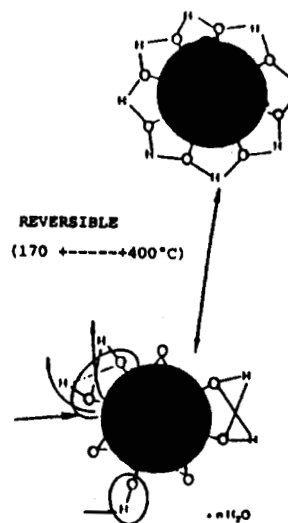


Fig. 6 SUPERFICIE DE GRUPOS SILANOLES³⁷ SON REVERSIBLES EN EL RANGO DE 170°C A 400°C.

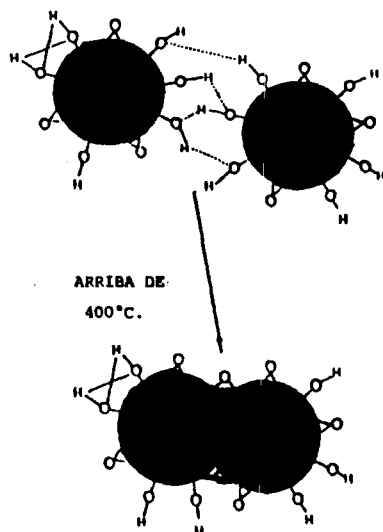


Fig. 7 ELIMINACION IRREVERSIBLE DE LOS GRUPOS
HIDROXI ADYACENTES. ³⁷

Este método presenta ventajas sobre los métodos tradicionales como se puede observa en la tabla I ³⁸. Además presenta otras ventajas las cuales son¹³: La facil introducción de nuevos elementos en la red, permite el control químico desde el inicio de la reacción, existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución, es posible la preparación de sólidos de composición novedosa (Tabla II)³⁹, el área específica del material puede variar dependiendo las condiciones de reacción desde 10 m²/g hasta 1200 m²/g , permite el control del grado de hidroxilación de la superficie . La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como su estructura pueden ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos (Fig.8)²⁹.

TABLA I

ESQUEMA COMPARATIVO DE PROCESOS EN LA ELABORACION DE GELES³⁸

CARACTERISTICAS	P R O C E S O S		
	I	II	III
TIPO DE GELACION	INTERNA	INTERNA	EXTERNA
PRECURSORES DE GELACION	SOL. SILICATO DE Na	ALCOXIDOS METALICOS	SOL. ACUOSA (HIDRUROS DE OXIDOS)
MECANISMOS DE GELACION	FORMA LENTA DE GELES	HIDROLISIS DE ALCOXIDOS	REACCION CON NH ₄ OH
AREA SUPERFICIAL	EXCELENTE	EXCELENTE	BUENA
MEZCLA DE LOS COMPUESTOS	REGULAR	EXCELENTE	REGULAR
HOMOGENIDAD	BUENA	BUENA	BUENA
CONTROL DE : MICROESTRUCTURAS IMPUREZAS	REGULAR REGULAR	EXCELENTE EXCELENTE	REGULAR BUENA
PRODUCTOS REPORTADOS	SiO ₂ , SiO-Al ₂ O ₃ Y ORTOSILICATO	SiO ₂ , SiC Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ZrO ₂ , ETC.	ThO ₂ , UO ₂ -PuO ₂

TABLA II

MATERIALES ELABORADOS POR EL PROCESO SOL-GEL³⁹

BINARIOS	SiO2-Al2O3	SiO2-B2O3	SiO2-CaO
	SiO2-Fe2O3	SiO2-GeO2	SiO2-LiO2
	SiO2-ZrO2	SiO2-PbO	SiO2-TiO2
TERNARIOS	SiO2-Al2O3-B2O3	SiO2-TiO2-ZrO2	
	SiO2-ZrO2-Na2O	SiO2-ZnO-K2O	
	SiO2-Al2O3-MgO	SiO2-Al2O3-Li2O	
MULTICOMPONENTES	SiO2-Al2O3-B2O3-K2O-Na2O		
	SiO2-TiO2-BaO-ZrO2		
	SiO2-La2O3-Al2O3-ZrO2		
	SiO2-B2O3-Al2O3-Na2O-BaO		

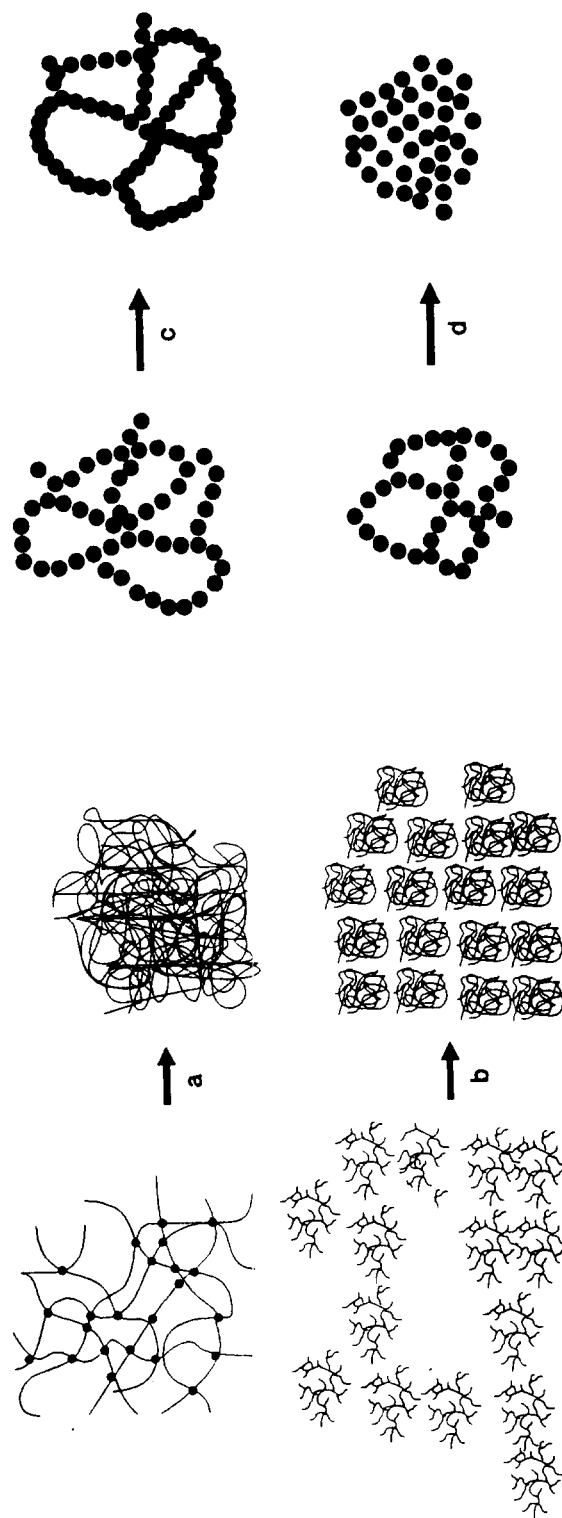


Fig. 8

VARIACION DEL PROCESO SOL-GEL.	ARREGLO ESTRUCTURAL	EN LOS
a).- CATALISIS ACIDA,	CATALISIS BASICA, ²⁹	c).- SIN
b).- CATALISIS ACIDA,	CATALISIS BASICA, ²⁹	d).- SIN
c).- CATALISIS ACIDA,	CATALISIS BASICA, ²⁹	e).- SIN
d).- CATALISIS ACIDA,	CATALISIS BASICA, ²⁹	f).- SIN

1.2.- CARACTERISTICAS DE LOS PRECURSORES EMPLEADOS EN EL PROCESO SOL-GEL.

Los alcóxidos son compuestos que poseen un grupo alquilo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y el radical orgánico las propiedades físicas y químicas de estos compuestos cambian¹⁵⁻⁴⁰. El efecto electrónico del grupo alquil unido al átomo de oxígeno puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O^{15,41}.

1.2.1.- PROPIEDADES FISICAS.

Las propiedades físicas de mayor interés en el proceso sol-gel son : grado de oligomerización o polimerización, volatilidad y viscosidad¹⁵.

- GRADO DE OLIGOMERIZACION O POLIMERIZACION

La oligomerización de los alcóxidos metálicos es debida a la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede llevarse a cabo usando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcoxi. El grado de asociación depende de la

naturaleza del átomo metálico central y la naturaleza del grupo alquil. En algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos en solución depende de la naturaleza del solvente y la concentración del soluto.

En general, se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central¹⁵.

- VOLATILIDAD.

Esta relacionado al tamaño y forma del grupo alquil y la naturaleza del átomo central, el cual afecta la polaridad del enlace M-O-C, también se ve afectado el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares.

Desde el punto de vista de fuerzas intermoleculares, el tamaño y forma del grupo alcoxi afecta la volatilidad la cual es menor cuando se incrementa el grupo alquilo, si se tiene un grado de polimerización alto la volatilidad será menor^{15,42}.

- VISCOSIDAD.

Es también afectada por la larga cadena y derivación del grupo alquil. Por el grado de asociación de los productos se tendrá mayor viscosidad.

En el proceso sol-gel los alcóxidos son disueltos en solventes tipo alcoholes y la viscosidad de la solución será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido en el solvente y de la posible interacción de las moléculas disueltas¹⁵.

1.2.2.- PROPIEDADES QUIMICAS.

Las propiedades químicas de mayor interes son: la reacción con los alcoholes. La asociación molecular y la reacción de hidrólisis⁴².

- REACCION CON ALCOHOLES.

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcohol como se hace en la preparación sol-gel, se considera que el solvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico.

Dos casos diferentes pueden distinguirse⁴²: (a) alcóxidos disueltos en su alcohol correspondiente. (b) alcóxidos disueltos en alcohol con diferentes grupos orgánicos⁴¹.

En ambos casos el alcohol puede interactuar con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el

alcohol tiene el mismo radical alquilo éste se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y polimerización y forma parte del equilibrio. Es más complejo en el caso donde el alcóxido es disuelto en el alcohol con grupo alquilo diferente, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, a esto se le llama "reacción de alcóhólisis". El proceso puede representarse por la ecuación general:



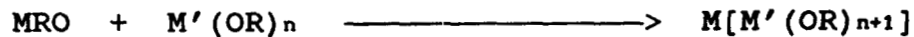
En el proceso sol-gel la reacción de alcóhólisis es aprovechada para lograr una mayor homogenidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores^{15,40}.

- ASOCIACION MOLECULAR.

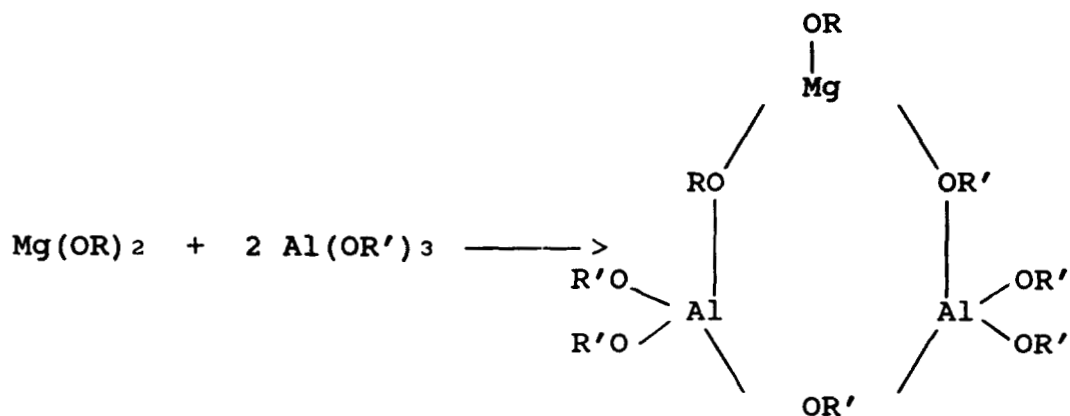
La asociación molecular es considerada por Dislich⁴³ y por Mukherjee⁴⁴ como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes y cerámicos por la ruta sol-gel.

Dislich⁴³ propone especies polinucleares de alcóxidos que pueden formarse en solución. En realidad la reacción entre alcóxidos de elementos con diferentes electronegatividades es posible cuando estos son capaces de ampliar el número de coordinación proporcionando complejos coordinados, es

considerado como la base de la química de alcóxidos dobles.



Como ejemplo tenemos los resultados de Dislich⁴⁵1971, en la preparación de espinelas de aluminio y magnesia $Mg(AlO_2)_2$ por la hidrólisis de los alcóxidos de Aluminio y Magnesia:



- HIDROLISIS.

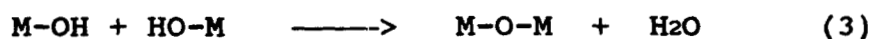
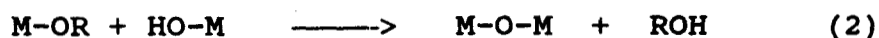
La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido es transformado en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxilos.

La facilidad del alcóxido metálico de reaccionar con el agua, es una propiedad química sobresaliente de interés directa en el proceso sol-gel.

Las reacciones pueden esquematizarse como sigue:

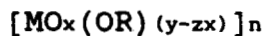


Una vez que la reacción de Hidrólisis se a efectuado, la condensación se lleva a cabo:



Las reacciones (1)-(3), ocurren simultaneamente, es imposible describir el proceso de hidrólisis y condensación por separado¹⁵.

El control de la concentración de agua es muy importante. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos del tipo⁴⁶.



Estos compuestos, fueron estudiados por Bradley et al⁴⁶, y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos u oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

1.3.- ANALISIS COMPARATIVO DE CATALIZADORES Pt/SiO₂

Durante la preparación de catalizadores por los diferentes métodos tradicionales, las características de las sales metálicas precursoras tienen una marcada influencia en la dispersión metálica final. Las sales que se disocian completamente durante el proceso se adhieren fuertemente a los grupos -OH superficiales del soporte, por lo que sufren pocos o ningún cambio durante los tratamientos térmicos.

Los catalizadores con metales soportados (Pt/SiO₂) es factible establecer parámetros de comparación tales como la actividad catalítica, la interacción metal-soporte y la desactivación entre otros. Es precisamente bajo el parámetro de actividad catalítica que se realiza el análisis comparativo de estos catalizadores de acuerdo a su método de preparación.

Por lo regular el parámetro más importante con el cual se lleva a cabo un análisis comparativo entre un grupo de catalizadores es la actividad catalítica, que generalmente se relaciona directamente con el grado de dispersión del metal activo sobre el soporte, distribución de tamaño de partícula, la textura y morfología del soporte.

Generalmente cuando se realizan estudios a los

catalizadores Pt/SiO₂ las variantes son el contenido metálico y los precursores o bien de acuerdo a las técnicas de preparación aspectos que les confieren propiedades catalíticas específicas. En la Tabla III, se muestran las características originadas por los parámetros antes citados, en catalizadores preparados por métodos tradicionales⁴⁷. Bajo estas condiciones es posible observar el efecto que se tiene en el tamaño y distribución de partícula metálica, notándose un mayor efecto del método de preparación que del tipo de precursor.

Catalizadores de Pt/SiO₂ han sido preparados por el método sol-gel utilizando H₂PtCl₆ 6H₂O y TEOS como precursores a diferentes concentraciones metálicas. Reportando que existe una interacción durante la etapa de polimerización ya que el H₂PtCl₆ 6H₂O se disocia completamente en el medio de reacción por lo que el complejo [PtCl₆]⁻ sufre repulsiones electrostáticas por la interacción con los nucleófilos de silicio (Si-O⁻) incorporándolo en la red.

Obteniéndose como resultado catalizadores homogéneos con una alta dispersión del metal en el soporte y grandes áreas superficiales, como se observa en la tabla IV⁴⁸.

TABLA III

CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES TIPICOS Pt/SiO₂ 47

CATALIZADOR	COMPLEJO METALICO	TECNICA DE PREPARACION	PROMEDIO DE TAMAÑO DE PARTICULA Å	XD
Pt/SiO ₂ (A)	ACIDO CLOROPLATINICO	-IMPREGNACION MOJADO INCIPIENTE -CALCINACION: 6 h a 300°C -REDUCCION: 12 h a 200°C	83	14.3
Pt/SiO ₂ (B)	TETRAMIN CLORO-PLATINO	-IMPREGNACION: POR HUMEDAD Y CONTROL DE pH -REDUCCION: 1 h 25-400°C 6 h a 400°C	69	17.1
Pt/SiO ₂ (C)	TETRAMIN CLORO-PLATINO	-IMPREGNACION: MOJADO INCIPIENTE -CALCINACION: 45 min 300°C 3 h 400°C -REDUCCION: 6 h a 300°C	204	5.8
Pt/SiO ₂ (D)	PLATINO NEGRO	-MEZCLA FISICA	295	4.0

TABLA IV

CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES Pt/SiO₂ SOL-GEL 48

CATALIZADOR	AREA SUPERFICIAL m ² /g	XD
A-0.1	614	93
A-0.3	794	90
A-0.5	680	80
B-0.5	1134	95
C-0.3 I O . 2	803	77

En el presente trabajo el precursor metálico es el complejo $t\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ el cual es difícil de disociar, y al tratar de ser incorporado a la red de sílice intercambia sus ligandos ya sea con iones cloro cuando la reacción es en medio ácido o con moléculas de NH_3 en medio básico.

Esto origina que las propiedades físicas y químicas del catalizador final sean totalmente diferentes a los catalizadores de Pt/SiO_2 ya conocidos.

En la tabla V, se muestran las características texturales con respecto al medio de reacción y al contenido metálico de cada uno de ellos.

TABLA V

CARACTERISTICAS DE CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂

CATALIZADOR	% Pt	pH	AREA SUPERFICIAL (M ² /g)	TAMAÑO DE PARTICULA Å	% D
Pt.sgH ⁺	0.5	3	489	12	76
Pt.sgH ⁺	1.0	3	590	25	40
Pt.sgH ⁺	2.0	3	622	40	15
Pt.sgOH ⁻	0.5	9	48	15	78
Pt.sgOH ⁻	1.0	9	14	10	82
Pt.sgOH ⁻	2.0	9	63	12	77

Dependiendo del tipo de reacción en la que se realice la prueba de actividad catalítica de los catalizadores Pt/SiO₂ es la importancia que toman los parámetros antes mencionados. En lo particular, por lo que respecta a este trabajo a estos catalizadores se planea en un futuro utilizarlos en reacciones de oxidación de CO, y en este tipo de reacciones la actividad catalítica depende en gran parte de las propiedades texturales y morfológicas de los soportes⁴⁹.

PREPARACION DE CATALIZADORES

SOL-GEL Pt/SiO_2

CAPITULO II

PREPARACION DE CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂

2.1.- GENERALIDADES DEL COMPLEJO Trans-[Pt(NH₃)₂Cl₂].-

Los complejos de Pt^{II} son por lo general cuadrados planos o pentacoordinados y diamagnéticos⁵⁰.

Esta geometría solo se adquiere con unos cuantos iones metálicos siendo los mas conocidos aquellos de configuración d⁸ (Pt²⁺, Pd²⁺, Ni²⁺), que se estabilizan con ligantes no voluminosos de campo fuerte, con enlaces Π , capaces de compensar la pérdida de estabilidad para preferir el número de coordinación 4 en vez de 6. Los complejos cuadrados planos del tipo ML₂X₂ presentan isomería cis-trans, donde X es uninegativo y L es un ligante⁵¹.

El análisis de las estructuras electrónicas de los complejos cuadrados planos indican que los niveles de energía electrónica varían de acuerdo a la naturaleza de los ligandos, del ión central y de las posibles geometrías isoméricas que pueden adoptar⁵².

Chat, Galmen y Orgel⁵³ examinaron el espectro del

complejo $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ Fig.9, y asignan las transiciones d-d de baja energía, considerando una correspondencia simple entre las bandas PtCl_4^{2-} y el isomero trans ($D_{4h} \longrightarrow D_{2h}$).

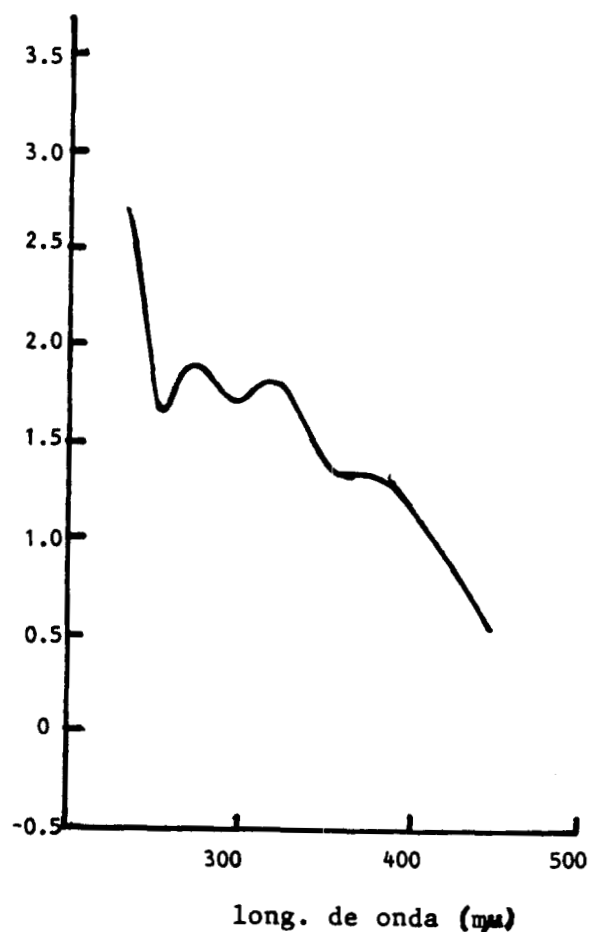


Fig. 9 ESPECTRO ULTRAVIOLETA DEL $\text{TRANS-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ⁵³

Cálculos de orbitales moleculares Extended Huckel, para los isómeros cis y trans de diclorodiaminplatino (II), fueron efectuados por Patterson et al⁵⁴ y compararon los resultados obtenidos con el ión tetracloroplatinato (II), presentando una clara evidencia de que la asignación hechos por Chatt, Galmen y Orgel⁵³ es bastante acertado solo para el isómero cis mientras que la disminución de simetría del isómero trans provoca cambios en la energía de orbitales como se observa en el diagrama de orbitales moleculares Fig.10^{54,55}.

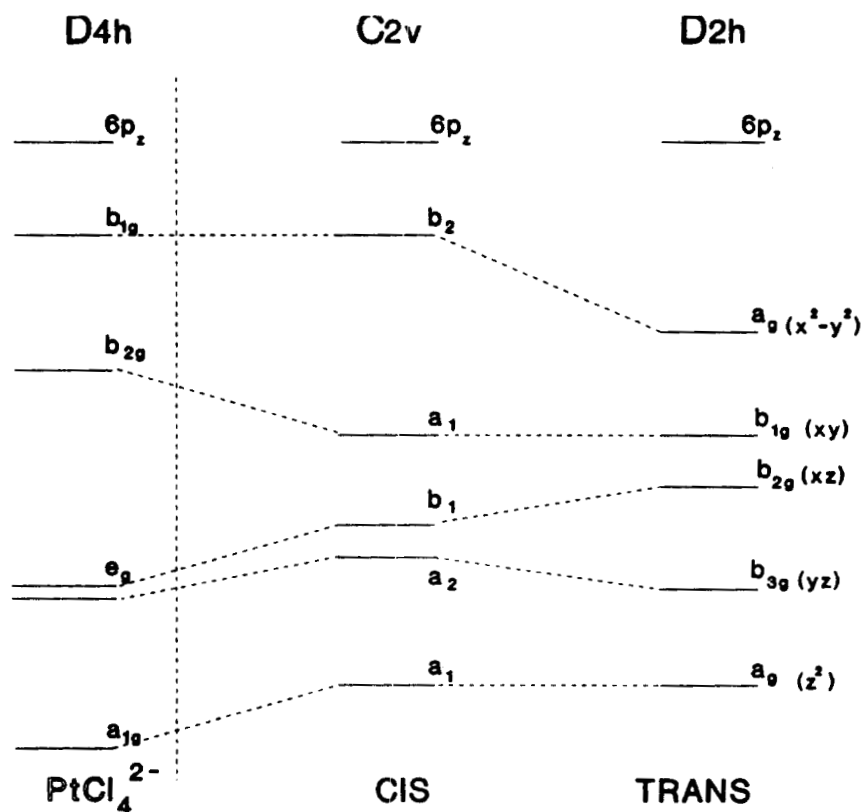


Fig. 10 DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES DE PtCl_4^{2-} (D4h), DEL CIS-[Pt(NH3)2Cl2] (C2v) Y TRANS-[Pt(NH3)2Cl2] (D2h).^{54,55}

UV-VIS.- El espectro de absorción en solución para el isómero trans muestra una banda a $31,700\text{ cm}^{-1}$ (315 nm) es asignada a una transición $d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (${}^1B_{1g}$). La banda a $36,700\text{ cm}^{-1}$ (272 nm) es asignada a la transición $d_{yz} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (${}^1B_{3g}$). Se observa una transición singulete - triplete sobre $26,900\text{ cm}^{-1}$ - 371 nm, asignada como en el isómero cis a $d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ (3B_g).

Así mismo se tienen transiciones $d \longrightarrow p$ a $46,500\text{ cm}^{-1}$ (215 nm) y $50,000\text{ cm}^{-1}$ (200 nm) , Tabla VI⁵⁴.

TABLA VI

ENERGIA DE TRANSICION DE LOS CATALIZADORTES Pt/SiO₂⁵⁴

ENERGIA		TRANSICION
(cm^{-1})	nm	
26,900	371	(3B_g) $d_{x^2-y^2} < \longrightarrow d_{xy}$
31,700	315	(${}^1B_{1g}$) $d_{x^2-y^2} < \longrightarrow d_{xy}$
36,700	272	(${}^1B_{3g}$) $d_{x^2-y^2} < \longrightarrow d_{yz}$
46,500	215	(${}^1B_{3u}$) $6p_z < \longrightarrow d_{xz}$
50,000	200	(${}^1B_{2u}$) $6p_z < \longrightarrow d_{yz}$

Por otro lado el espectro de absorción en estado sólido muestra pequeñas diferencias con las asignadas anteriormente hechas para las transiciones d-d, sin embargo las transiciones $d \longrightarrow p$ no son observadas, Tabla VII.⁵⁴

TABLA VII

ENERGIAS DE ASIGNACION DE LOS CATALIZADORES Pt/SiO₂⁵⁴

(PASTILLAS KBr)

ABSORCION		ASIGNAMIENTO
cm ⁻¹	nm	
27,000	370	(³ B _g) $d_{x^2-y^2}$ < — d_{xy}
32,300	309	(¹ B _{1g}) $d_{x^2-y^2}$ < — d_{xy}
43,500	230	(¹ B _{3g}) $d_{x^2-y^2}$ < — d_{yz}
---	----	-----
---	----	-----

INFRARROJO.- En el estudio de espectroscopía I.R. dos bandas importantes de baja intensidad aparecen en el espectro: Una cerca de 500 cm^{-1} debida al modo vibracional de alargamiento asimétrico Metal-Nitrógeno, otra vibración a 387 cm^{-1} equivalente a la participación de los átomos Pt-Cl. Además el espectro infrarrojo muestra a más bajas frecuencias absorciones debidas a la deformación en el plano de los enlaces Nitrógeno-Metal-Nitrógeno y Metal-Halógeno, Tabla VIII⁵⁶.

TABLA VIII

BANDAS DE ASIGNACION EN IR DE LOS CATALIZADORES Pt/SiO₂ ⁵⁶

TR [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] [*] CM ⁻¹	TR [Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] CM ⁻¹	ASIGNAMIENTO
572	506	Estiramiento Asimétrico Pt-N
365	330	Estiramiento Asimétrico Pt-Cl
220	252	Tijera Pt-N
195	225	Tijera Pt-Cl

* CALCULADOS

2.2.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂

Se prepararon catalizadores conteniendo 0.5 % ,1 % ,2 % de platino de acuerdo con los siguientes procedimientos y las condiciones de reacción fueron:

$$\text{PARA EL AGUA:} \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{TEOS}} = \frac{8}{1} \text{ (en volumen)}$$

$$\text{CONCENTRACION DEL SOLVENTE:} \quad \frac{\text{EtOH}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{1} \text{ (en volumen)}$$

CATALIZADORES Pt/SiO₂ ACIDOS.- Se pone a reflujo con agitación (Fig.11), la mezcla Etanol-Agua y el complejo $t\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ que se requiere para obtener el porcentaje de platino deseado en el catalizador final para $\text{Pt.sgH}^+-0.5\%$, $\text{Pt.sgH}^+-1\%$, $\text{Pt.sgH}^+-2\%$. Enseguida se le agrega a la mezcla HCl hasta lograr pH de 3. Una vez logrado el medio deseado se inicia el goteo constante del tetraetilortosilicato (TEOS) manteniendose a reflujo hasta formar el gel. El producto se seca en estufa a 80°C durante 18 hrs. y se calcina a 450°C durante 4 1/2 hrs (Fig.12).

CATALIZADORES Pt/SiO₂ BASICOS.- Se colocó en un reactor de vidrio como se observa en la Fig. 11, el Etanol y el agua a reflujo con agitación moderada. Posteriormente se le agrega la cantidad de $t\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ que se requiere para tener los porcentajes de platino deseado en el catalizador final para Pt.sgOH⁻-0.5% , Pt.sgOH⁻-1% , Pt.sgOH⁻-2% . Se le agrega a la solución NH₄OH hasta obtener un pH de 9 una vez logrado el medio deseado se adiciona por goteo el TEOS e mantiene a reflujo hasta la formación del gel. El producto se seca a 80°C por 18 hrs y se calcina posteriormente a 450°C por 4½ hrs (Fig.13).

CATALIZADORES Pt/SiO₂ IMPREGNADOS: El soporte de sílice se preparará por el método SOL-GEL a pHs de 3 y de 9 respectivamente. Este se mezcló con el $t\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ disuelto previamente en agua destilada con la cantidad de 1% de platino. Se mantuvo con agitación y temperatura de 60°C hasta sequedad. Posteriormente se seco en estufa a 80°C por 18 hrs y se calcino a 450 °C por 4½ hrs (Fig.14).

En la siguiente tabla IX se resumen los catalizadores elaborados.

TABLA IX
SISTEMAS CATALITICOS Pt/SiO₂ A EVALUAR

CATALIZADOR	Pt/SiO ₂	Pt/SiO ₂
PH	3	9
CONC. DE PT	Pt.sgH ⁺ -0.5% Pt.sgH ⁺ -1.0% Pt.sgH ⁺ -2.0% Pt.impH ⁺ -1.0%	Pt.sgOH ⁻ -0.5% Pt.sgOH ⁻ -1.0% Pt.sgOH ⁻ -2.0% Pt.impOH ⁻ -1.0%

2.2.1 MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas utilizadas en todos los casos fueron: trans-diclorodiaminplatino (II) 99.999% de pureza "GOLD LABEL" de Aldrich., Tetraetilortosilicato (TEOS) al 98% de pureza Aldrich., Etanol absoluto 99.99% de pureza Merck., Acido clorhídrico (36.5 % en H₂O) e hidróxido de amonio (NH₃ al 33 % en H₂O) reactivos analíticos J.T. Baker y agua deionizada.

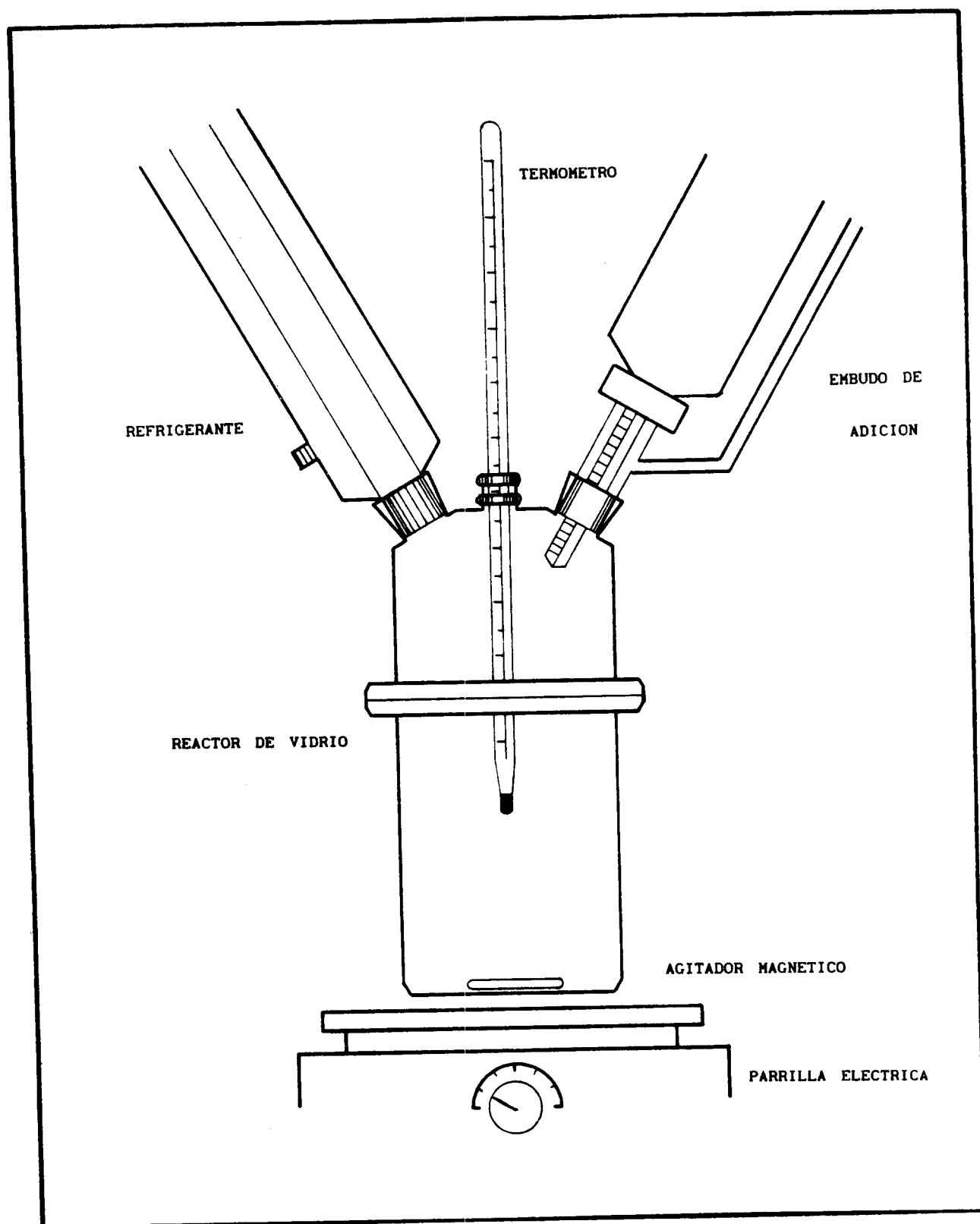


Fig. 11 Esquema del reactor para la Síntesis de catalizadores SOL-GEL

FIG. 12 .- DIAGRAMA DE SINTESIS DE CATALIZADORES
SOL-GEL ACIDO CON PT.

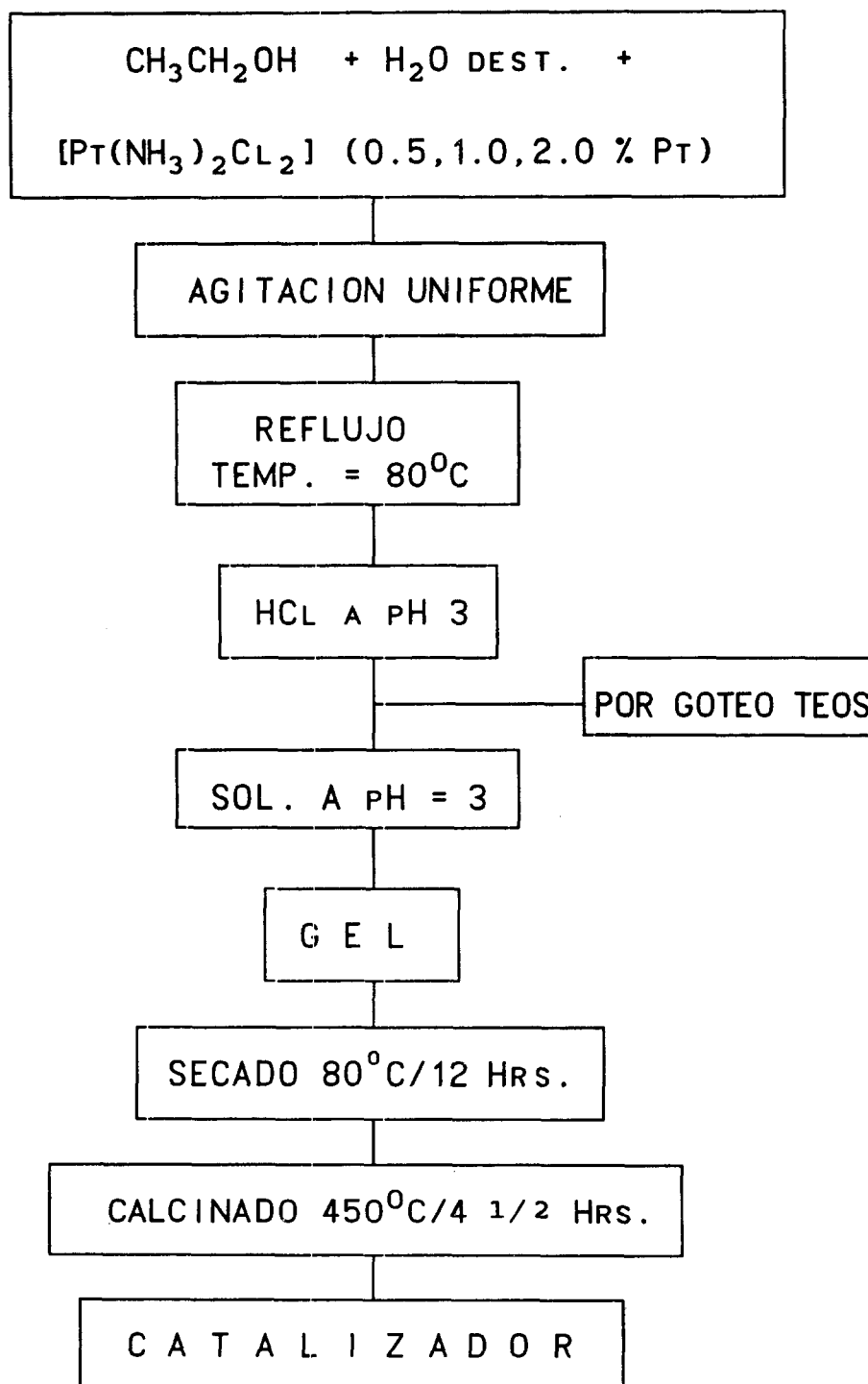


FIG.13 .- DIAGRAMA DE SINTESIS DE CATALIZADORES
SOL-GEL BASICO CON PT .

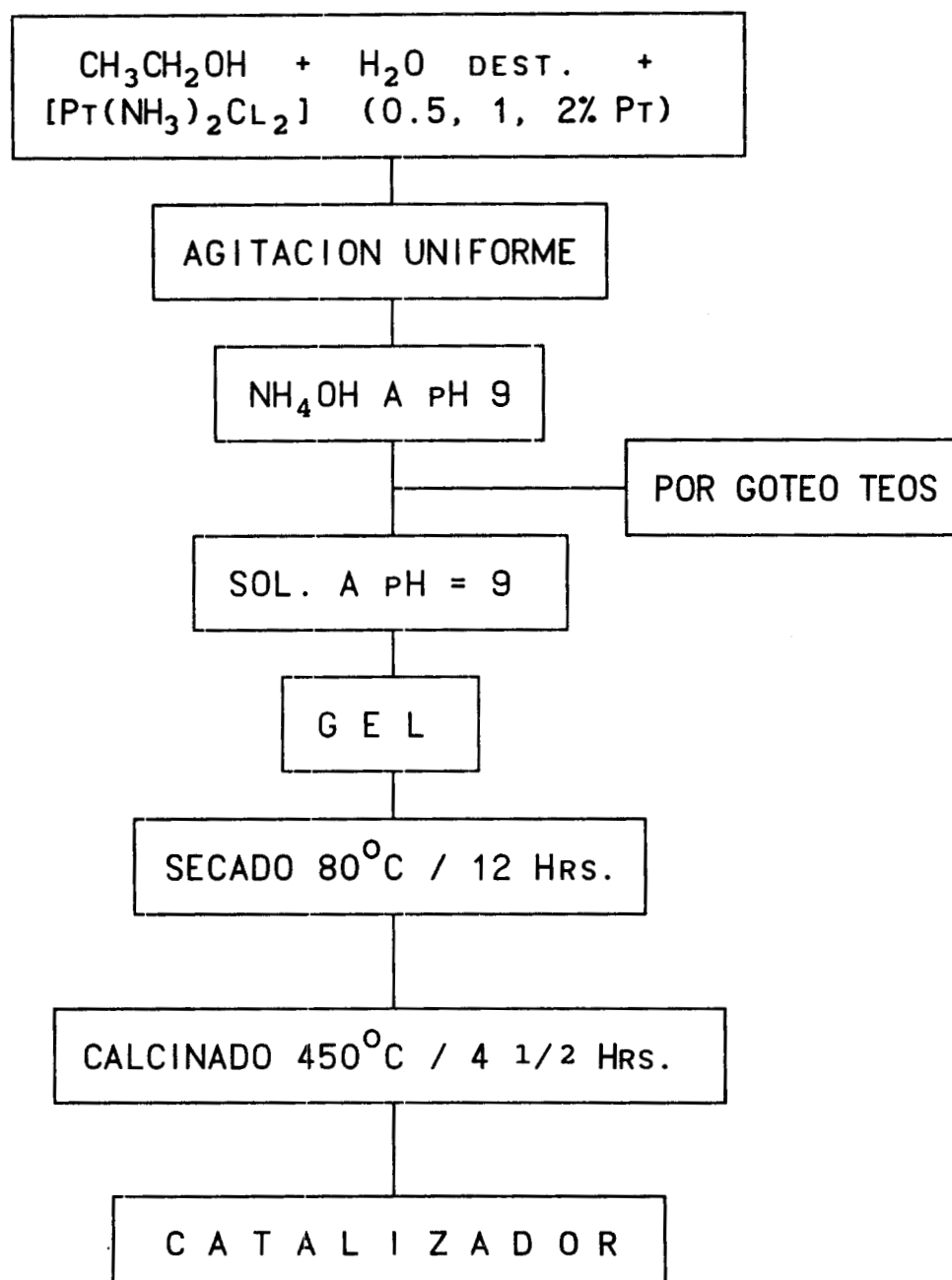
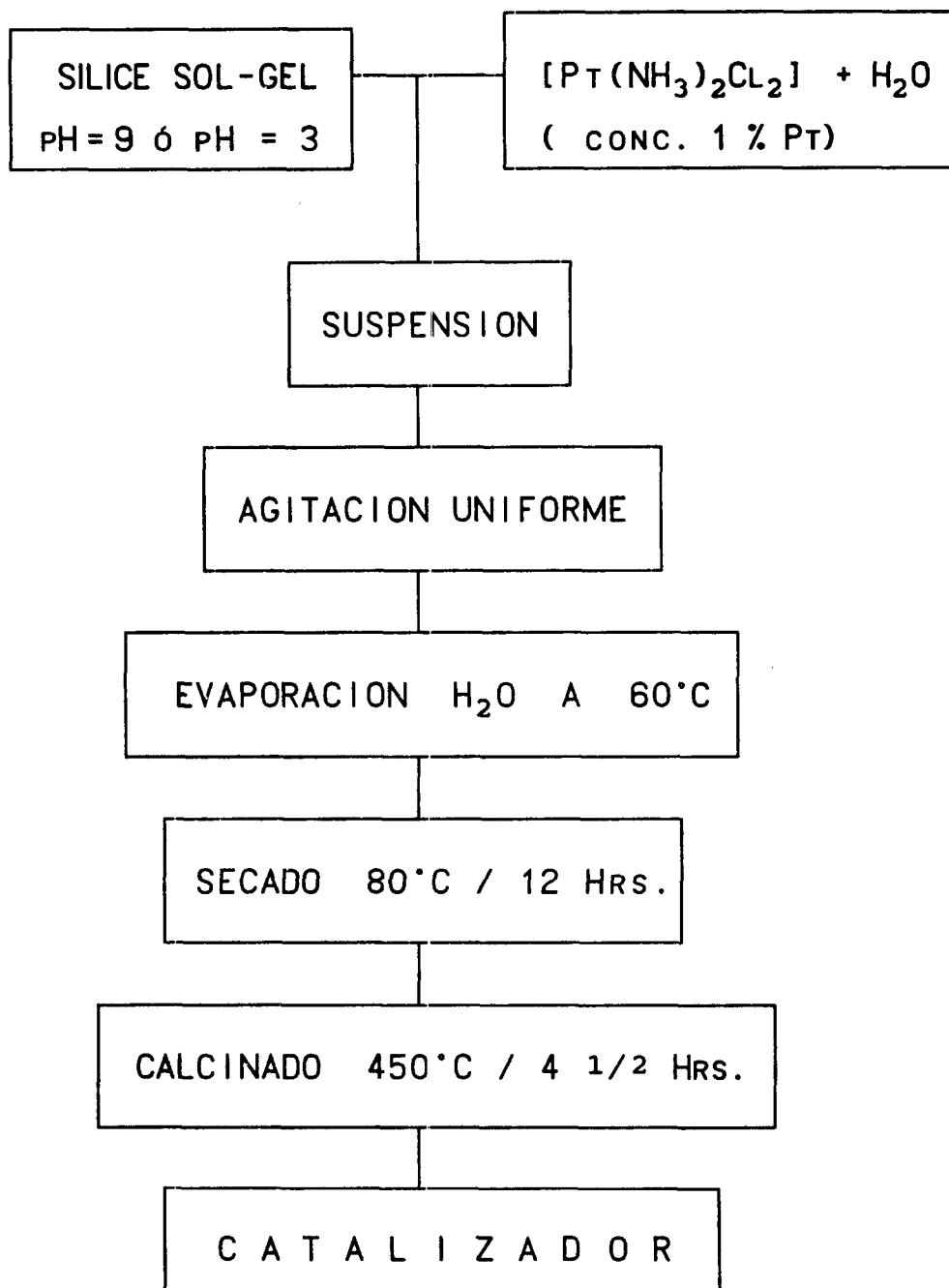


FIG. 14.- DIAGRAMA DE SINTESIS DE CATALIZADORES
IMPREGNADOS POR METODO TRADICIONAL.



CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

SOL-GEL Pt/SiO_2

CAPITULO III

CARACTERIZACION Y RESULTADOS DE LOS CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂

3.1.- EFECTO DEL MEDIO Y CONTENIDO METALICO EN LOS CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂.

Los catalizadores Pt/SiO₂ SOL-GEL presentan tiempos de gelación así como características texturales y morfológicas diferentes esto es debido al pH y de la concentración de metal (Tabla Xa).

De igual manera ocurre con los soportes (SiO₂), también elaborados por el método SOL-GEL, en este caso únicamente con la variación del pH, (Tabla Xb).

Los catalizadores básicos (NH₄OH), presentan una solución amarilla tenue al inicio de la reacción, al ajustar el pH a 9 se hace incolora, al agregar el TEOS se empieza a formar una suspensión blanca, al término de la gelación va de color blanco a gris sin presentar mucho cambio en el secado, cuando se calcina cambia de gris a negro dependiendo de la concentración de metal.

TABLA Xa

MORFOLOGIA DE LOS CATALIZADORES SOL-GEL Pt/SiO₂

CATALIZADORE Pt/SiO ₂	TIEMPO DE GELACION Hrs.	APARIENCIA	COLORACION	
			SECO	CALC.
PtsgH ⁺ - 0.5%	* & 3 20	Cristalina	incolora	gris
PtsgH ⁺ - 1.0%	2 18	Cristalina	gris	negro
PtsgH ⁺ - 2.0%	1 1/2 15	Cristalina	gris	negro
PtsgOH ⁻ - 0.5%	15" 25	Polvo	blanco	gris
PtsgOH ⁻ - 1.0%	15" 32	Polvo	gris	gris
PtsgOH ⁻ - 2.0%	15" 72	Polvo	gris	negro

TABLA Xb

MORFOLOGIA DEL SOPORTE SOL-GEL SiO₂

SOPORTE	TIEMPO DE GELACION Hrs	APARIENCIA	COLORACION	
			SECO	CALC.
SiO ₂ -H ⁺	* & 1 1/2 5	Cristalina	incolore	
SiO ₂ -OH ⁻	15" 22	Polvo	blanco	

• INICIO DE LA GELIFICACION

& FIN DE LA GELIFICACION

Los catalizadores ácidos (HCl) presentan una solución amarilla tenue al inicio de la reacción, al ajustar el pH a 3 se hace incolora, al adicionar el TEOS y empezar la gelación nos queda un gel cristalino e incoloro, al secarse quedan "cristales" incoloros o ligeramente grises, al tratarse térmicamente nos quedan "cristales" los cuales pasan de grises a negros. La coloración del sólido final depende del contenido de metal.

En la preparación de las sílices ácida y básica (pura), se observó menor tiempo de gelación a pH 3, obteniendo un gel completamente uniforme, cristalino e incoloro, que al ser secado se fragmenta en pequeños "cristales" aproximadamente 5 mm muy densos que no cambian su apariencia física durante la calcinación. En la sílice básica se empieza a formar una suspensión lechosa blanca aumentando su viscosidad en función del tiempo de reacción. Al tratarse térmicamente nos da un sólido poroso, poco denso con mucha estática debido a que el gel fresco (coloide) tiene nucleófilos ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) sin estabilizar en su estructura.

En general el tiempo de gelación es más corto cuando la síntesis es efectuada en medio ácido que en medio básico. En los catalizadores ácidos con los diferentes contenidos metálicos (0.5,1,2%) no se observa cambio en el tiempo de gelación. Sin embargo, en los básicos al aumentar la

concentración de metal aumenta el tiempo de gelación como se observa la Tabla IXa.

Los catalizadores que se prepararon por mojado incipiente (impregnación tradicional) con sílice sol-gel, tienen una apariencia similar a los preparados por el proceso sol-gel con el metal desde el inicio de la síntesis.

CARACTERIZACION

Los catalizadores se caracterizaron por espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR Nicolet 170-SX), por UV-VIS (reflectancia difusa) en un Cary 17-D (Varian), sus áreas se obtuvieron por el método BET usando un Micromeritics ASAP- 2000, su morfología y tamaño de partícula metálica se observaron por microscopía electrónica con un equipo Jeol JSM-35CF y el Jeol-100CX .

3.2.- Estudio infrarrojo de los Pt/SiO₂ SOL-GEL.

Los espectros vibracionales son analizados en la zona del medio IR 4000-300 cm⁻¹, presentando en general las bandas características de un sistema Pt/SiO₂ como se discuten a continuación: Los catalizadores ácidos a diferentes concentraciones de metal (0.5, 1, 2%) y diferente tratamientos térmicos se muestran en la (Fig. 15).

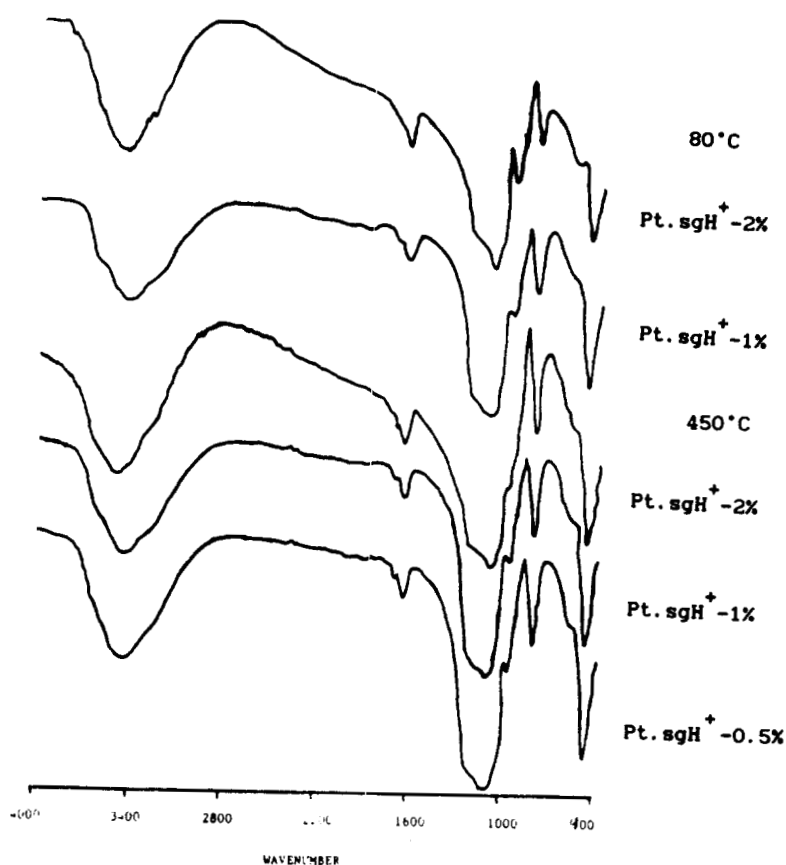


Fig. 15 Espectros IR del los catalizadores
SOL-GEL Pt/SiO₂ ácidos

En la región de 4000 a 2800 cm^{-1} (Fig.16) se observa una banda ancha a 3429 cm^{-1} , esta banda se ve deformada por pequeños hombros a mayor y menor Energía aproximadamente 3630 y 3300 cm^{-1} , estas bandas son asignadas a vibraciones fundamentales (O-H) de los diferentes hidróxilos presentes como son los silanoles (Si-OH), agua y etanol ocluidos en el gel. La banda de mayor intensidad 3429 cm^{-1} es asignada a los grupos silanoles los cuales permanecen después del tratamiento térmico. Unos autores^{57,58} dan importancia a estos grupos señalándolos como causantes de arreglos microcristalinos durante la etapa de postgelación relacionándolos con las señales de 900-950 cm^{-1} . H. Yoshimo et al⁵⁷ así como Brinker et al⁵⁹, afirman que esta banda a 950 cm^{-1} es de alargamiento Si-OH y SiO-H, modificando su intensidad al someterse a tratamientos térmicos.

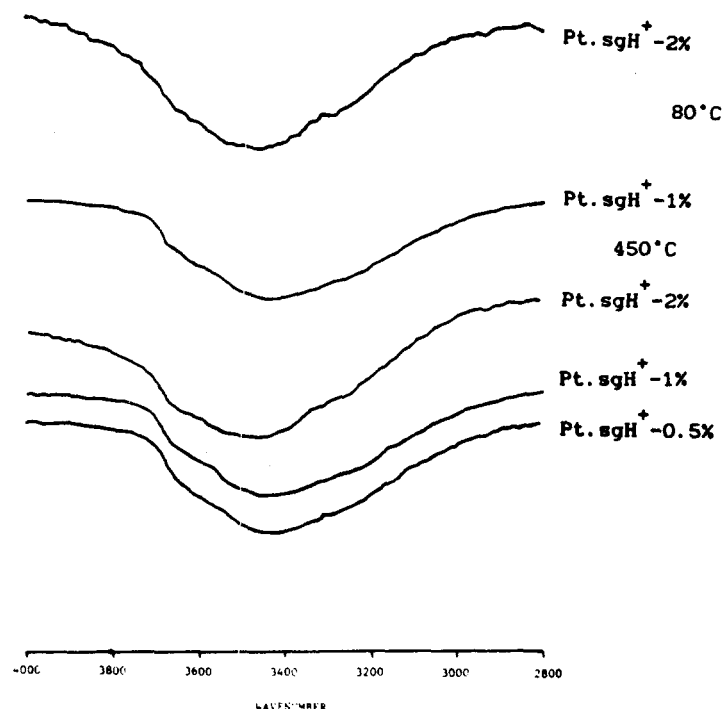


Fig. 16 Espectros de la región de vibraciones (O-H) de los catalizadores ácidos

Como se discutió anteriormente, la mayoría de los grupos hidróxilos son parcialmente reversibles a temperaturas menores de 450 °C y se vuelven irreversibles por encima de los 600°C. Esto es debido a los cambios microestructurales que sufre la sílice , dándonos como resultado sólidos más compactos, debido a la desorción de grupos orgánicos H₂O y solvente; y a la gran contracción que sufre la red.

A 1632 cm⁻¹ aparece una banda pequeña atribuida a vibraciones de flexión tipo tijera de la molécula de agua .

Las bandas más intensas del espectro se encuentran a 1160 y 1090 cm⁻¹ donde H. Yoshimo et al⁵⁷ las atribuye a alargamientos antisimétricos de los enlaces siloxanos de la red (Si-O-Si).

Las bandas por debajo de 900 cm⁻¹ son las que permiten caracterizar estructuralmente el sólido. Las bandas a 801 cm⁻¹ y 463 cm⁻¹ se atribuyen a alargamientos simétricos (←Si-O-Si→) respectivamente. Sin embargo, la banda a 463 cm⁻¹ D.L.Segal⁶⁰ la atribuye a deformaciones estructurales del material.

H.Yoshimo et al⁵⁷ reportan un análisis estructural detallado de sistemas de sílice y atribuyen una banda interesante y pequeña a 550-600 cm⁻¹, asignada a sistemas

ordenados ocasionados por la formación de anillos tetraméricos siloxanos⁶¹.

En la Fig.17, se muestra una ampliación en la zona de baja energía del mediano I.R. con el propósito de mostrar unas pequeñas bandas para poder observar los enlaces de Pt .

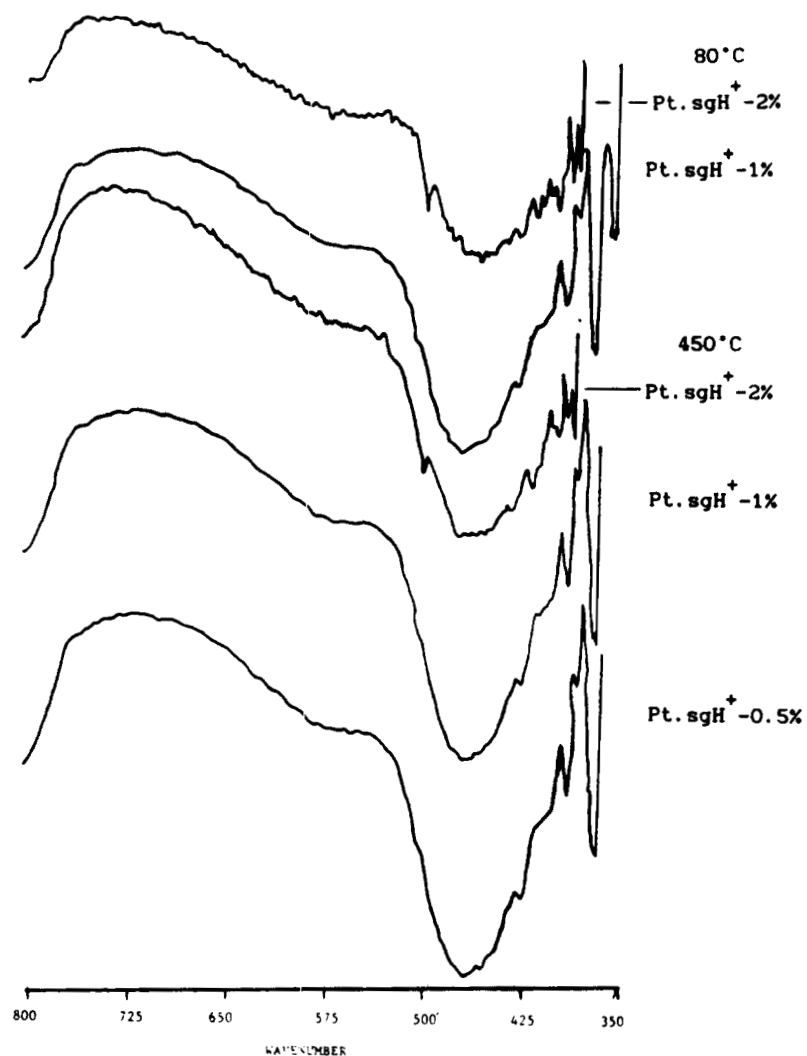


Fig. 17 Espectros con las bandas características de enlace Pt en los catalizadores ácidos

Teniendo una banda bien definida asignada por Nakamoto⁶² a la vibración fundamental de alargamiento Pt-N a 495 cm^{-1} , además de un doblete (377 y 365 cm^{-1}), que corresponden a la zona de vibraciones fundamentales de Pt-Cl.

A 385 cm^{-1} se observa una banda de flexión Pt-O y un pequeño hombro a 575 cm^{-1} ocasionado por una vibración de alargamiento Pt-OH debida a la interacción que existe entre el metal y el soporte a través de los grupos silanoles terminales⁶³. Es interesante hacer notar que el incremento de la cantidad del complejo da origen a un mayor número de bandas en esta zona Fig.17C .

La Fig. 18, muestra los espectros de Pt/SiO₂ en medio básico, los cuales son similares a aquellos discutidos anteriormente, sin embargo existen algunas diferencia entre ambos por ejemplo en primer lugar la banda de los grupos -OH tiene el hombro del silanol de alta energía mas definido a 3665 cm^{-1} , y el pequeño hombro de agua coordinada aproximadamente a 1696 cm^{-1} no está presente Fig 19. La Fig.20 nos muestra la zona en la que se observa el metal, siendo igual a los de medio ácido.

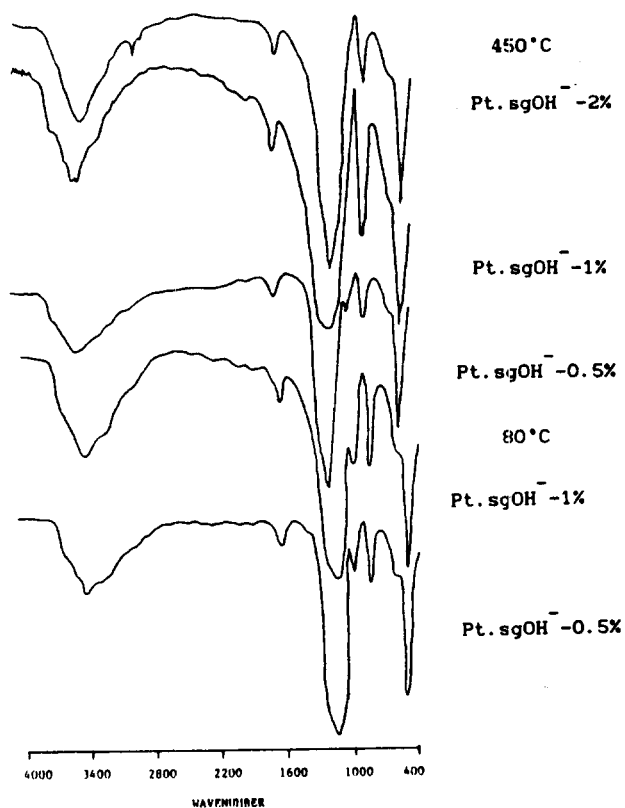


Fig. 18 Espectros IR de los catalizadores
SOL-GEL Pt/SiO₂ básicos.

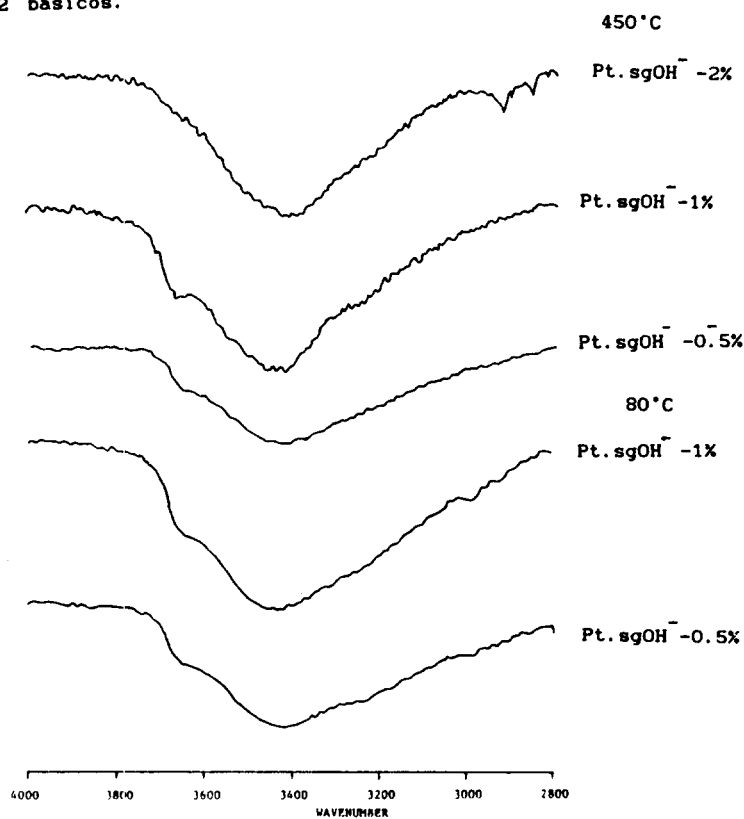


Fig. 19 Espectros IR con las bandas características
del radical (O-H) en catalizadores básicos

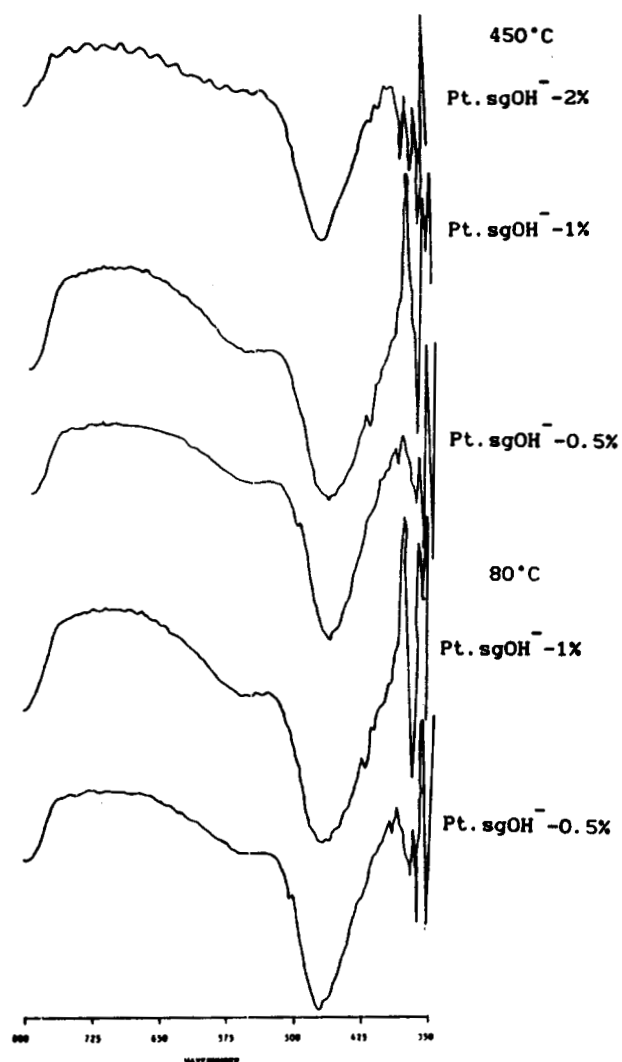


Fig. 20 Espectros IR con las bandas características de enlaces Pt en los catalizadores básicos

En los catalizadores con 1% Pt impregnados a los diferentes pHs en sílice sol-gel se observan las mismas bandas características que los espectros donde se prepararon incorporándole el complejo metálico dentro del proceso de gelificación Fig. 21 . Esto es porque la impregnación se hizo

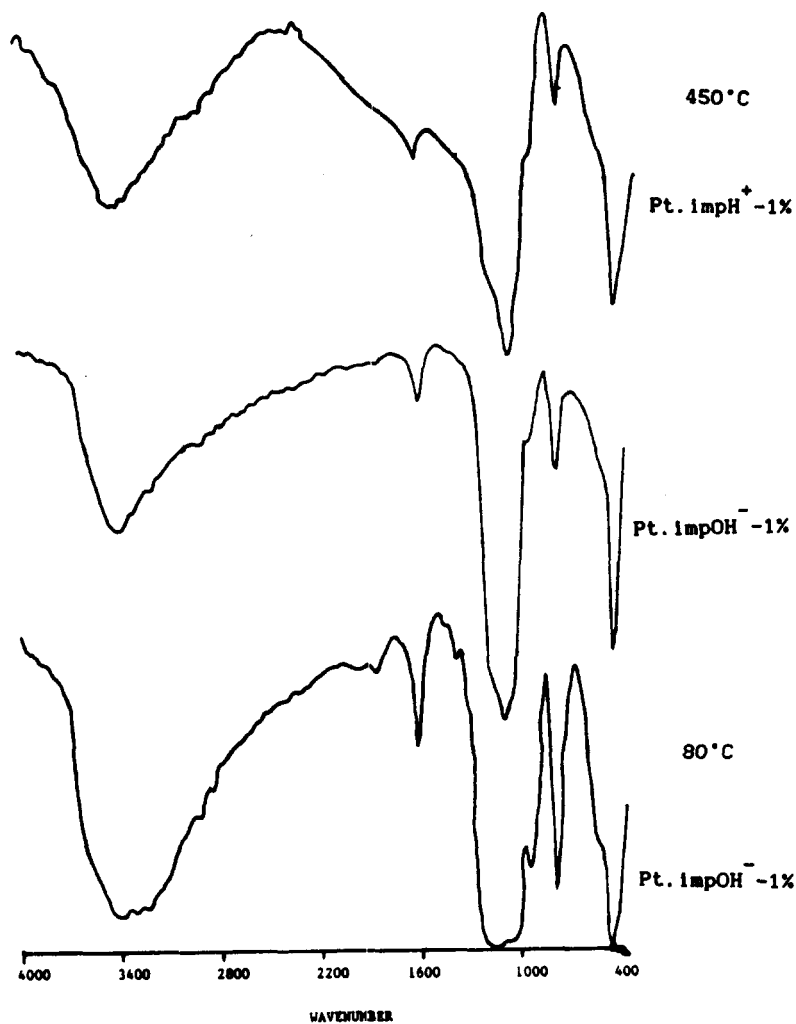


Fig. 21 Espectros IR de catalizadores Pt/SiO₂ impregnados al 1%

sobre SiO₂-s.g.(70°C) la cual todavía se comporta como un coloide, y al soportarle el metal en medio acuoso, tiende a comportarse como los elaborados por el método SOL-GEL . Sin embargo las bandas de 495 y 400-350 cm⁻¹ características de los estados del platino que aparecen en los SOL-GEL discutidas anteriormente no se presentan en estos catalizadores impregnados Fig. 22.

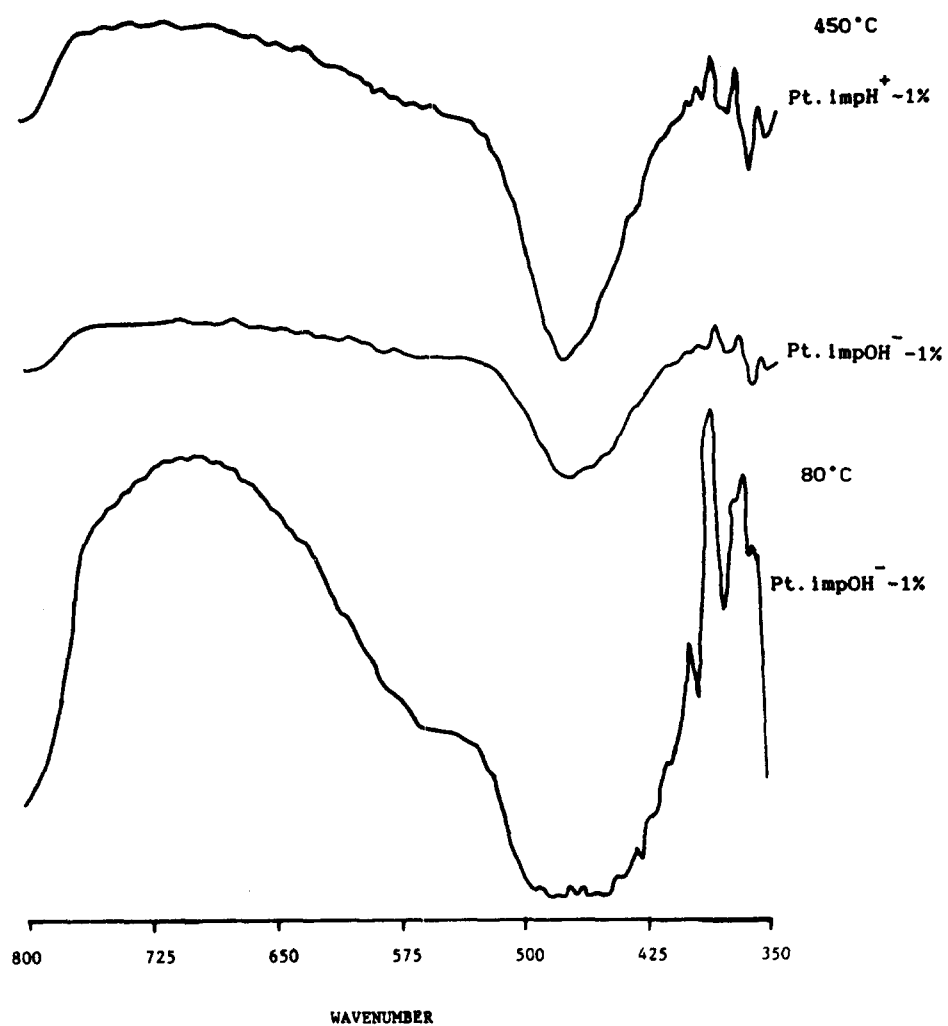


Fig. 22 Espectros IR de los catalizadores Pt/SiO₂
impregnados en la región 800-350 cm⁻¹

3.3.- ESTUDIOS UV-VIS (REFLECTANCIA DIFUSA) A LOS Pt/SiO₂ SOL-GEL.

En los catalizadores a pH 3 (Fig. 23) y pH 9 (Fig.24) se observa una pequeña banda de TC entre 220 y 230 nm, debida a la transición electrónica metal-ligando $[(\Pi) Cl \rightarrow \sigma Pt]^{67}$

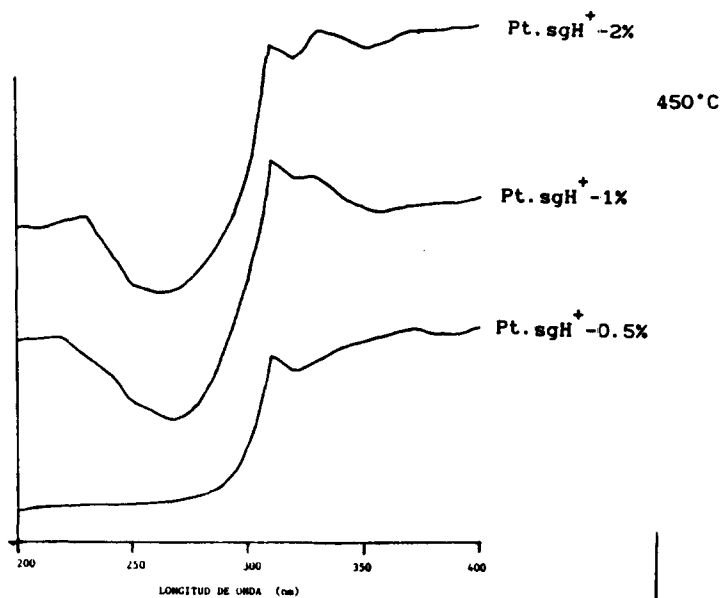


Fig. 23 Espectros UV de catalizadores Pt/SiO₂
SOL-GEL ácidos

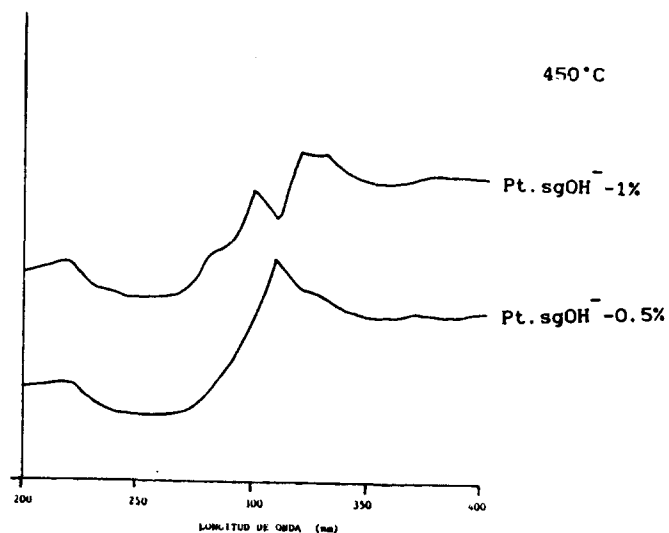


Fig. 24 Espectros UV de catalizadores básicos
SOL-GEL Pt/SiO₂

A 310 nm aparece una banda intensa asignada a transiciones TC [$^1A_{1g} \longrightarrow ^1A_{2g}$] de los ligandos amino. Además los catalizadores ácidos (Fig. 23) presentan una banda aproximadamente a 330 nm debida a una transición electrónica de transferencia de carga $Pt \longrightarrow OH$, [$e_g(Pt) \longleftarrow \pi(OH)$]. Esta banda se incrementa al aumentar el contenido de metal⁶⁷.

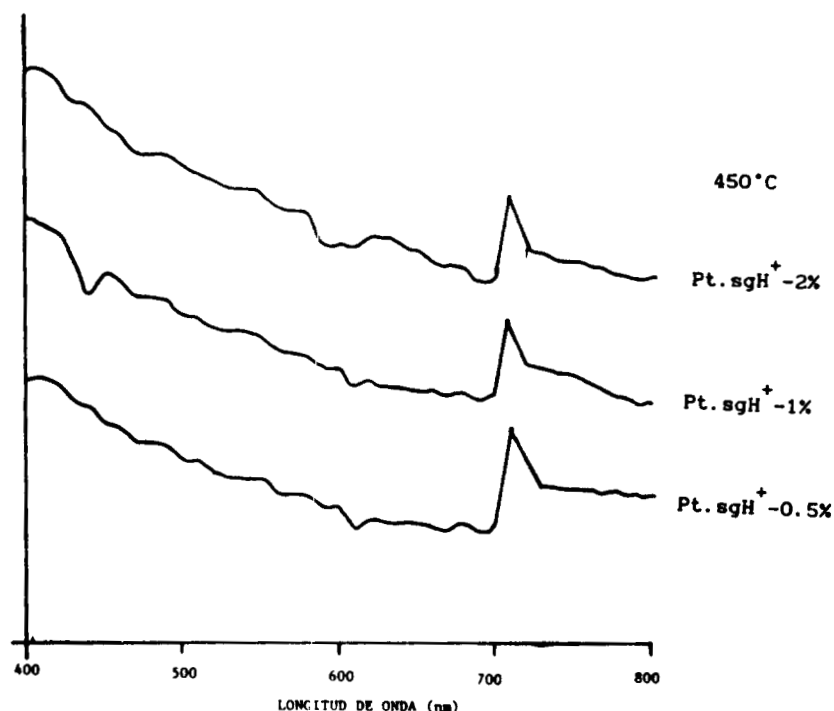


Fig. 25 Espectros VIS de catalizadores ácidos SOL-GEL Pt/SiO₂

En los catalizadores en medio básico (Fig. 24), aparece una banda a 270 nm que corresponde a una transición de TC del $Cl \longrightarrow Pt$, [$^1A_{1g} \longrightarrow ^1E_{1g}$]⁶⁷.

En la región visible a 412-420 nm aparece la transición electrónica d-d asignada a [$^1A_{1g} \longrightarrow ^3E_{g1}$] característica del complejo $t-[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (Fig. 25 y 26).

Entre 500 y 700 nm aparece una pequeña banda que puede ser ocasionada por el complejo de Pt, ya sea una disminución de la fuerza de los enlaces metal-ligando, y disminuyendo el valor $\Delta = 10Dq$ del platino, o debido a la presencia de los grupos OH de la sílice, por lo que distorciona la simetría del complejo.

A 710 nm existe una banda intensa y es asignada a la transición electrónica entre el Pt y OH del soporte, Fig.25 para los catalizadores ácidos y en la Fig. 26 se observan los catalizadores básicos.

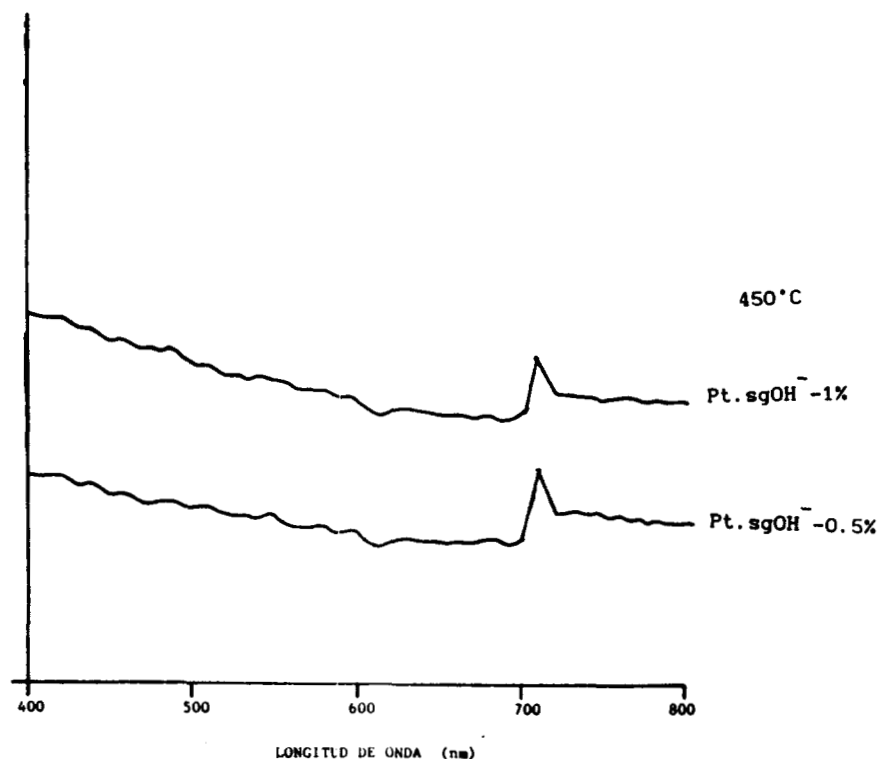


Fig. 26 Espectros VIS de catalizadores Pt/SiO₂ básicos SOL-GEL

3.4.- FISISORCION DE NITROGENO DE LOS Pt/SiO₂ SOL-GEL.

En las pruebas de fisisorción de Nitrógeno aplicados a los catalizadores SOL-GEL Pt/SiO₂, se utilizó la ecuación de Brunauer-Emmett y Teller (BET) para la interpretación de las isotermas de adsorción/desorción.

Esta técnica nos da la información del área superficial, volumen de poro, área de poro y radio promedio de poro^{31,64}.

En el análisis antes citado, el efecto más transcendental en la textura de los catalizadores Pt/SiO₂ es el relativo a la acidez o basicidad del medio de reacción (pH), ya que las áreas superficiales son completamente diferentes en los catalizadores obtenidos en medio ácido HCl (pH = 3) y en medio básico NH₄OH (pH = 9), como se muestra en subtabla V.

La tendencia de la isoterma dependera de la forma y tamaño de los poros en el gel. Generalmente las isotermas de adsorción son cinco³¹Fig. 27 :

Tipo I: La adsorción es limitada a pocas capas moleculares.
Es usualmente encontrada en sólidos microporosos.

Tipo II: Frecuentemente se encuentra en sólidos no porosos o

sólidos con tamaño de poro mayores a lo microporosos.

Tipo III: Los calores de adsorción son menores que el calor licuefacción del adsorbato

SUBTABLA V

CARACTERISTICAS TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES Pt/SiO₂

CATALIZADORES	AREAS SUPERFICIALES m ² /g
Pt.sgH ⁺ - 0.5 %	490
Pt.sgH ⁺ - 1.0 %	590
Pt.sgH ⁺ - 2.0 %	622
Pt.impH ⁺ - 1.0 %	558
Pt.sgOH ⁻ - 0.5 %	49
Pt.sgOH ⁻ - 1.0 %	14
Pt.sgOH ⁻ - 2.0 %	63
Pt.impOH ⁻ - 1.0 %	114

Tipo IV: Ocurre en adsorbentes que tienen poros de diámetros mayores de 30 Å.

Tipo V: Resulta de los pequeños potenciales de interacción entre el adsorbato - adsorbente presentandose para sólidos macroporosos a microporosos.

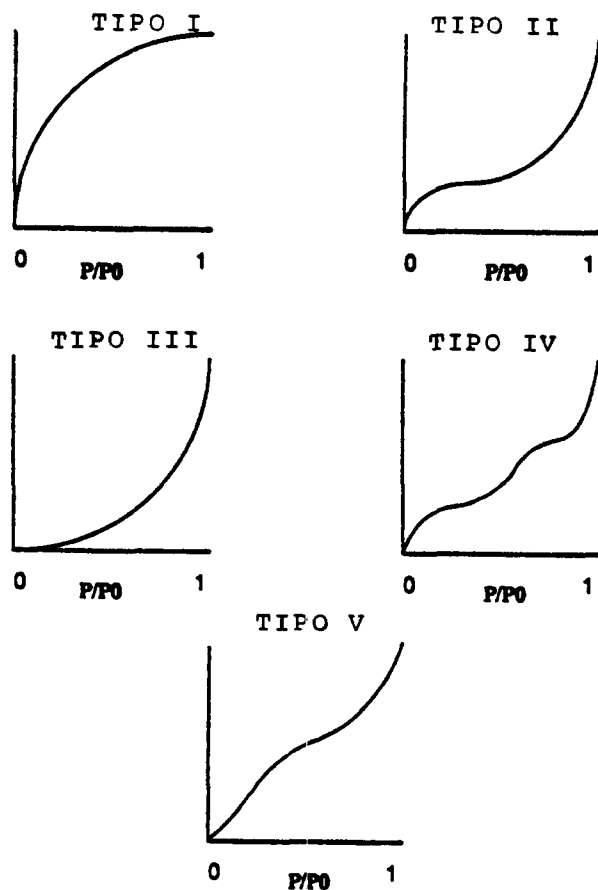


Fig. 27 Representación esquemática para diferentes tipos de isothermas de adsorción.³¹

El resultado de las curvas manifiesta un loop histérico Fig. 28 dandonos información de la forma del poro, se puede definir como sigue³¹:

Tipo A: Poros cilindricos abiertos en ambos extremos

Tipo B: Poros en forma de rejilla o poros interplanares.

Tipo C: Mezcla de poros cónicos-cuneiformes abiertos por ambos extremos.

Tipo D: Forma de poros cónicos-cuneiformes con cuello estracho en uno o ambos extremos.

Tipo E: Poros tipo cuello de botella.

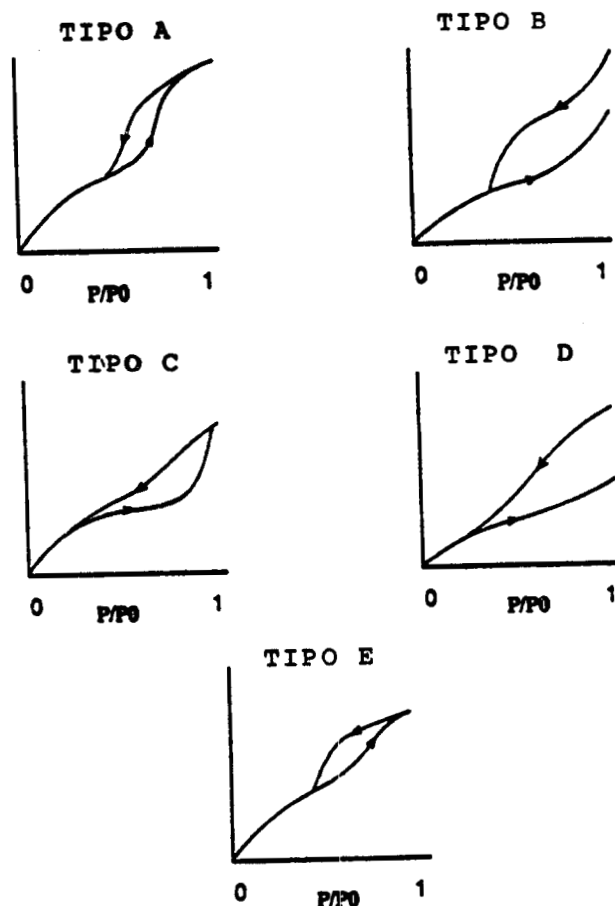


Fig. 28 Representación esquemática de los diferentes tipos de loops histéricos.³¹

En los catalizadores preparados en medio ácido, las áreas superficiales son grandes (490 a 622 m²/g), se tiene una estructura uniforme. En la Fig.29, se muestran las gráficas con las isothermas de adsorción/desorción correspondiendo a sólidos microporos del tipo I de diámetro inferior a 25 Å Fig.30, como se puede apreciar en la Tabla XI de clasificación de poros⁶⁴.

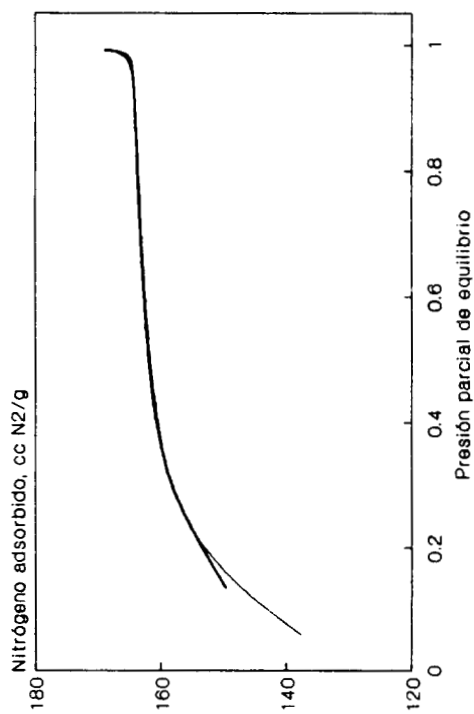
TABLA XI
CLASIFICACION DE PORO DE ACUERDO A SU TAMAÑO ⁶⁴

CLASIFICACION	TAMAÑO
MICROPOROS	0 Å - 25 Å
MESOPOROS	25 Å - 500 Å
MACROPOROS	MAS DE - 500 Å

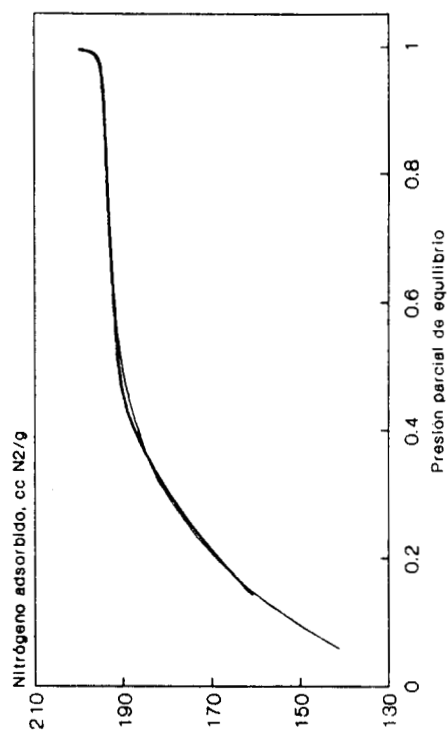
Los catalizadores preparados en medio básico sufren una caída de área ($14 - 69 \text{ m}^2/\text{g}$), teniendo estructuras no uniformes. En la Fig. 31, se muestran las gráficas con las isothermas adsorción/desorción correspondientes a la tipo V, presentando microporos y macroporosos como se observa en la Fig. 32. Estos catalizadores presentan un loop histérico de la forma tipo A (Fig.28)

El catalizador impregnado (SiO_2 , pH3) se comporta igual que los preparados por el método sol-gel cuando se incorpora el metal en el sol, como se puede apreciar en las Fig.29 y 30.

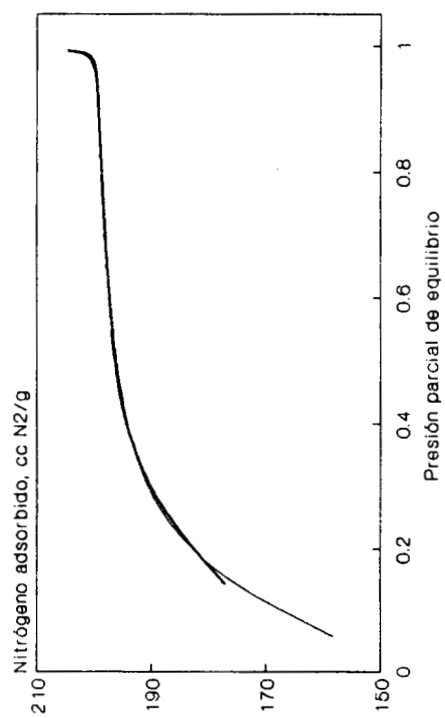
El catalizador impregnado (SiO_2 , pH9) tiene una área superficial de $114 \text{ m}^2/\text{g}$. La isoterma de adsorción/desorción se observa en la Fig. 31, es del tipo V presentando macroporos como se observa en la Fig. 32.



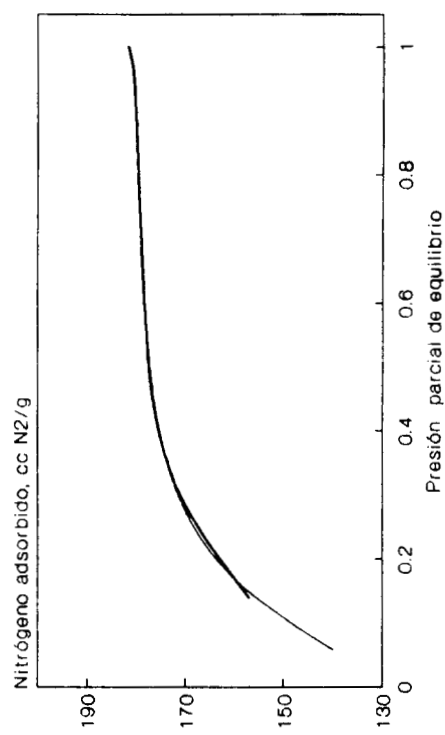
Pt sg H -0.5%



Pt sgH -1.0%

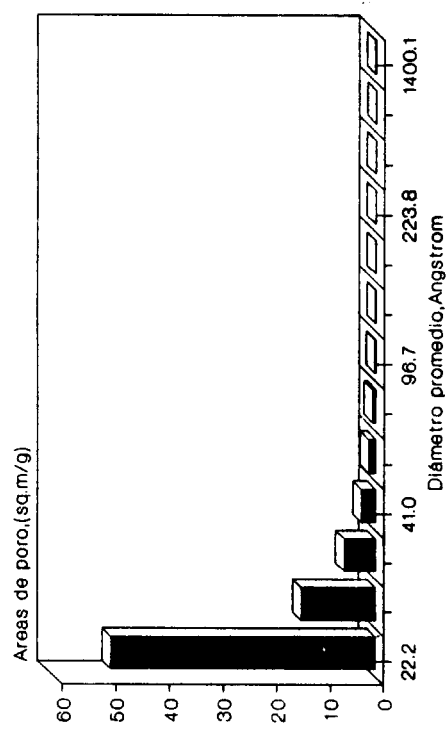


Pt sgH -2.0%

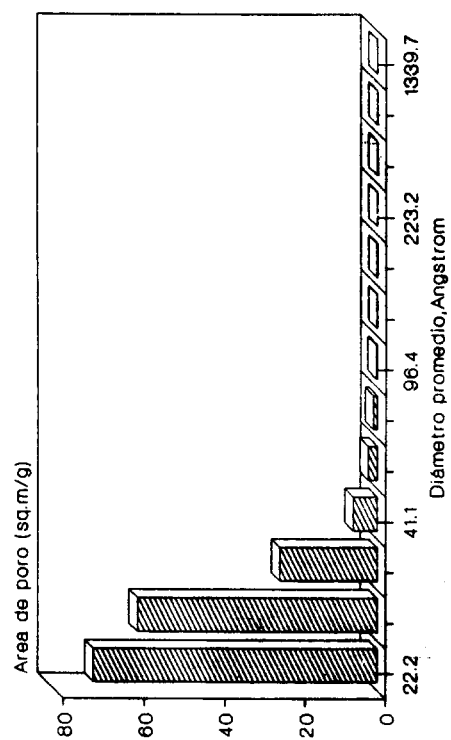


Pt impH -1.0%

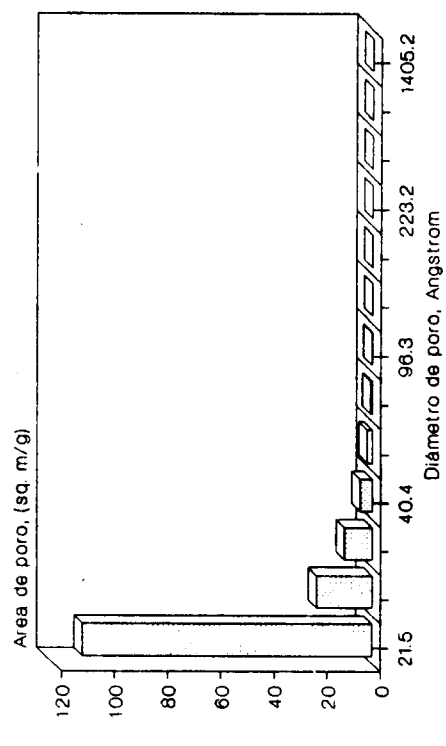
Fig. 29 Isotermas de adsorción/desorción de catalizadores ácidos.



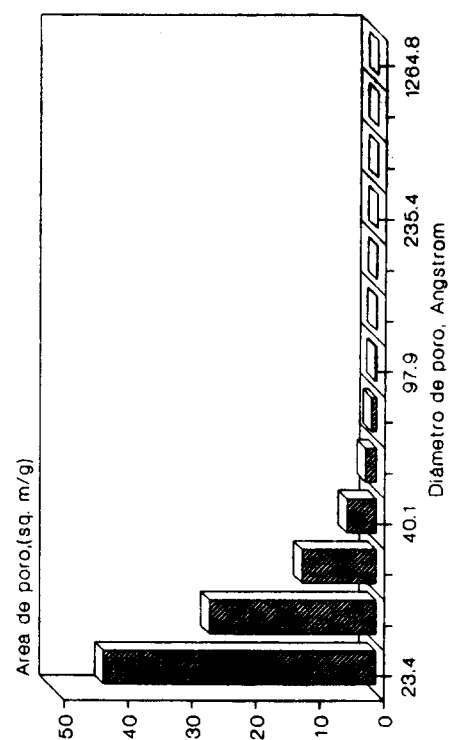
Pt.sGH -0.5%



Pt.sGH -1%

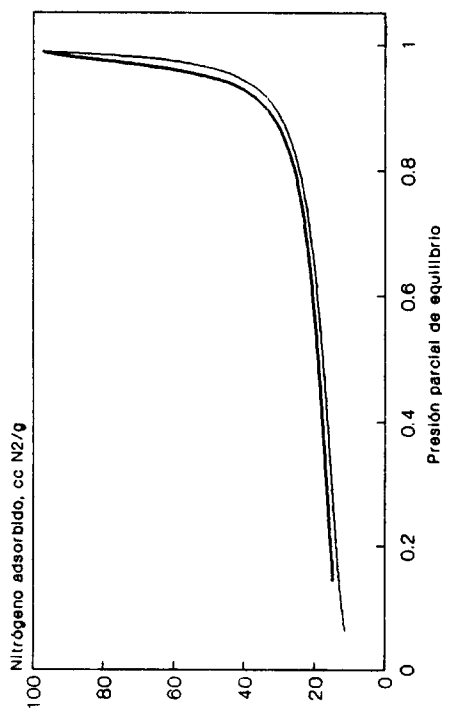


Pt.sGH -2.0%

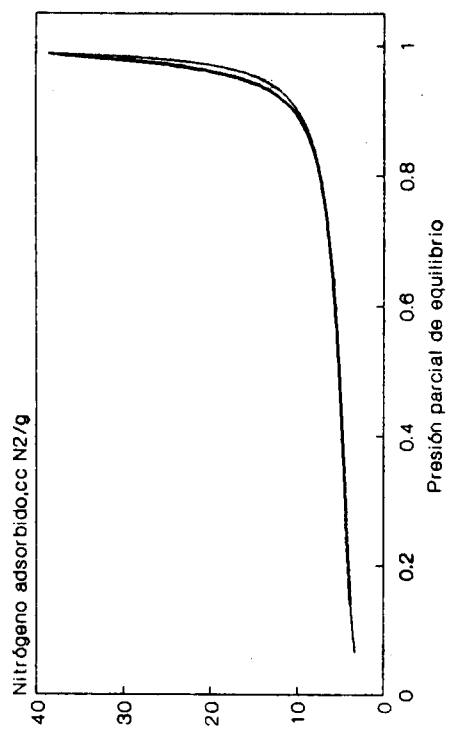


Pt.imPH -1.0%

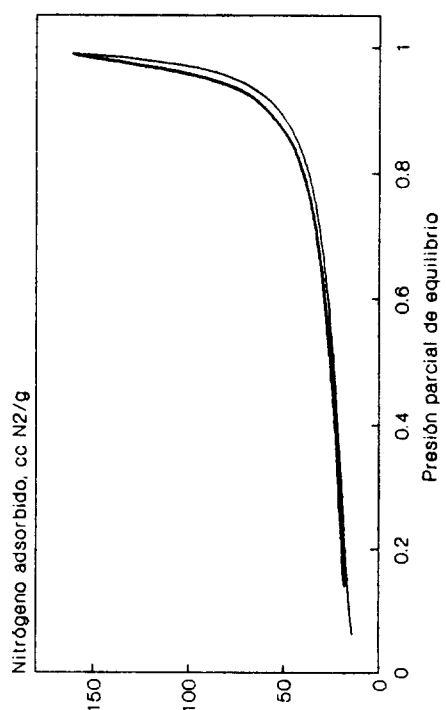
Fig. 30 Distribución de tamaño de partícula de catalizador ácido.



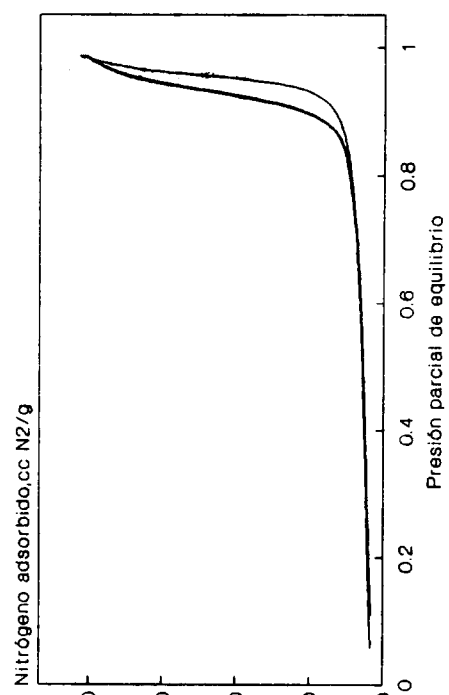
Pt.sgOH -0.5%



Pt.sgOH -1.0%

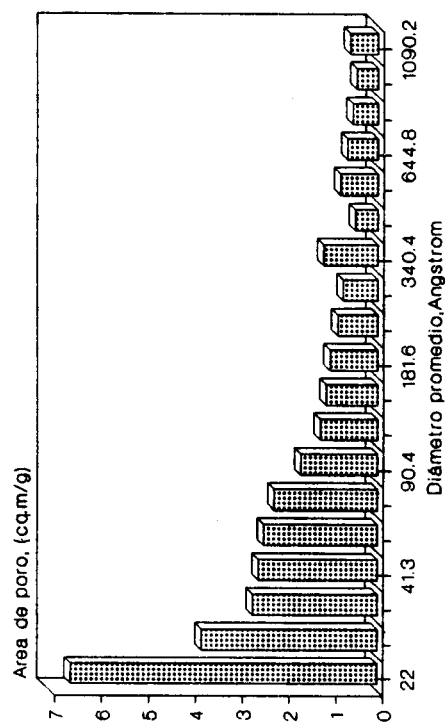


Pt.sg OH -2.0%

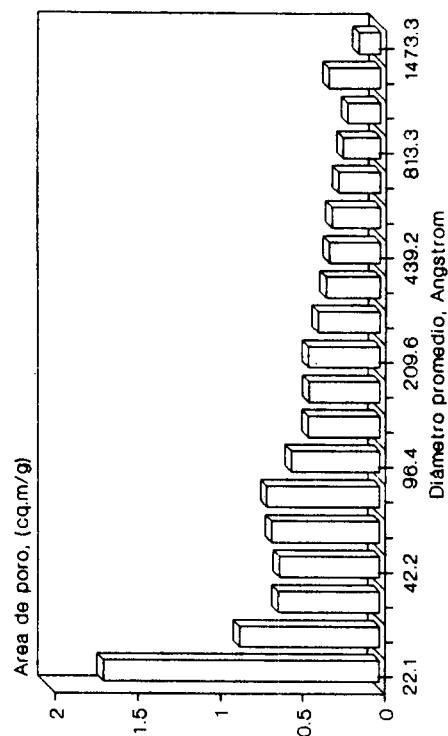


Pt.impOH -1.0%

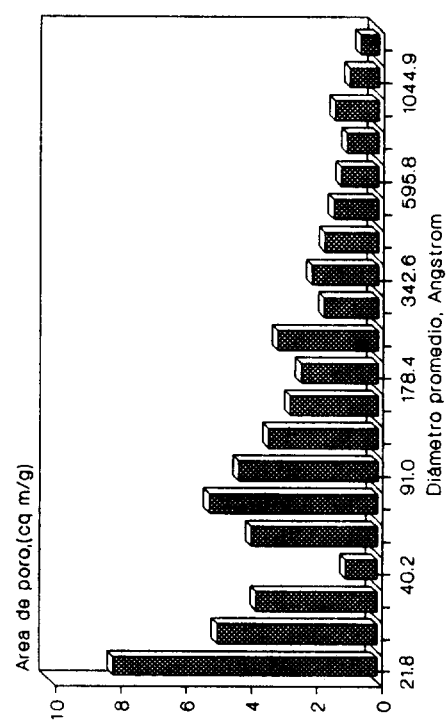
Fig. 31 Isotermas de adsorción/desorción de catalizadores básicos.



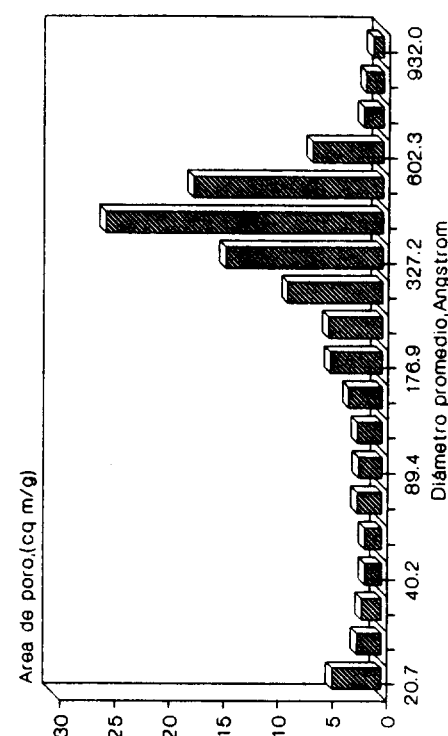
Pt.sgOH -0.5%



Pt.sgOH -1.0%



Pt.sgOH -2.0%



Pt.impOH -1.0%

Fig. 32 Distribución de tamaño de partícula de catalizador básico.

3.5.- ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA A LOS Pt/SiO₂ SOL-GEL.

La microscopía es el método más directo para proporcionar la morfología superficial de los sólidos⁶⁵.

La microscopía electrónica de transmisión (MET), es utilizada en catálisis para determinar la forma del sólido, tamaño de partículas metálicas soportadas y dispersión del metal⁶⁶.

Primeramente los catalizadores Pt/SiO₂ SOL-GEL se analizan por microscopía electrónica de barrido, en la Fig. 33 y 34 como se muestran las micrografías representativas. En los catalizadores ácidos Fig. 33, se observa una topografía de partículas de diversos tamaños irregulares y con aristas cortantes. En los catalizadores básicos Fig. 34, es posible apreciar partículas muy pequeñas formando agregados y/o aglomerados.

En la Fig. 35 se muestra la electromicrografía correspondiente a los catalizadores ácidos con 0.5% , 1.0% , 2.0 % de Pt, observándose el tamaño de partícula.

En la Fig. 36, se muestra la electromicrografía de los catalizadores básicos con concentración de Pt a 0.5 % , 1.0 %

y 2.0 % , observándose el tamaño de partículas metálicas.

En la Fig. 37, se muestran la electromicrografía de los catalizadores impregnados ácidos y básicos con 1 % de Pt, donde en el catalizador básico muestra una buena dispersión de partículas de Pt, mientras que en el catalizador ácido se observan zonas con buena dispersión y otras con partículas grandes cubiertas de partículas pequeñas.

Para determinar el tamaño y distribución de partículas de los catalizadores SOL-GEL Pt/SiO₂ se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (MET). En la Fig.38, se muestra la distribución de tamaño de partículas metálicas analizada por MET para los catalizadores ácidos, donde el mayor intervalo de tamaño es de 0-40 Å.

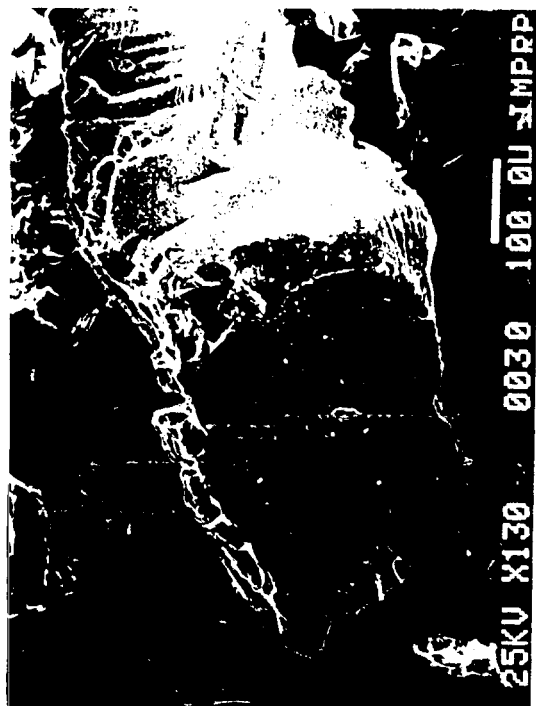
En la Fig. 39, se muestra la distribución de tamaño de partículas por MET, para los catalizadores básicos, teniendo un tamaño 0-15 Å.



Pt. 89H⁺ -0.5%



Pt. 89H⁺ -1%

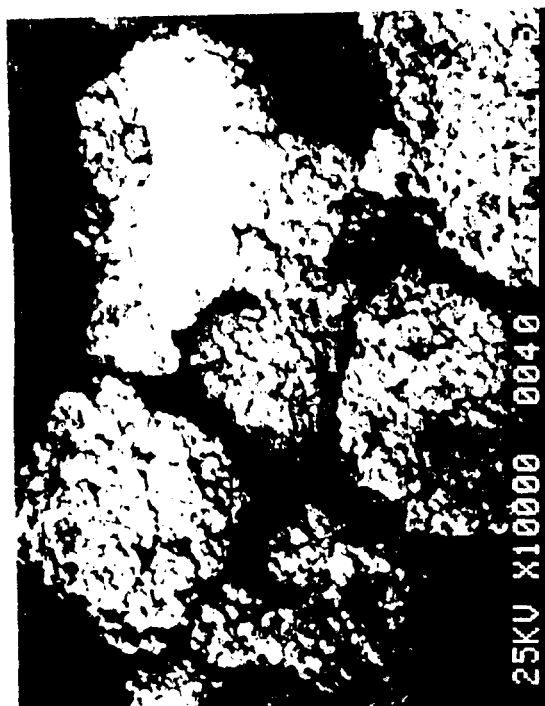


Pt. 89H⁺ -2%



Pt. 89H⁺ -1%

Fig. 33 Micrografías de catalizadores ácidos.



Pt. egOH -0.5%



Pt. egOH -1%

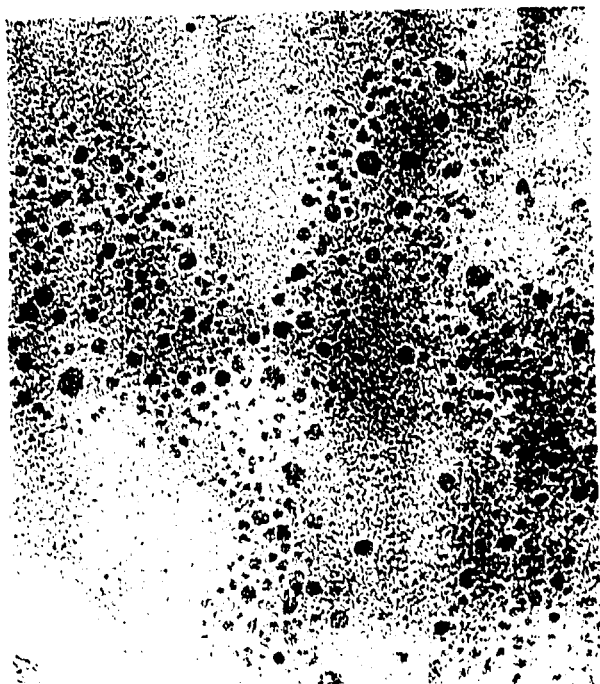


Pt. egOH -2%



Pt. impOH -1%

Fig. 34 Micrografías de catalizadores básicos.



Pt. $\text{sgH}^+ - 0.5\%$



Pt. $\text{sgH}^+ - 1\%$

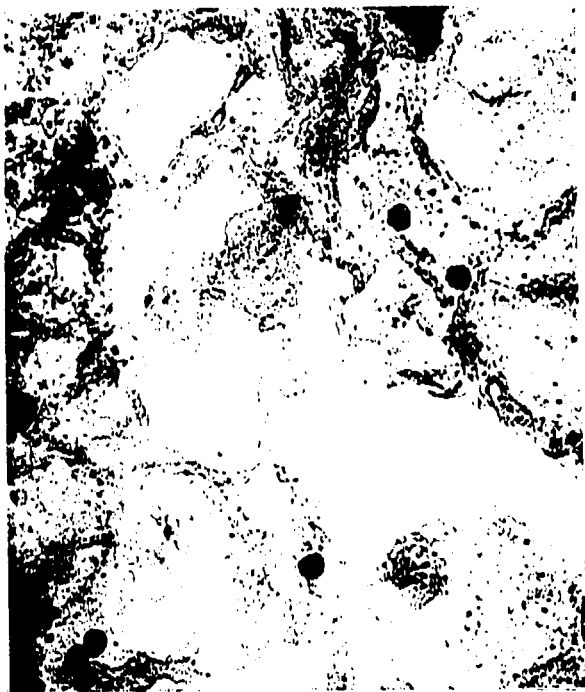


Pt. $\text{sgH}^+ - 2\%$

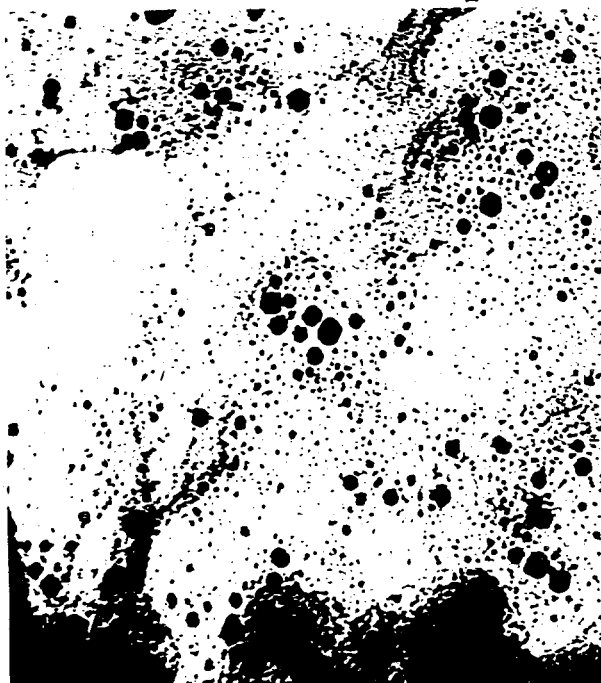
Fig. 35 Electrografías de catalizadores ácidos
a diferentes concentraciones de Pt.



Pt. sGOH -0.5M

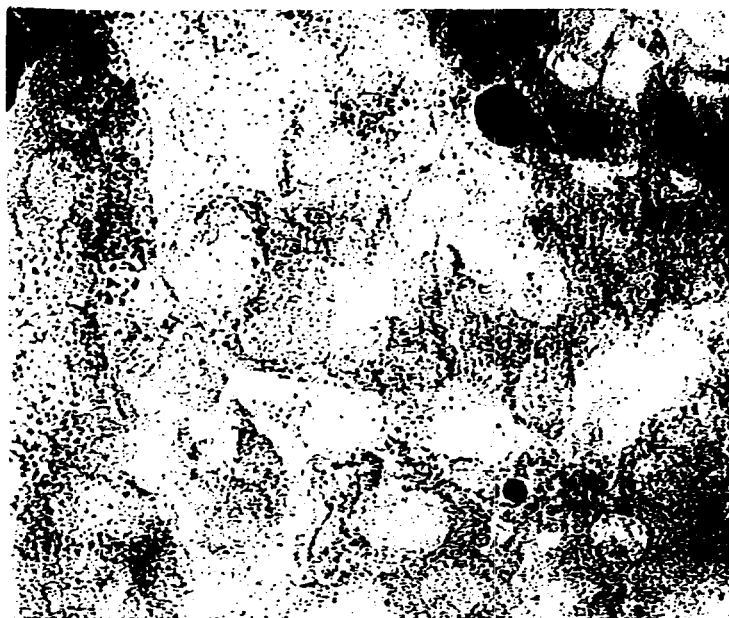


Pt. sGOH -1M

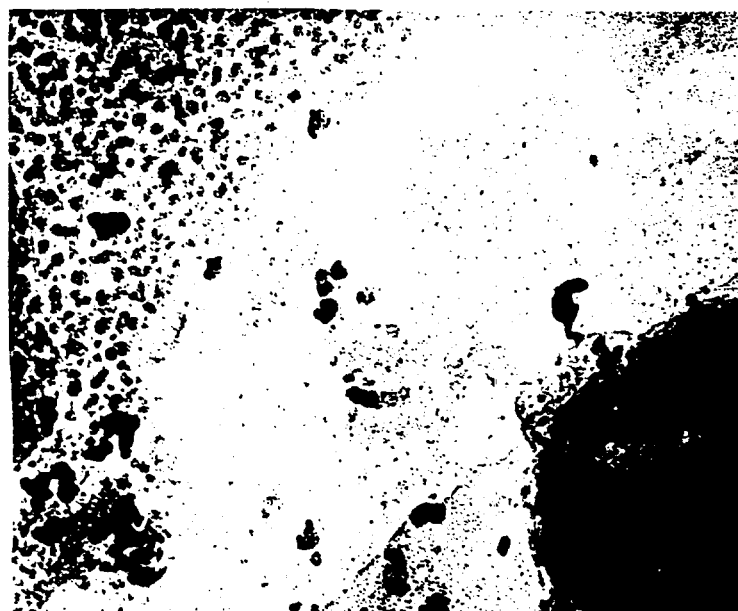


Pt. sGOH -2M

Fig. 36 Electromicrograffias de catalizadores
básicos a diferentes concentraciones
de Pt.



Pt. impOH -1M



Pt. impH⁺ -1M

Fig. 37 Electromicrograffías de catalizadores im-
pregnado básico y ácido.

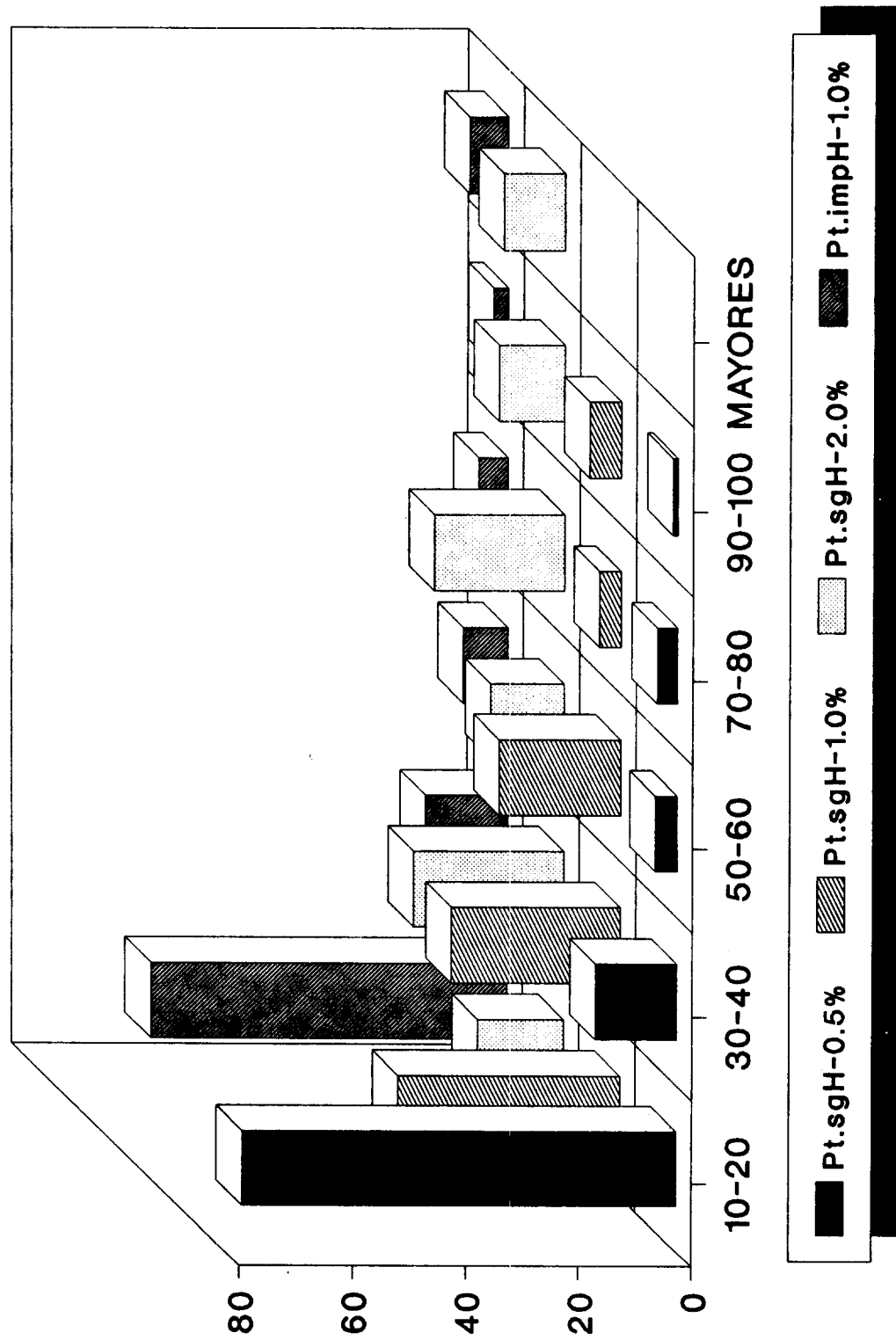


Fig.38 DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS METALICAS (MET)

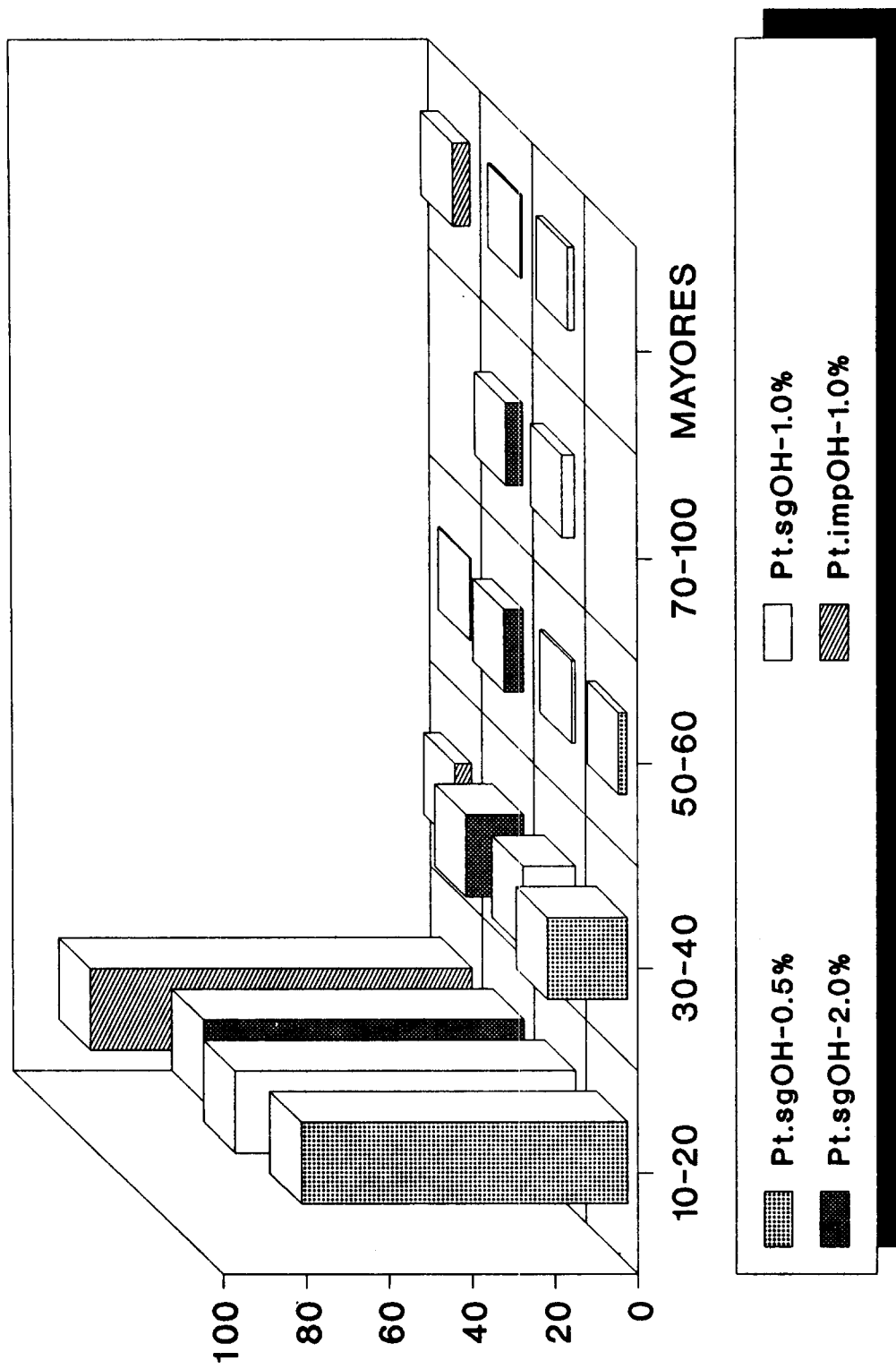


Fig.39 DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PARTICULAS METALICAS (MET)

CONCLUSIONS

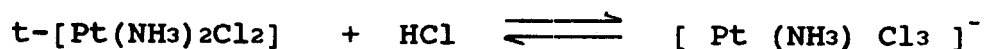
CAPITULO IV

CONCLUSIONES

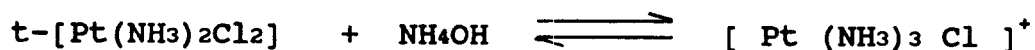
Del presente estudio surgen las siguientes conclusiones:

1).- El pH tiene un importante efecto en el complejo de partida, se observa que cuando existe un catalizador en la hidrólisis durante la reacción de gelificación los ligandos del platino se intercambian.

MEDIO ACIDO



MEDIO BASICO



El complejo queda con carga negativa en el primer caso y positiva en el segundo.

2).- Por otro lado, el alcóxido de silicio en la polimerización forma electrófilos ($\equiv Si - \overset{H}{O}^+ - H$) en medio ácido y nucleófilos ($\equiv Si - O^-$) en medio básico.

Por lo tanto en el SOL existen repulsiones

electrostáticas entre el precursor y la sílice en formación.

3).- Existe una fuerte interacción metal-soporte a través de los grupos OH de la sílice que finalmente queda altamente hidroxilada



4).- La simetría del complejo sufre una importante distorsión al interaccionar con el soporte, lo que desplaza las bandas UV-VIS a regiones de mayor energía comparados con el $t\text{-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

5).- En medio ácido el valor de las áreas de los catalizadores se encuentran alrededor de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que en medio básico el área específica se cae hasta valores menores a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

6).- Los catalizadores ácidos no presentan histéresis y están formados por microporos con un diámetro de poro entre 20 y 40 Å.

Los básicos presentan ligera histéresis y el tamaño de poro no es uniforme.

7).- El tamaño de partícula metálica en los catalizadores ácidos varía entre 10-20 Å, al igual que en los básicos, sin

embargo estas últimas presentan una mejor dispersión .

8).- En el catalizador final parte del metal queda incorporado a la red formando especies $[Pt(SiO)_x Cl_y (NH_3)_z]$ y la otra parte se encuentra en la superficie.

9).- El método presenta grandes ventajas sobre los tradicionales, ya que se logra gran homogenidad del metal en el soporte desde el punto de vista químico, tienen alta dispersión, grandes áreas superficiales y tamaño de partícula pequeñas, lo que les puede conferir propiedades catalíticas selectivas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G.Aguilar R., Fundamentos de catalisis Heterogénea, serie cientifica IMP (1988).
- 2.- C. Jeffrey Brinker; G.W. Scherer; SOL-GEL SCIENCE; Academic Press, INC 1990.
- 3.- H. Dislich and E. Hussman; Thin Solid films 77 (1981)129.
- 4.- Larry L. Hench and Jon K. West.; Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.
- 5.- Heelmut Dislich and P. Hinz ; Journal of Non-Crystalline Solids 48 (1982) 11-16.
- 6.- Roy,D.M.; Roy,R.; Am. Mineral 39 (1954) 957-
- 7.- McCarthy, G.J.; Roy, R. ; McKay, J.M.; J.Am. Ceram. Soc. 54 (1971) 637.
- 8.- John D. Mackenzie ; Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 162-168.
- 9.- C.F.Lewis, Mater. Eng, April (1987) 49
- 10.- T. López, A. López-Gaona and R. Gómez; Journal of Non-Crystalline Solids 110 (1989) 170-174.
- 11.- S. Castillo C.; Tesis de Maestría, Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa.
- 12.- T.López, I.Garcia-Cruz, and R.Gómez; Journal of catalysis 127 (1991) 75-85
- 13.- H. Schmidt, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 51-64.
- 14.- C.J.Brinker; J.Non-Crystally Solids 100 (1988) 31-

- 15.- M. Guglielmi and G. Carturan ; Journal of
Non-Crystalline Solids 100 (1988) 16-30
- 16.- S. Sakka and K. Kamiy; Journal Non-Crystalline Solids
42 (1980) 403-
- 17.- G.W. Scherer, Yogyo-Kyokai-Shi Journal Non-Crystalline
95 (1987) 21-
- 18.- E.M. Rabinovich, J. Mat. Sci. 20 (1985) 4259-
- 19.- D.L. Segal, Journal Non-Crystalline Solids 63 (1984) 183
- 20.- Donald, R. Ulrich, Juanaury C&EN 1 (1990) 28-40.
- 21.- L.C. Klein, Ann. Rev. Mater. Sci.; 15 (1985) 227-48
- 22.- Aelion, R.;Loebel A.;Eirich F.; Journal Am.Chem. Soc. 72
(1950) 5705-12.
- 23.- E. Vogt ; J. VanDillen; j. Bierman; F.Janssen;
Application of Ac. metal oxides onto acid
supports p.1976-1983.
- 24.- Schmidt H.;Scholze; H. Kaiser A.; J.Non-Crystalline
Solids 63 (1984) 1-11.
- 25.- E.J.A.Pope and J.D.Mackenzie; Journal of Non-Crystalline
Solids 87 (1986) 185-198.
- 26.- T.N.M. Bernards; m.J. VanBomenel and A.H. Boonstra;
Journal of Non-Crystalline Solids 134 (1991) 1-13.
- 27.- Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; Journal Non-Crystalline
Solids 82 (1986) 37-
- 28.- L.C.Klein and T. Kojeina; Journal Non-Crystalline Solids
37 (1980) 191-
- 29.- D.R. Ulrich; Journal of Non-Crystalline Solids 100

- (1988) 174-193.
- 30.- Colby, M.W.; Osaka, A.; Mackenzie, J.D.; Journal Non-Crystalline Solids 82 (1986) 37-
 - 31.- Orcel, G.; The Chemistry of Silica SOL-GEL; Ph. D. Dissertation; University of Florida Gainesville, F.L. 1987.
 - 32.- Young, G.J.U.; J. colloid Sci 13 (1958) 67-
 - 33.- Benesi, H.A.; Jones, A.C.; J. Phys. Chem. 63 (1957) 179-
 - 34.- Hockey, J.A.; Pethica, B.A.; Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 2247-
 - 35.- Kiselev, A.V.; Structure and Properties of Porous Materials; Colston Paper; Butterworth: London 10 (1958) 195-
 - 36.- McDonald, R.S.; J. Phys. Chem. 62 (1958) 1168
 - 37.- Hench, L.L.; Wang, S.H.; The SOL-GEL Glass Transformation of Silica phase transform, in press. (1980) 403-
 - 38.- Paul A. Haas, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge TN 37831. Chemical Engineering Progress; abril (1989) 44-45.
 - 39.- P.F. James; Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 93-114.
 - 40.- Tessy Ma. López Goerne; Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
 - 41.- C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, Journal of Non-Crystalline Solids 100 (1988) 65-76 .

- 42.- D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, "Metal Alkoxides" (Academia Press, New York, 1978).
- 43.- H. Dislich, P. Hinz and R. Kaufman, DAS 1941191 (1969), Jenaer Glaswerk Schott and Gen.
- 44.- S.P. Mukherjee, Journal of Non-Crystalline Solids 42 (1980) 477-
- 45.- H. Dislich, Angew, Chem. Int. Ed. Engl 10 (6) (1971) 363
- 46.- D.C. Bradley, Coord.; Chem. Rev. 2 (1967) 299
- 47.- Ravidra S., Wolf E.E., J. Catal. 110 (1988) 249-
- 48.- T. López ,A. Romero ,R. Gómez., Journal of Non-Crystalline Solids 127 (1991) 105-113.
- 49.- Yao-En Li, Dirk Boecker and R.D. Gonzalez; Journal of Catalysis 110 (1988) 319-329
- 50.- D.S.Martin, Reviews (1971) Inorganica Chimica Acta 107-
- 51.- Cotton and Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 4 Ed. Limusa pag.1142-
- 52.- W.Roy Manson, III and Harry B. Gray; Journal of the American Chemical Society 90(1968) 5721-5729
- 53.- J.Chat, Galmen, Orgel; J. Chem. Soc. (1958) 486-
- 54.- H.H. Patterson, J.C. Tewksbuty, M.Martin, Inorg. Chem. 20 (1981) 2297-2301.
- 55.- M. Martin, M.B. Krogh-Jespersen, M. Hsu, J. Tewksbury, M. Laurent, K. Viswanath and H. Patterson; Inorg. Chem. 22 (1983) 647-652
- 56.- P.J. Hendra; Spectrochim Acta 23A (1967) 1275-1280.

- 57.- H.Yoshino, K.Kamiya and H.Nasu ; Journal of Non-Crystalline Solids 126 (1990) 68-78
- 58.- R.K. Iler in: The colloid Colloid Chemistry of Silica and silicates (cornell University Press, ithaca, New York, 1955).
- 59.- C.J. Brinker, R.K. Brow and D.R. Tallant
Journal Non-Crystalline Solids 120 (1990) 26
- 60.- D.L. Segal, Journal of Non-Crystalline Solids 63 (1984) 183-
- 61.- K. Kamiya, T. Yoko, K. Tamaka and M. Takeuchi; Journal of Non-Crystalline Solids 121 (1990) 182
- 62.- K. Nakamot, Infrared spectra of Inorganic and coordinaation compounds p. 107-206 Ed.John Wiley and sons (1978).
- 63.- G.L. Morgan, R.D. Renninch, C.C. Soong Inorg. Chem. 5 (1966) 372-
- 64.- S. J. Gregg, K. S. W. Sing Adsorción, Surface Area and Porosity, 2^o Ed. 1982.
- 65.- A. Pratt, Introdution and Testing of Catalysts, 1983.
- 66.- J. T. Richardson, Principles of Catalyst Development, 1989.
- 67.- A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy 2^o Ed. Elsevier Science Publishing company INC (1986) 339-