



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Iztapalapa

**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CARBONA
EN CATALIZADORES METÁLICOS
SOPORTADOS**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

RUTH MA. MELÉNDREZ LUÉVANO

ASESOR: DRA. GLORIA DEL ANGEL MONTES

SEPTIEMBRE 2000

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE CATALISIS DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UAM-I, BAJO LA ASESORIA DE LA DRA. GLORIA DEL ANGEL MONTES A QUIEN EXPRESO MI AGRADECIMIENTO.

AL H. JURADO POR SUS VALIOSAS SUGERENCIAS

DR. GEOLAR FETTER
DR. NOE ROSAS
DR. RICARDO GOMEZ
DRA. NANCY MARTÍN

A VIRINEYA BERTIN Y MIGUEL ANGEL VALENZUELA

POR HACER POSIBLE LA CULMINACION

DE ESTE TRABAJO.

¡ MUCHAS GRACIAS !

A QUIENES ME DIERON LA VIDA:

MA. LUISA L. DE MELÉNDREZ
SAMUEL MELENDREZ

A LA EXISTENCIA DE ELLA:

NAACHIELY Y JOSE ANGEL

A MARCIAL.

INDICE

	PÁGINA
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN GENERAL	3
OBJETIVOS DEL TRABAJO	7
CAPITULO 1. ANTECEDENTES	8
1.1 Metales soportados	8
1.2 Dispersión del metal	12
1.3 Reductividad del metal	13
1.4 Estado electrónico del metal	13
1.5 Estructura cristalográfica	13
1.6 Catalizadores bimetálicos	14
1.7 Hidrogenación catalítica	19
1.8 Hidrogenación de olefinas	20
1.9 Dienes y polidienes	21
1.10 Reducción de carbonilos insaturados	23
1.11 Catalizadores PtAu	24
1.12 Catalizadores PdCu	26
CAPITULO 2. OBTENCION DE LOS CATALIZADORES	28
2.1 Introducción	28
2.2 Reducción por hidrógeno adsorbido "recarga"	30
2.3 Oxidorreducción directa	30
2.4 Experimental	31
2.4.1 Obtención de catalizadores monometálicos Pt soportado en SiO ₂	31
2.4.2 Sinterización del catalizador monometálico A1	31
2.4.3 Resultados de la obtención de los catalizadores monometálicos	32
2.5 Obtención de los catalizadores bimetálicos PtAu por recarga	32
2.6 Desarrollo experimental de la técnica de recarga	34
2.6.1 Introducción de la sal del agregado metálico (2º metal)	34
2.6.2 Recuperación de los catalizadores	34
2.7 Resultados de la obtención de los catalizadores bimetálicos	36
2.8 Obtención del catalizador monometálico de Pd	37
2.8.1 Catalizador Pd/SiO ₂ al 1.46 % en peso de Pd	37
2.8.2 Obtención de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu/SiO ₂	37
2.8.3 Preparacion por coimpregnacion	38
2.8.4 Obtencion de los catalizadores bimetálicos de PdCu por recarga	38
2.8.5 Tratamientos térmicos a los catalizadores	39
2.8.6 Contenidos metálicos	40
2.9 Obtención de los catalizadores Pd/zeolita	40

2.9.1	Obtención de PdHCaY, PdHSr, PdHLaY	41
2.9.2	Preparación de PdHCeY	42
2.9.3	Tratamientos térmicos de los catalizadores Pd-zeolita	42
CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES		43
3.1	Determinación de la superficie activa	43
3.2	Métodos físicos	43
3.2.1	Microscopía electrónica	43
3.2.2	Dispersión de rayos X	43
3.3	Métodos químicos	43
3.3.1	Gravimetría	44
3.3.2	Volumetría	44
3.3.3	Cálculos	46
3.3.4	Cálculo de la dispersión	48
3.4	Resultados de accesibilidad metálica de los catalizadores de Pt y PtAu	49
3.5	Resultados de accesibilidad metálica de los catalizadores de Pd y PdCu	50
3.6	Resultados de la dispersión metálica de los catalizadores de Pd/zeolitas	51
3.7	Análisis composicional de partículas de PtAu	52
3.8	Determinación de la acidez de los catalizadores por termodesorción de amoníaco programada (TPD)	52
3.8.1	Parte experimental	53
3.9	Caracterización de los catalizadores de Pd y PdCu por espectroscopía IR de adsorción del monóxido de carbono	56
3.9.1	Antecedentes	56
3.9.2	Parte experimental	58
3.9.3	Condiciones experimentales antes de la toma del espectro	60
3.9.4	Interpretación de los espectros	60
3.10	Pruebas de actividad catalítica. Hidrogenación de carvona	63
3.10.1	Antecedentes	63
3.10.2	Parte experimental	64
3.10.3	Determinación de la velocidad de reacción de hidrogenación de carvona	68
3.10.4	Selectividad	68
3.10.5	Cálculo para la selectividad de hidrogenación de carvona	69
3.11	Pruebas de actividad catalítica	70
3.11.1	Parte experimental	70
3.11.2	Cálculo de la velocidad de reacción	72
3.11.3	Selectividad para la hidrogenación	73

CAPITULO 4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	74
4.1 Hidrogenación de carvona en Pt y PtAu	74
4.2 Hidrogenación de o-xileno	76
4.3 Discusión	77
4.4 Conclusiones	79
4.5 Hidrogenación de carvona en Pd y PdCu	81
4.6 Hidrogenación de o-xileno en Pd y PdCu	86
4.7 Conclusiones	89
4.8 Hidrogenación de carvona y o-xileno en zeolita "Y" intercambiada con metales polivalentes	90
4.9 Discusión	92
4.10 Conclusiones	94
CONCLUSIONES GENERALES	95
BIBLIOGRAFIA	97

RESUMEN

Se reporta el estudio de la hidrogenación de carvona y o-xileno en catalizadores de Pt, y PtAu. Los catalizadores bimetalicos son obtenidos por el método redox mediante la técnica de "recarga". Se toma de base un catalizador monometalico de Pt soportado en SiO₂, del cual por sinterización, se obtuvieron los catalizadores de tamaño de partícula mayores. A partir de estos, se prepararon por el método de recarga los bimetalicos de PtAu.

La accesibilidad metálica de los catalizadores fue determinada por quimisorción de hidrógeno por la técnica de volumetría.

Respecto a la actividad catalítica, los catalizadores fueron evaluados en las reacciones de hidrogenación de carvona y o-xileno.

Los resultados señalan que la adición de oro a catalizadores de platino por el método de recarga, produce un depósito de oro preferente en la superficie del Pt.

Se muestra un efecto del tamaño de partícula en la actividad por sitio en la reacción de hidrogenación de carvona. Respecto a la hidrogenación de carvona, existe un efecto debido al depósito selectivo de oro sobre las partículas de Pt.

Se obtiene el catalizador monometalico por impregnación, el cual es el catalizador de base para la obtención del catalizador bimetalico de PdCu preparado por el método de recarga, así como la obtención de un catalizador bimetalico preparado por coimpregnación.

Por espectroscopia infrarroja se determinó que el cobre se deposita preferencialmente sobre el Pd cuando el catalizador es preparado por recarga.

La accesibilidad metálica fue determinada por quimisorción de hidrógeno, donde se aprecia una disminución mayor en el bimetálico preparado por recarga respecto al preparado por coimpregnación.

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación de o-xileno y carvona. La adición de cobre modifica la selectividad del paladio en las reacciones de hidrogenación de o-xileno y carvona, mostrando que el método de preparación de los bimetálicos es determinante.

Se obtuvieron catalizadores de paladio soportados en zeolita tipo "Y" donde parte del sodio de la zeolita fue intercambiado con metales polivalentes Ca, Sr, La y Ce obteniéndose catalizadores de acidez variable.

La dispersión de los catalizadores se determinó por quimisorción de hidrógeno por la técnica de volumetría.

Los catalizadores fueron evaluados en las reacciones de hidrogenación de o-xileno y carvona. En la hidrogenación de o-xileno se obtienen los isómeros cis y trans. Una selectividad mayor hacia el isómero trans se ve favorecida en catalizadores más ácidos. También es observado un efecto de la acidez de los catalizadores en la hidrogenación de carvona en Pd/zeolitas.

INTRODUCCION GENERAL

Los catalizadores metálicos intervienen grandemente en la transformación de materias primas de hidrocarburos utilizados en la industria química. Su eficacia se atribuye a que incrementan la velocidad de reacción de las moléculas reactantes por átomo superficial en fase activa y por segundo.

En la actualidad existe un gran interés por participar más activamente en la producción de petroquímicos, es decir, no limitarse únicamente a la refinación del petróleo sino poder llegar a obtener productos terminados no solo para satisfacer las demandas internas sino su venta a otros países. Un punto muy especial en este contexto corresponde a la química fina cuya demanda en años recientes ha sido constantemente incrementada debido a la gran aplicación de productos químicos obtenidos por hidrogenación selectiva de moléculas insaturadas, de aquí la importancia en la búsqueda y desarrollo de nuevos catalizadores que mejoren los procesos y la optimización de los ya existentes.

La hidrogenación catalítica es un instrumento muy importante en el desempeño de un químico orgánico. La mayoría de los grupos funcionales pueden ser reducidos a menudo en condiciones suaves y frecuentemente con una alta estereoselectividad.

En los sistemas catalíticos que se utilizan para estas hidrogenaciones, la selección del sistema depende de una gran cantidad de factores, como la reactividad del hidrógeno, las condiciones de reacción, la fase elegida, la presión, temperatura, la concentración del metal, la forma del sustrato, la estereoespecificidad del catalizador, y últimamente se ha dado énfasis en el método de preparación de los catalizadores.

Actualmente se sabe que la técnica de preparación de los catalizadores metálicos soportados es determinante en las características finales del catalizador. Un buen método de preparación debe proveer entre otros factores, los parámetros cristalinos requeridos pero también un sólido estable, esto es, que las partículas de metal no se aglomeren (reduciendo el número de sitios activos) con la temperatura, que sean accesibles a los reactivos y que sean resistentes al envenenamiento.

Los métodos convencionales de preparación de los catalizadores monometálicos es el de impregnación, y para los bimetálicos es empleado el de coimpregnación, existen otros procedimientos adecuados para preparación de catalizadores metálicos soportados como: deposición en fase vapor del metal, intercambio iónico, deposición de coloides metálicos, el de sol-gel, etc.

En el caso de catalizadores bimetálicos es empleada la técnica de coimpregnación e impregnación sucesiva. Sin embargo, estos métodos no permiten un control estricto en la formación de entidades bimetálicas por lo que recientemente se han propuesto nuevas técnicas. Estas técnicas recurren a la preparación de un catalizador inicial monometálico que es modificado añadiendo un aditivo metálico con el fin de producir una interacción fuerte entre el metal de base y el agregado. La reacción de modificación debe producirse selectivamente sobre partículas metálicas del catalizador inicial. Así el agregado puede ser introducido bajo la forma de un compuesto organometálico cuya descomposición es catalizada por el metal de base. Una técnica original consiste en provocar una reacción redox de superficie entre un catalizador monometálico prereducido y un modificador introducido en forma oxidada.

Según la naturaleza del reductor utilizado se han desarrollado algunas variantes entre las cuales las dos más importantes son:

- a) Reducción por hidrógeno adsorbido "recarga"
- b) Oxidorreducción directa.

Por otro lado, el estudio de la hidrogenación de carbonilos α, β insaturados cíclicos en tiempos recientes es de gran interés debido a que existe la posibilidad de obtención de productos como los alcoholes parcialmente saturados los cuales son utilizados en química fina, sin embargo se conocen pocos estudios sobre la hidrogenación de carvona, la cual es una cetona terpénica, donde se tiene tres sitios donde pueda ocurrir la hidrogenación, obteniéndose productos valuosos, tales como cetonas y alcoholes insaturados. Desde el punto de vista de la reactividad, las insaturaciones de la carvona son diferentes, se cuenta con dos enlaces etilénicos $>C=C<$, uno de ellos endocíclico y el otro exocíclico y un doble enlace carbonilo $>C=O$

Los dobles enlaces olefínicos son más fáciles de hidrogenar que los anillos aromáticos ya que en estos últimos existe una estabilización adicional por resonancia, el principal problema que se presenta es el control de la estereoquímica.

La hidrogenación de benceno es considerada como una reacción insensible a la estructura, numerosos estudios apoyan el modelo propuesto para la adsorción y reacción de esta molécula.

En contraste con el benceno, el tolueno y los xilenos han sido estudiados en menor medida y todavía no hay un modelo que explique el comportamiento de estas moléculas en la reacción catalítica.

En el presente trabajo se propone profundizar en el funcionamiento de sistemas mono y bimetálicos, de Pd, PdCu, Pt, PtAu soportados en alúmina, sílice y zeolitas, en las reacciones de hidrogenación de o-xileno y carvona. Así mismo encontrar una correlación entre las diferentes técnicas de preparación de los catalizadores en relación con los efectos electrónicos y geométricos de los catalizadores arriba mencionados para la reacción de hidrogenación de las moléculas insaturadas antes citadas.

OBJETIVOS DEL TRABAJO

- Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores de Pt y de PtAu en la reacción de hidrogenación de carvona y o-xileno.
- Efecto de la adición del cobre al paladio por los métodos de recarga y coimpregnación en las reacciones de hidrogenación de carvona y o-xileno.
- Estudiar las reacciones de hidrogenación de carvona y o-xileno en los catalizadores de Pd soportado en zeolita "Y" intercambiada con metales polivalentes.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

Los metales de transición presentan las mayores actividades catalíticas en una amplia gama de reacciones, entre las cuales resaltan la hidrogenación y deshidrogenación¹.

De todos estos elementos los correspondientes a los metales de la familia del platino plantean muchas cuestiones con relación a su papel como catalizadores¹. Una de ellas es la forma de enlace de pequeños grupos de átomos metálicos sobre una superficie, la cual no ha sido aún bien descrita. Estos metales presentan los valores menores de calor de adsorción disociativa de H₂, permitiendo que el hidrógeno adsorbido participe en subsecuentes reacciones.

1.1 Metales soportados

Existe un gran número de ventajas cuando se depositan metales catalíticamente activos en un soporte. Los metales soportados son los catalizadores más utilizados en la práctica industrial. Originalmente la intención de soportar la fase activa, fue sólo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. Posteriormente, se ha comprobado que en determinadas circunstancias, el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o cooperativa con la fase activa (catalizadores bifuncionales). Se ha demostrado la influencia, tanto química (reacción entre fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie. Los soportes pueden ser muy variados como sílice, alúminas, óxido de magnesio, zeolitas, carbón activado, polímeros, etc.

Las alúminas en sus diversos tipos, juegan un papel sumamente importante en catálisis y como adsorbentes. Como catalizadores pueden manifestar actividad para la realización de ciertas reacciones (deshidratación, isomerización), en cuyo caso se consideran como catalizadores másicos; o bien, pueden ser empleados como soportes para metales , óxidos metálicos, sales, etc¹.

La sílice encuentra numerosas aplicaciones tanto desde el punto de vista de su empleo como soporte como por su utilización como catalizador másico. La fuente corriente es el silicato de sodio que presenta relaciones diversas de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$.

La sílice tiene propiedades ácido-base débiles, es decir, su fuerza ácida es tan débil como su fuerza básica, sin embargo esta fuerza ácido-base es adecuada para muchas reacciones orgánicas. Sus propiedades ácidas han sido determinadas por medio de FTIR (Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier) de piridina, encontrándose que la piridina es fisisorbida sobre la superficie de la sílice en los sitios Lewis¹.

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos hidratados. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Una vez examinada la estructura de las zeolitas resulta evidente que la primera propiedad de ellas es actuar como tamices moleculares, propiedad que unida a otras como adsorción, intercambio iónico, estabilidad térmica y actividad catalítica, sirven de base para una gran variedad de aplicaciones importantes.

Se ha demostrado que la actividad catalítica de las zeolitas sintéticas para las reacciones de transformación de productos de petróleo, es en varios ordenes de magnitud superior a la de los catalizadores de sílice-alumina².

El depósito de metales sobre un soporte permite obtener partículas metálicas muy pequeñas en las cuales el número de átomos superficiales aumenta. Estos átomos de la superficie tienen propiedades diferentes a los átomos de la masa, por ejemplo, la energía de enlace metal-adsorbato disminuye con la disminución del tamaño del cúmulo metálico y el número de átomos de hidrógeno por átomo de metal aumenta³.

La presencia del soporte introduce factores adicionales sobre la actividad catalítica del metal, como la interacción metal-soporte o la posibilidad de que las moléculas adsorbidas en el metal se puedan difundir hacia el soporte (spill-over) lo que convierte al soporte en un agente catalítico.

Sin embargo, no es fácil definir con claridad la estructura y propiedades de la fase activa debido a que no se cuenta con una teoría unificada de los principios y postulados de la acción catalítica. La mayor parte de las reacciones catalíticas heterogéneas se han explicado por correlaciones encontradas experimentalmente, entre las características del sólido y su actividad catalítica⁴.

La aplicación de la física del estado sólido a la catálisis heterogénea ha permitido, sin embargo, elucidar e interpretar algunos comportamientos. Por tal motivo se han introducido conceptos como factor **geométrico** y **electrónico**⁵. Se entiende por factor geométrico el bloqueo de sitios activos en una superficie y por lo tanto disminuye el tamaño del sitio activo. El factor electrónico se refiere a la modificación de la configuración electrónica de los átomos de un metal inducida por sus interacciones con otro metal, con el soporte o los adsorbatos. Ambos factores difícilmente se pueden separar, pero en ciertos casos puede predominar uno u otro.

Referente a las reacciones catalizadas Boudart y col.⁶ sugirieron diferenciarlas entre reacciones "sensibles" e "insensibles" a la estructura.

Clasificaron como reacciones sensibles a la estructura a aquellas cuya rapidez por átomo metálico activo disminuye al agregar a un metal activo del grupo VIII B un metal inactivo del grupo IB, en tanto que la dilución por el segundo metal no afecta la rapidez por átomo de las reacciones insensibles. La actividad del catalizador depende de la naturaleza de los metales y del método de preparación en las reacciones sensibles. Además en las reacciones sensibles la adsorción del reactante ocurre en varios átomos metálicos, mientras que en las insensibles los reactantes se adsorben en un solo átomo metálico.

De esta manera se ha encontrado, por ejemplo, que la síntesis del amoníaco en catalizadores de hierro así como la hidrogenólisis de hidrocarburos con varios tipos de catalizadores metálicos⁷ son reacciones sensibles a la estructura del catalizador. Del otro tipo de reacciones en las cuales la actividad catalítica es independiente de la estructura superficial del catalizador, como ejemplo se puede citar la hidrogenación de ciclopropeno y la deshidrogenación del ciclohexano con catalizadores de platino soportados⁸.

Estos resultados dependen desde luego, del avance de las técnicas físicas y químicas para estudiar tanto el sólido catalítico como la reacción. Por ejemplo, la quimisorción selectiva de gases ha sido una herramienta poderosa para obtener información sobre la composición superficial de los catalizadores metálicos, particularmente si se emplean promotores⁷.

El aspecto más importante de la catálisis heterogénea, es sin lugar a dudas su especificidad, es decir, la habilidad de un elemento o grupo de elementos para catalizar una determinada reacción química, de tal forma que existe una íntima relación entre la actividad catalítica y la ubicación del metal en la tabla periódica⁹.

Puesto que el calor de adsorción de un gas sobre una superficie metálica, está relacionado con una posición del metal en la tabla periódica, se ha podido inferir una relación entre la actividad catalítica y el grado de quimisorción¹⁰.

Entre los principales problemas que presentan los catalizadores soportados, el efecto del soporte y la presencia de un segundo metal ocupan un lugar particular debido a las controversias que provocan.

Galvagno y col.¹¹ reportan que la naturaleza del soporte puede modificar la composición en la superficie de los catalizadores Ru-Au soportados en sílice y magnesia.

El efecto del soporte puede manifestarse por modificación de las siguientes propiedades:

- Dispersión del metal
- Reductividad del metal
- Estado electrónico del metal
- Estructura cristalográfica

1.2 Dispersión del metal

El metal puede dispersarse considerablemente en pequeños cristales en el sistema de poros del soporte, dando como resultado una gran superficie activa con relación al peso del metal utilizado y siendo la catálisis un efecto de superficie, la actividad específica (por gramo) se verá modificada.

1.3 Reductividad del metal

El soporte presenta un importante efecto en la reductividad de los metales depositados en su superficie. Diferentes estados de reducción llevarán a una modificación de la actividad intrínseca del metal y consecuentemente el efecto del soporte en estos casos, no es más que un efecto de la reducción incompleta. En la reductividad del ácido hexaclororuténico impregnado en sílice y alúmina Blanchard y col¹² encontraron que los complejos de rutenio son más difíciles de reducir en alúmina que en sílice.

En otros estudios del rutenio se han mostrado diferentes grados de reductibilidad cuando éste se encuentra depositado en alúmina, en relación al soportado en sílice^{13,14}. Las especies oxidadas soportadas en alúmina son más estables, tanto en atmósferas reductoras como oxidantes, presentándose diferencias en la actividad que sugieren una fuerte interacción entre el metal y el soporte¹⁵.

1.4 Estado electrónico del metal

La interacción de tipo metal-soporte se invoca a menudo para explicar el comportamiento catalítico de partículas metálicas soportadas. Naccache y col.¹⁶ encontraron que el paladio depositado en zeolita tipo Y es electrodeficiente. Dalla Betta y Boudart,¹⁷ encontraron que la actividad catalítica para la hidrogenación de etileno en Pt soportado sobre sustratos ácidos es más alta cuanto más ácido es el soporte.

1.5 Estructura cristalográfica

Un efecto importante relacionado con las modificaciones de la actividad catalítica por parte del soporte, está relacionado con la influencia que éste

tiene en el crecimiento preferencial en algunos planos cristalográficos¹⁸. Mucho se ha discutido acerca de la relación entre actividad catalítica y planos cristalográficos expuestos. Como se sabe, el desarrollo de diversas fases cristalinas depende de la historia del catalizador, es decir, de su preparación.

En realidad, ningún cristal es perfecto, aún para un metal de extrema pureza existen una serie de imperfecciones, tales como dislocaciones, escalones y hélices, que aparecen en la superficie. Estos defectos, así como las aristas, y los vértices de los cristales están formados por átomos con un potencial más elevado que aquellos que se encuentran en la masa del cristal y se han identificado como los centros activos de la catálisis¹⁹. Es de esperarse entonces, que diferentes fases cristalográficas para un mismo metal, puedan presentar diferente actividad catalítica^{20, 21}.

1.6 Catalizadores bimetálicos

Recientemente el estudio de los catalizadores soportados, en los cuales la parte metálica se encuentra constituida por dos metales diferentes ha cobrado gran importancia^{22,23}. Los sistemas bimetálicos muchas veces presentan propiedades de interés industrial que no presentan los sistemas monometálicos, tales como resistencia al envenenamiento, mayor estabilidad de su actividad catalítica respecto al tiempo y la selectividad con respecto a una reacción.

Los catalizadores bimetálicos se han utilizado en la reformación catalítica de naftas desde hace más de veinte años²⁴. La fase activa está constituida por platino y por un segundo metal Re²⁵, Ir²⁶, o Sn²⁷ que han desplazado al catalizador convencional de Pt/Al₂O₃.

Existen varias interrogantes respecto a los catalizadores bimetálicos como son :

- a) donde se localiza el segundo metal
- b) saber si los dos metales están juntos formando un cúmulo de átomos, si es así, investigar cual es la composición de la superficie.

Es necesario responder a estas interrogantes para poder interpretar los resultados de actividad catalítica, en función de la estructura y de la composición superficial, así como la selectividad hacia una reacción determinada.

Se encuentran tres factores que han hecho importante el estudio de los sistemas bimetálicos:

- 1o. El hecho de que algunos sistemas bimetálicos presentan menor actividad que uno de los sistemas monometálicos, pero que sea menos susceptible al envenenamiento, por lo tanto su actividad con respecto al tiempo será mayor.
- 2o. Se comprobó un comportamiento de la aleación en el cual sus bandas d , que son las directamente relacionadas con la actividad catalítica permanecen perfectamente distinguibles para ambos metales, aún cuando esto no excluye la posibilidad de que haya interacción de una banda con otra, lo cual es la explicación de que el sistema bimetálico presente una actividad completamente diferente a la simple suma de actividades de los sistemas monometálicos separados.
- 3o. También se ha observado²⁸ la aplicación de la teoría de soluciones de aleaciones a estos sistemas bimetálicos, la cual establece la segregación a la superficie del componente metálico de menor calor de sublimación (IB

<VIIB en la tabla de los elementos químicos), ya que este sería el estado más estable energéticamente, y se justifica esta explicación basándose en que sólo se toman en cuenta para esta teoría los átomos más cercanos y por lo tanto puede ser aplicada a cualquier tamaño de sistema.

Con el fin de entender la composición superficial de los catalizadores bimetálicos, numerosos estudios, han sido y son efectuados. En estos se puede constatar que la superficie de los catalizadores bimetálicos soportados presenta una gran variedad de morfologías, las más comunes se representan en la fig. 1 donde se tiene:

Formación de una aleación de los dos metales (A y B) **a**. Encapsulación de un metal en otro **b**. Decoración de un metal por otro **c**, donde la superficie estará enriquecida con el segundo elemento. Segregación parcial de los dos metales (A y B) **d**, generalmente es inestable ya que puede evolucionar hacia una segregación total **e** y que puede conducir a un estado **f** debido a las interacciones entre los metales y el soporte hasta crear nuevos compuestos metal-soporte.

La incidencia de estas diferentes morfologías sobre la composición del catalizador es muy compleja. Es claro que los sistemas **b** y **c** van a presentar un enriquecimiento superficial en uno de los elementos, es de predecir en el sistema **d** y sobre todo en **e**, este último caso dependerá en primer lugar del tamaño respectivo de las partículas (o de los cúmulos) A y B. La situación puede complicarse por el hecho de que varios de los casos anteriores pueden presentarse simultáneamente. Además el soporte mismo puede modificar profundamente las morfologías de las partículas metálicas encapsulando uno **f** u otro metal o los dos a la vez.

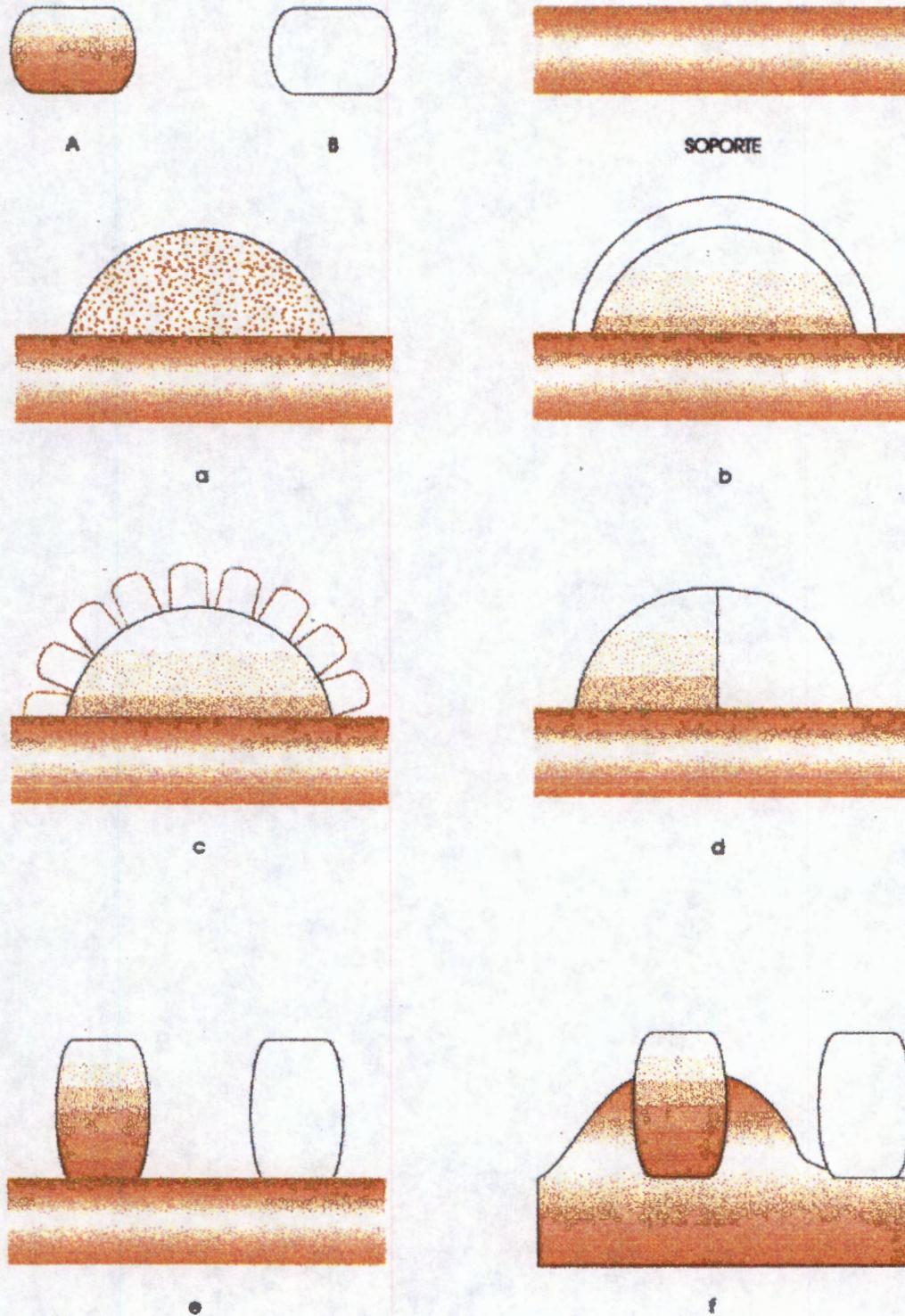


FIG 1 REPRESENTACION DE LAS DIFERENTES MORFOLOGÍAS EN UN SISTEMA BIMETÁLICO A B

Los cambios consecuentes observados en la actividad y selectividad en general han sido atribuidos a dos grupos de fenómenos físicos a los que se les conoce como el efecto de **ensamble** o **conjunto** y el efecto **ligando**²⁹.

La teoría del **conjunto** surge bajo la suposición de que se requiere más de un átomo superficial para la formación del enlace químico entre la superficie metálica y el adsorbato, debido a que los complejos de adsorción solo pueden formarse en donde existan **conjuntos** del tamaño adecuado. La abundancia de estos últimos puede controlar la selectividad y actividad de un metal. Si por ejemplo, la superficie de aleación **XY_n** (**X** metal activo **Y** menos activo) está fuertemente enriquecida en **Y**, la concentración del **conjunto X_n** con **n** relativamente grande será pequeña en esa superficie. Si para un reactivo dado existen dos o más posibles caminos de reacción, (con similares energías de activación) el camino que requiera el **conjunto X_n** de menor **n** será el preferido. De esta manera, se entiende porque la isomerización de un hidrocarburo prevalece sobre la hidrogenólisis cuando se utiliza como catalizador una aleación altamente diluida en el metal activo^{30, 31}.

La información hasta ahora expuesta podría llevarnos a la conclusión de que los efectos presentes en sistemas catalíticos que incluyen combinaciones de metales del grupo **VIIIB** con metales del grupo **IB** se deben a la dilución de los átomos del metal activo en una matriz del metal inactivo es decir, el factor geométrico predomina sobre el factor electrónico.

El concepto del efecto **ligando** está basado en la suposición de que la naturaleza y fuerza del enlace químico entre el átomo adsorbido y el átomo adsorbente esta influenciado por los vecinos de ese átomo superficial. Por lo tanto, la adición de un metal **Y** al metal activo **X** provocará un cambio en la fuerza del enlace X-adsorbato, modificando la capacidad de ruptura y

formación de los enlaces en los intermediarios de reacción, alterando la selectividad y/o actividad del catalizador^{32, 33}.

1.7 Hidrogenación catalítica

La hidrogenación catalítica es un tema muy importante para el desempeño del químico orgánico. La mayoría de los grupos funcionales pueden ser reducidos a menudo en condiciones suaves y frecuentemente con una alta estereoselectividad.

Aunque la hidrogenación catalítica fue descubierta en el siglo anterior por Sabatier Y Sanders,³⁴ no fue sino en las últimas cuatro décadas que la aplicación de los isótopos de hidrógeno hizo posible el estudio del mecanismo de reacción. En la actualidad podemos hidrogenar una gran cantidad de sustratos en catalizadores metálicos, como pueden ser hidrocarburos, carbonilos, ácidos, anhídridos, etc.

Los metales como paladio, níquel y platino son los mas utilizados. El rutenio y el rodio dan excelentes resultados en las hidrogenaciones catalíticas. El iridio y el osmio tienen un uso menor, también se utilizan fierro, cobalto y níquel donde se obtienen buenos resultados³⁵.

En los sistemas catalíticos que se utilizan para estas hidrogenaciones, la selección del sistema depende de una gran cantidad de factores como la reactividad del hidrógeno, las condiciones de reacción, la fase elegida, la presión, temperatura, la concentración del metal, la forma del sustrato, la estereoespecificidad del catalizador, y últimamente se ha dado énfasis en el método de preparación de los catalizadores³⁶.

Viniegra y col.³⁷ estudiaron la reacción de hidrogenación de o-xileno en un catalizador de paladio soportado en sílice y en sílice-alúmina. Se observó que la selectividad se modifica con la temperatura, la dispersión del metal y la acidez del soporte.

J. M. Campelo³⁸, encontró que en la hidrogenación de ciclohexeno en fase líquida sobre un catalizador Rh/AlPO₄-SiO₂ la actividad catalítica específica permanece prácticamente constante con el contenido de Rh del sistema metálico.

Por medio de espectroscopia infrarroja se encontró que el paladio depositado en zeolita tipo Y es electrodeiciente³⁹.

Se ha mostrado que la hidrogenación de benceno en paladio soportado en zeolita Y intercambiada con metales polivalentes, la actividad catalítica aumenta al incrementarse la acidez del soporte⁴⁰.

Los estereoisómeros en la saturación de una olefina son aquellos derivados de la adición cis del hidrógeno al lado menos impedido de la molécula⁴¹ pero existen muchas excepciones y complicaciones, entre ellas se encuentra la dificultad para determinar que lado de la molécula está menos impedido. La isomerización de un doble enlace ocurre y compite con el producto hidrogenado. El resultado se puede predecir seleccionando las condiciones y el catalizador más adecuado que evite la isomerización.

1.8 Hidrogenación de olefinas

En general la saturación de enlaces olefínicos ocurre rápidamente en presencia de un catalizador de hidrogenación. Los catalizadores de platino y

paladio son muy activos para la hidrogenación de olefinas⁴² pero el paladio promueve la isomerización del doble enlace. En la serie siguiente se muestra la tendencia de los metales de la familia del platino respecto a la isomerización del doble enlace del 1-penteno en atmósfera de hidrógeno⁴³.



En la fig. 2 se muestra un mecanismo general de la hidrogenación catalítica del etileno. Un problema concerniente en la hidrogenación de una olefina es cuando se lleva a cabo una reacción competitiva entre otro doble enlace ya sea olefínico u otra función. La elección adecuada de las condiciones generales de reacción conducirá a obtener productos estereoselectivos.

1.9 Dienos y polidienos

Existen algunas generalidades en relación con la reducción selectiva de estos compuestos.

- a. La hidrogenación de un doble enlace se llevará preferencialmente en el doble enlace menos impedido (Regla de Levedev)⁴⁴.
- b. Cuando se tiene un doble enlace con estereoquímica equivalente, el doble enlace más tensionado será reducido primero.
- c. La olefinas exocíclicas se reducirán más fácil que las endocíclicas.

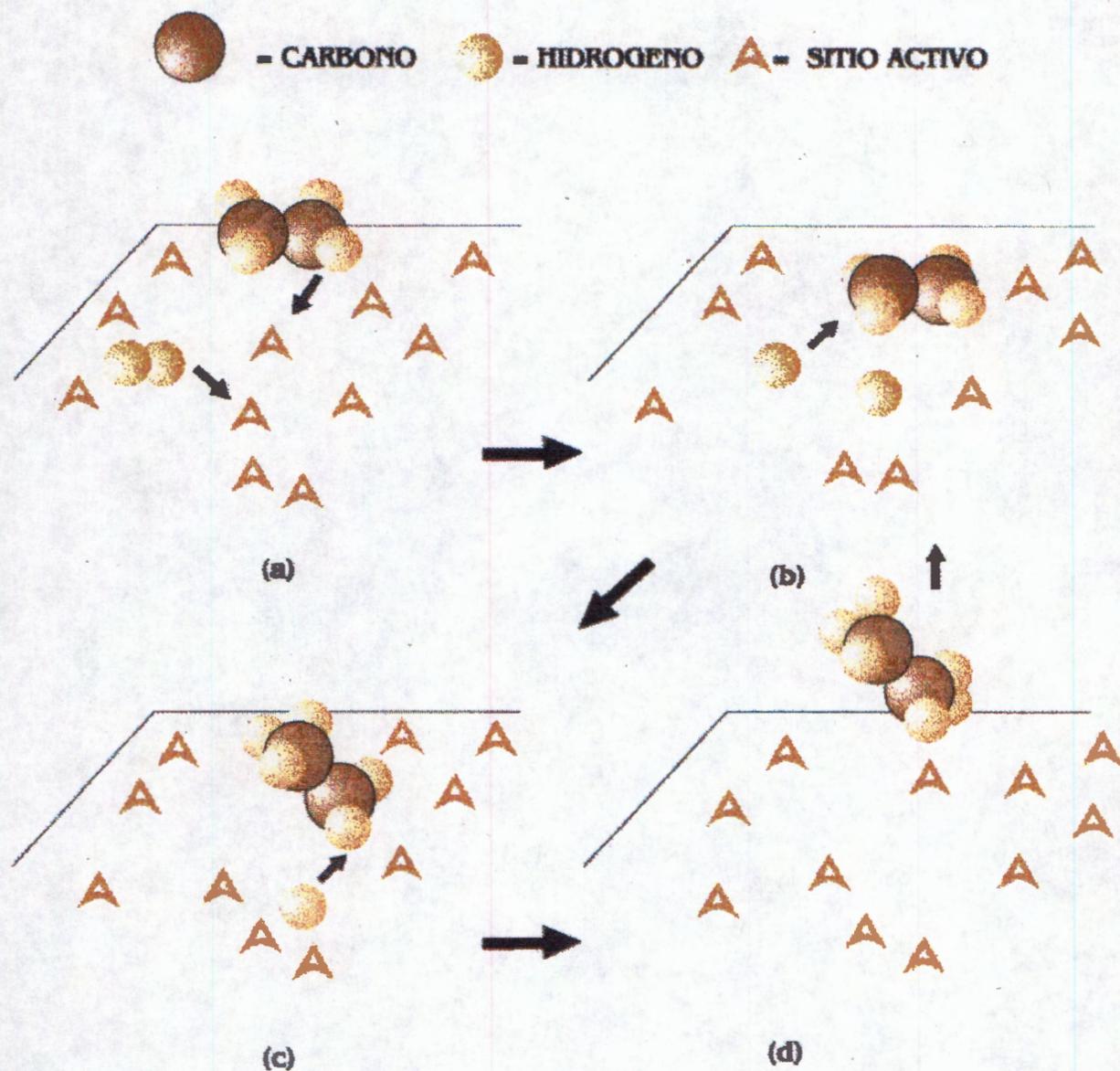


FIG 2 REPRESENTACIÓN DEL MECANISMO DE LA REACCIÓN DEL ETILENO CON HIDRÓGENO EN UNA SUPERFICIE CATALÍTICA

- (A) EL HIDRÓGENO Y EL ETILENO SON ADSORBIDOS POR LA SUPERFICIE METÁLICA.
 (B) LOS ENLACES H-H SE ROMPEN PARA DAR ÁTOMOS DE HIDRÓGENO ADSORBIDOS.
 (C) ESTOS EMIGRAN AL ETILENO QUE HA SIDO ADSORBIDO Y SE UNEN A LOS ÁTOMOS DE CARBONO.
 (D) A MEDIDA QUE SE FORMAN LOS ENLACES C-H, LA ADSORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS EN LA SUPERFICIE METÁLICA DISMINUYE, Y EL ETANOL ES LIBERADO.

Al hidrogenar el R (+) limoneno sobre Níquel Raney W-4 en atmósfera de hidrógeno se obtiene un 96% de R (+) carvomenteno⁴⁵.

Los isómeros cis son preferentemente hidrogenados respecto a los trans por ejemplo, el cis estilbena en presencia de platino se hidrogena más rápidamente que el trans estilbena⁴⁶.

Los solventes también juegan un papel muy importante en la hidrogenación de olefinas, el vinilciclooctatetraeno sobre platino Adams, y tres atmósferas de presión de hidrógeno en metanol se obtiene la hidrogenación parcial, mientras, que en ácido acético da como resultado la saturación total⁴⁶.

1.10 Reducción de carbonilos insaturados

La reducción catalítica de compuestos carbonílicos insaturados se obtiene con buenos rendimientos, para que la reducción sea total se deben utilizar condiciones vigorosas. En el caso de grupos funcionales diferentes, los estudios de hidrogenación muestran, en general que las moléculas siguen un mecanismo sucesivo del grupo insaturado más fácil de hidrogenar, obteniéndose selectividades de un 90% al hidrogenar, el doble enlace olefínico en Pt/SiO₂ en la 2-ciclohexenona para dar la ciclohexanona⁴⁷.

Cuando se realiza la hidrogenación de derivados del cinamaldehído las condiciones de reacción pueden ser seleccionadas de tal forma que ambos o alguno de los dos dobles enlaces olefínicos sea reducido o bajo condiciones más drásticas hasta llegar a la reducción del grupo carbonilo⁴⁸.

Cabello y col.⁴⁹ han estudiado la hidrogenación en fase líquida de carbonilos insaturados ($p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCOR}$) sobre Rh/AlPO_4 en metanol, dando como resultado la hidrogenación del doble enlace olefínico.

De la misma forma se hidrogenan las lactonas en Pd/BaSO_4 a la forma dehidroderivado⁵⁰.

Bonnet y col.⁵¹ obtuvieron rendimientos del 70% al hidrogenar la 1,4 ciclohexadiona en Ru/SiO_2 obteniendo la hidroxiketona.

1.11 Catalizadores PtAu

Sinfelt⁵² ha sido uno de los primeros en trabajar sistemas bimetálicos, los cuales son de gran interés ya que se observa que al tener un sistema bimetálico, no presenta simplemente el comportamiento de ambos metales soportados en forma aislada, sino se observa la influencia de un metal en otro en cuanto a su actividad catalítica y selectividad⁵³. Como resultado de la adición de un metal a un catalizador cuyo principal ingrediente activo es un metal A se han reportado cambios sorprendentes en la actividad y selectividad en particular se ha enfocado considerable atención sobre las aleaciones del tipo AB_x donde A es un metal activo del grupo VIII B y B es un metal del grupo IB donde B es virtualmente inactivo bajo las mismas condiciones de reacción.

Se ha observado⁵⁴ la aplicación de la teoría de la solución de aleaciones al sistema bimetálico que nos ocupa, establece la segregación de la superficie del campo neutro de menor calor de vaporización ya que este sería el estado más estable energéticamente y justifica esta explicación basándose en que sólo se toman en cuenta para esta teoría los átomos más cercanos y por lo tanto puede ser aplicado a cualquier tamaño del sistema en el caso.

En catalizadores bimetálicos formados por elementos de los grupos VIIIB y IB el metal del grupo B tiene el menor calor de vaporización por lo tanto este será el que migre a la superficie. En algunos estudios de quimisorción de hidrógeno y CO muestran que en las aleaciones de Pt-Au, el oro es segregado hacia la superficie⁵⁵.

Van-Schaik y col.⁵⁶, han observado una variación en la selectividad para las reacciones de isomerización deshidrociclización e hidrogenólisis de n-pentano y n-hexano en aleaciones de platino-oro soportadas en sílice. Estos cambios en la selectividad han sido interpretados en base a factores geométricos, esto es, a la dilución de átomos de platino formándose cada vez un conjunto de menor número de átomos conforme aumenta la dilución de oro.

Kuijers y col.⁵⁷, mostraron que el intercambio entre hidrógeno y deuterio absorbido en películas de platino y platino-oro, se ve que las aleaciones son más activas que el platino, lo cual es explicado en base a una disminución en la fuerza de enlace metal-hidrógeno debido al llamado efecto ligando⁵⁸. Una donación de electrones del oro hacia el platino tiene lugar, y de hecho la medida de la función trabajo⁵⁹ muestra un incremento en el nivel de Fermi del platino frente a la adición de oro, lo cual resulta en sitios superficiales de platino ricos en electrones modificándose las energías de enlace metal - molécula absorbida.

Para catalizadores PtAu/SiO₂ los resultados de IR indican predominantemente un efecto geométrico por el Au, un desplazamiento de la banda de CO hacia longitudes de onda más bajas lo demuestra⁶⁰.

Sachtler⁶¹, encontró un efecto de ensamble en la reacción de conversión de n-hexano sobre catalizadores PtAu, donde átomos de Pt están orientados en los planos (1 1 1).

En las reacciones de isomerización deshidrociclización e hidrogenólisis de n-pentano y n-hexano se encontró que estas dependen de la cantidad de Au presente en el bimetalico Pt-Au⁶².

La deshidrogenación de ciclohexano fue realizado usando dos fases, el Au epitaxial sobre átomos Pt orientados en los planos (1 1 1) y sobre aleaciones de Pt (III) Au. La adición del Au al Pt (III) induce a la producción de ciclohexeno, las superficies que tienen alrededor de un 90% de átomos de Au fueron las más activas. En está observación únicamente el Au conteniendo Pt (1 1 1) produce ciclohexeno que es explicado por el efecto del tamaño del ensamble⁶³.

Clarke⁶⁴, ha preparado catalizadores de Pt y PtAu soportado en cúmulos. En las reacciones de n-pentano y 3,3-dimetil pentano muestran que los cúmulos bimetalicos tienen una alta selectividad hacia la hidrogenólisis. Estos resultados son interpretados en términos de efectos electrónicos.

1.12 Catalizadores PdCu

Se estudia el comportamiento de sistemas de catalizadores bimetalicos, especialmente la combinación de metales del grupo VIII B con el IB, se ha investigado principalmente la influencia de estos ultimos en reacciones de hidrogenación⁶⁵. Se ha determinado la influencia del Cu en la hidrogenación de benceno sobre metales del grupo VIII B⁶⁶.

En las reacciones de hidrogenólisis de etano, hidrogenación de vinilacetileno y CO la actividad catalítica es menor cuando es utilizado el catalizador bimetalico de Pd Cu/ Al₂ O₃, que en el monometalico de Pd/Al₂ O₃ esto indica la formación de partículas bimetalicas, cuya estabilidad térmica es más baja que en el monometalico⁶⁷.

Shuichi⁶⁸, ha estudiado el papel del cobre en la adición de deuterio e intercambio de propeno sobre aleaciones de PdCu y PtCu. El cobre modifica los sitios activos y los mecanismos de reacción. Se propone que los nuevos tipos de sitios activos son formados aleando metales del grupo VIII B con metales del grupo IB.

Se ha estudiado la reacción de hidrogenación de benceno sobre catalizadores PdCu/SiO₂, cuando se adiciona Cu al catalizador de Pd/SiO₂ se obtiene un sistema bimetálico estable y homogéneo, obteniéndose una energía de activación constante aprox. 11.5 kcal/mol. La actividad por sitio decrece linealmente con el incremento de la cantidad de Cu⁶⁹.

León⁷⁰, ha estudiado la adsorción de hidrógeno en catalizadores de PdCu/SiO₂, los átomos superficiales disminuyen la adsorción de átomos de hidrógeno a 300 K.

En la isomerización de alcanos (neopentano y n-butano) sobre PdCu orientado epitaxialmente al plano (111) la actividad catalítica es más alta cuando el contenido de cobre es del 10% que cuando se tiene solamente Pd⁷¹.

Se estudió la hidrogenación de aldehídos y cetonas α , β insaturados sobre Cu/Al₂O₃ al 5% y Cu/Al₂O₃ modificado con tiofeno. Para α , β -aldehídos insaturados, acroleína, crotonaldehído 2-metilbut-2-enal, y 3-metilbut-2-enal, en ausencia de tiofeno, los productos corresponden principalmente al alcohol. Al tratar al catalizador Cu/Al₂O₃ con tiofeno se observa un significativo aumento en la velocidad de formación del alcohol insaturado, muy marcadamente para acroleína y crotonaldehído. Hay evidencias que demuestran que este efecto es causado por un aumento en la velocidad de formación del alcohol insaturado⁷².

CAPITULO 2. OBTENCION DE LOS CATALIZADORES

2.1 Introducción

Actualmente se sabe que la técnica de preparación de los catalizadores metálicos soportados es determinante en las características finales del catalizador⁷³⁻⁸⁰. Un buen método de preparación debe proveer entre otros factores, los parámetros cristalinos requeridos pero también un sólido estable, esto es, que las partículas de metal no se aglomeren (reduciendo el número de sitios activos) con la temperatura, que sean accesibles a los reactivos y que sean resistentes al envenenamiento⁸¹.

El método convencional de preparación de los catalizadores metálicos es el de impregnación. Este consiste en adicionar una solución de la sal precursora del metal a un soporte calcinado a temperatura elevada y en eliminar el solvente por evaporación durante el secado. Por esta técnica la interacción entre el precursor y el soporte es, en principio, mínima⁸².

El método de coimpregnación típicamente empleado en catalizadores bimetálicos soportados en SiO_2 o en Al_2O_3 , consiste en la precipitación simultánea de los compuestos precursores metálicos y del soporte a partir de una solución que los contenga. Por esta ruta se tiene un mezclado homogéneo entre los metales precursores y el soporte⁸³.

Otro método tradicional es el de intercambio iónico, el cual consiste en sumergir el soporte en una solución que se disocie generando un ión que establezca un enlace químico con el soporte. Por este método se tiene una fuerte interacción del precursor metálico con el soporte⁸⁴.

Los métodos descritos anteriormente son de uso tradicional, sin embargo se han probado otros procedimientos adecuados en la preparación de catalizadores metálicos: la descomposición de agregados metálicos (cúmulos)⁸⁵, el depósito de coloides metálicos⁸⁶, el depósito en fase vapor del metal⁸⁷ y el de sol-gel⁸⁸.

Las etapas posteriores en la preparación de los catalizadores metálicos (secado, calcinación y activación) son determinantes en la estructura y morfología de las partículas de metal. Estos métodos no permiten un control estricto en la formación de entidades bimetálicas por lo cual nuevas técnicas recurren a la preparación de un catalizador inicial monometálico que es modificado añadiendo un aditivo metálico con el fin de producir una interacción fuerte entre el metal de base y el agregado. La reacción de modificación debe producirse selectivamente sobre partículas metálicas del catalizador inicial. Así el agregado puede ser introducido bajo la forma de un compuesto organometálico cuya descomposición es catalizada por el metal de base^{89,90}. Una técnica original consiste en provocar una reacción redox de superficie entre un catalizador monometálico prereducido y un modificador introducido en forma oxidada^{91,101}. Las reacciones de óxido reducción así como las de corrosión son conocidas por producirse a velocidades diferentes siguiendo la topografía del cristal metálico de base, por lo tanto, se puede pensar en un depósito selectivo del segundo metal⁹⁶.

Según la naturaleza del reductor utilizado se han desarrollado algunas variantes entre las cuales las dos más importantes son:

- a) Reducción por hidrógeno adsorbido "recarga"
- b) Oxidorreducción directa

2.2 Reducción por hidrógeno adsorbido “recarga”

En este caso un reductor se preadsorbe sobre el metal de base. Esta técnica permite obtener catalizadores de diferentes tamaños de partícula con distribución estrecha de los mismos así como partículas bimetalicas en lugar de mono y bimetalicas como ocurre en los catalizadores bimetalicos preparados por las técnicas tradicionales de impregnación sucesiva y coimpregnación¹⁰². En este método el segundo metal que puede ser Au, Cu, Sn, etc., se deposita mediante una reacción de óxido-reducción de superficie entre el hidrógeno preadsorbido sobre el metal de base, M (Pt, Pd) reducido y el segundo metal (Au, Cu). El catalizador monometálico de Pt, reducido en corriente de hidrógeno es colocado en flujo de nitrógeno, el segundo metal se introduce en forma de ión (M^{n+}) en solución acuosa este viene a reducirse sobre los átomos de metal de base (Pt) con el hidrógeno fuertemente adsorbido. El segundo metal introducido bajo la forma de M^{n+} . Según el principio conduce a:



donde:

H_{ads} : Hidrógeno adsorbido en el metal de base.

M^{n+} : Cation depositado sobre el metal de base.

M: Metal de base.

En el presente trabajo se utiliza la técnica de reducción por hidrógeno adsorbido que en lo sucesivo se nombrará como “**recarga**”.

2.3 Oxidorreducción directa

La reacción de óxido reducción directa consiste en utilizar un metal de base que tenga un potencial redox inferior al del modificador, en este caso el reductor es el metal de base mismo¹⁰³.

2.4 Experimental

2.4.1 Obtención de catalizadores monometálicos Pt soportado en SiO₂

En el caso de los catalizadores monometálicos de platino se utilizó el catalizador comercial EUROCAT Pt/SiO₂ catalizador de base **A1** que ha sido largamente caracterizado en su composición, su estructura, sus propiedades quimisorptivas y catalíticas¹⁰⁴.

El catalizador monometálico (**A1**) tiene un contenido metálico del 6 % en peso de platino y accesibilidad metálica del 48 %. La preparación descrita por Bond y Weels¹⁰⁵ se realizó por intercambio con Pt (NH₃)₄Cl₂ y Pt (NH₃)₄ (OH)₂ utilizando como soporte sílice (Sorbosil grade AQ U30 Silica Gel, 185 m²/g.). El catalizador se seca a 105 °C y es reducido en flujo de hidrógeno a 500 °C durante 0.5 horas.

2.4.2 Sinterización del catalizador monometálico A1

El estudio de la sinterización de los catalizadores ha permitido constatar que esto depende de varios parámetros operativos cualquiera que sea la naturaleza de la atmósfera. El aumento de la duración del tratamiento térmico ocasiona una disminución de la dispersión metálica. La elevación de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de cristalización y por consecuencia del tamaño de los cristales.

El aumento del contenido metálico favorece la sinterización así como la naturaleza del metal y del soporte.

Los catalizadores monometálicos **B1** y **C1** fueron obtenidos por sinterización del catalizador de base **A1** y calcinados en flujo de oxígeno diluido

en nitrógeno (1% O₂/N₂) a 575 °C durante 10 horas y 800 °C durante 3 horas respectivamente. La reducción se llevó a cabo a 500 °C por 2 horas, tabla 1.

2.4.3 Resultados de la obtención de los catalizadores monometálicos.

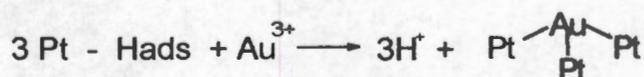
Tabla 1. Características de los catalizadores monometálicos de Pt soportados

Catalizador	% peso del metal Pt	Pretratamientos °C	
		Calcinación	Reducción
A1	6	300	500
B1	6	575	500
C1	6	800	500

2.5 Obtención de los catalizadores bimetálicos PtAu por recarga

En el caso de los catalizadores PtAu el oro se deposita sobre la superficie del catalizador Pt/SiO₂ (A1, B1 y C1) por medio de una reacción de óxido reducción de superficie. Los iones Au³⁺ en solución acuosa son de hecho reducidos por la entidad Pt-Hads. El catalizador presenta una superficie con una relación de recubrimiento de Hads próxima a la monocapa, es decir, que cada átomo de Pt adsorbe un átomo de hidrógeno.

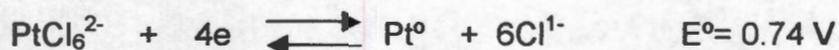
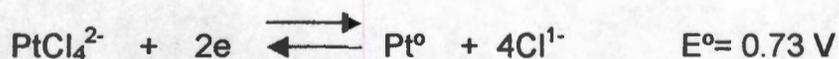
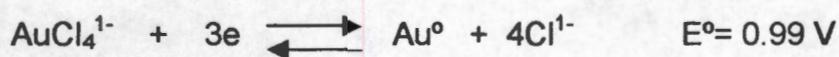
La cantidad de iones de Au³⁺ se calcula de tal forma que puedan reducirse por todas la entidades Pt-Hads. En el caso estudiado son necesarias tres de estas entidades por cada ión de oro.



Un ión Au^{3+} necesita tres átomos de Hads., y por consecuencia tres átomos de Pt para reducirse.

Este método de preparación es efectivo cuando sea posible termodinámicamente, es decir cuando todos los potenciales Nernst sean tales que la reacción sea espontánea cinéticamente, es decir que sea una reacción experimentalmente controlable.

En los catalizadores bimetalicos PtAu se ha utilizado como reductor del anión AuCl_4^- el hidrógeno preadsorbido sobre el platino. Sin embargo, la comparación de los potenciales redox del platino y del oro muestran que simultáneamente con la reducción de AuCl_4^- por el hidrógeno adsorbido puede producirse una reacción de oxidación del platino por AuCl_4^- , produciendo ya sea PtCl_4 o PtCl_6^{2-} y oro metálico reducido.



Barbier y col.¹⁰⁶, han demostrado que la rapidez de reducción de AuCl_4^- por el hidrógeno preadsorbido sobre el platino es cerca de cien veces más importante que su rapidez de reducción por oxidación directa del platino.

Parece así, que para tasas bajas de recubrimiento con oro (menor de un átomo de oro por tres átomos de platino de la superficie) la reducción de oro se lleva a cabo solo por el hidrógeno preadsorbido, en cambio para tasas superiores de recubrimiento con oro ($\text{Au/Pt} > 0.33$) el cual es reducido simultáneamente por el hidrógeno adsorbido y por el platino.

La sal precursora de oro es el ácido tetracloroplatínico

2.6 Desarrollo experimental de la técnica de recarga

El catalizador monometálico de Pt preadsorbido se coloca en un reactor de vidrio pyrex diseñado especialmente, fig. 3. Se purga con flujo de nitrógeno durante 15 min. Enseguida se reemplaza el nitrógeno por el hidrógeno (velocidad de flujo 30 cc/min). Se calienta durante una hora hasta una temperatura de 300 °C a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min.

2.6.1 Introducción de la sal del agregado metálico (2º metal)

Una cantidad necesaria de solución de la sal para la reacción se introduce en el reactor en donde ha sido cuidadosamente purgado con nitrógeno a temperatura ambiente, durante la reactivación del catalizador con el fin de eliminar las trazas de aire que pudiera contener. La solución se vierte sobre el catalizador de base, el ión del 2º metal (Au) y se reduce sobre los átomos de Pt en presencia del hidrógeno adsorbido. La reacción se lleva a cabo durante una hora en flujo de nitrógeno agitando constantemente durante una hora para la recarga.

2.6.2 Recuperación de los catalizadores

Después de transcurrido el tiempo de reacción el catalizador se lava con agua destilada, se filtra y seca bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de 120 °C durante 12 horas. Posteriormente se reduce en flujo de hidrógeno a una temperatura de 400 °C (según temperatura de reducción del catalizador base) durante 2 horas. Los catalizadores así obtenidos se conservan en envases herméticamente cerrados.

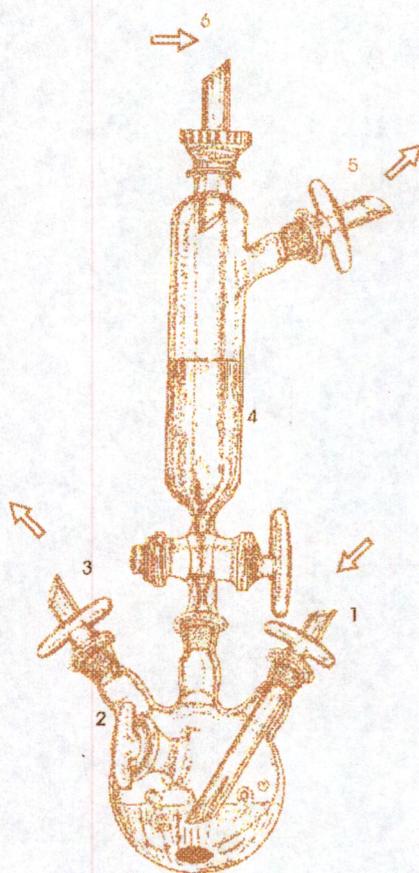


FIG. 3 EQUIPO PARA LA PREPARACION DE LOS CATALIZADORES BIMETALICOS POR EL METODO DE RECARGA.

- | | | |
|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| (1) ENTRADA DE H_2 | (2) ADICION DE CATALIZADOR | (3) SALIDA DE GASES |
| (4) SOLUCION DEL PRECURSOR | (5) SALIDA | (6) ENTRADA DE N_2 |
| (7) AGITADOR MAGNETICO | | |

2.7 Resultados de la obtención de los catalizadores bimetálicos

A partir de los catalizadores monometálicos **A1**, **B1** y **C1**, tabla 1, por la técnica de recarga se obtuvieron los catalizadores bimetálicos, los cuales fueron divididos en dos series: la primera serie fue reducida directamente por hidrógeno a 500 °C por dos horas, obteniéndose **A1b**, **B1b**, **C1b**; los de la segunda serie fueron calcinados en atmósfera de oxígeno a 300 °C durante dos horas y reducidos en flujo de hidrógeno a 500 °C por dos horas obteniéndose **A1a**, **B1a**, **C1a**, tabla 2.

Tabla 2. Características de los catalizadores PtAu soportados

Catalizador	% peso del metal		Pretratamientos °C	
	Pt	Au	Calcinación	Reducción
A1a	6	0.80	300	500
B1a	6	0.55	300	500
C1a	6	0.21	300	500
A1b	6	0.86	--	500
B1b	6	0.50	--	500
C1b	6	0.21	--	500

La técnica de recarga utilizada para preparar los catalizadores bimetálicos de PtAu permitió una buena interacción de los dos metales. Los iones Au^{3+} fueron reducidos por el hidrógeno preadsorbido en las partículas de Pt. De acuerdo a la reacción de reducción, un átomo de Au^{3+} es depositado en tres átomos accesibles de Pt y por lo tanto se espera una disminución de la accesibilidad de una tercera parte de la superficie activa de Pt.

2.8 Obtención del catalizador monometálico de Pd

2.8.1 Catalizador Pd/SiO₂ al 1.46 % en peso de Pd

Precursor: Pd (NH₃)₄(NO₃)₂ al 4.51 %: Nitrato de tetraamino paladio (II) de Johnson Matthey.

El soporte utilizado es SiO₂, Spheralite 540 de porosidad media 0.5 cm³/g y superficie 250 m²/g el cual fue impregnado en una solución amoniacal. Una cantidad dada del soporte SiO₂ es colocada en una solución amoniacal con el fin de obtener un pH de 11 donde se llevará a cabo el intercambio iónico durante la impregnación. La cantidad necesaria de solución de nitrato de tetraamino paladio (II) se adiciona a la solución que contiene el soporte. El pH se mantiene constante durante la impregnación, esto se puede llevar a cabo por adición de amoníaco o agua destilada. El soporte se deja en contacto con la solución durante dos horas agitándose periódicamente cada 15 min. Posteriormente en un rotavapor se separa el disolvente a 70 °C obteniéndose el catalizador. Se coloca a secar en una estufa a 120 °C durante 12 horas.

2.8.2 Obtención de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu/SiO₂.

La adición de un segundo metal a un catalizador metálico es un método ampliamente conocido para modificar sus propiedades catalíticas. En la medida en que son modificadas las propiedades catalíticas es importante conocer en donde se deposita el segundo metal. Se han seleccionado entre varios métodos de preparación de los catalizadores bimetálicos el de **coimpregnación** y de oxidorreducción o **método de recarga**.

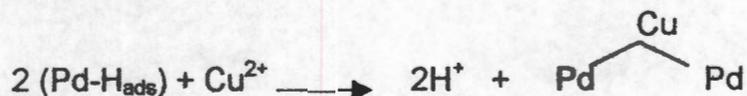
2.8.3 Preparación por coimpregnación

La sal precursora de paladio se utiliza en solución al 4.51% de nitrato de tetraamino de paladio (II) Pd: $(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_3)_2$ de Johnson Matthey y el segundo metal, el nitrato de cobre (II) hidratado: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al 98 % de Prolabo. Éstas fueron coimpregnadas sobre el soporte SiO_2 en solución amoniacal a un pH igual a 11. La coimpregnación se llevó a cabo durante dos horas agitando cada 15 min. Posteriormente se separa el disolvente a 70 °C en un rotavapor obteniéndose el catalizador que se seca a 120 °C durante 12 horas.

2.8.4 Obtención de los catalizadores bimetalicos de PdCu por recarga

En el caso del catalizador de PdCu el cobre se deposita sobre la superficie del catalizador monometálico de Pd/SiO_2 . El Cu es reducido por medio de una reacción de óxido reducción de superficie. Los iones de Cu^{2+} en solución acuosa son de hecho reducidos por la entidad Pd-H_{ads}, el catalizador presenta una superficie con una relación de recubrimiento de H_{ads}, próxima a la monocapa es decir que cada átomo de Pd adsorbe un átomo de hidrógeno.

La cantidad de iones de Cu^{2+} se calcula de tal forma que puedan reducirse por todas las entidades Pd-H_{ads}, en el caso estudiado son necesarias dos de estas entidades por cada ión de cobre.



La sal precursora de cobre es el nitrato de cobre (II) hidratado.

2.8.5 Tratamientos térmicos a los catalizadores

El soporte impregnado del metal no se puede considerar como un catalizador, deberá someterse a diferentes tratamientos térmicos de activación.

La activación consiste en una calcinación en flujo de aire seguida de la reducción en atmósfera de hidrógeno. La calcinación, a una velocidad indicada de calentamiento y bajo un flujo de aire determinado permite eliminar restos de humedad, que pueden favorecer la sinterización del metal, además permite descomponer el complejo de la sal precursora en un compuesto tal que pueda ser reducido fácilmente por el hidrógeno como el dióxido de paladio (PdO_2) y el monóxido de paladio (PdO).

El metal que se encuentra en la forma oxidada después de la calcinación debe de reducirse. Esto se realiza bajo un flujo de hidrógeno a una velocidad controlada.

La reducción permite pasar el metal a su grado de oxidación más estable (cero) y de esta forma se obtiene el catalizador listo para ser utilizado.

Los catalizadores monometálicos de Pd y bimetálicos de PdCu obtenidos por coimpregnación y el método de recarga se calcinan bajo flujo de aire a $300\text{ }^\circ\text{C}$, y posteriormente se reducen bajo flujo de hidrógeno a $400\text{ }^\circ\text{C}$, durante cuatro horas. Temperatura a la cual la sinterización del Pd no se favorece.

2.8.6 Contenidos metálicos

Los contenidos metálicos de los catalizadores del presente estudio se determinaron por absorción atómica, tabla 3.

Tabla 3. Contenidos metálicos de los catalizadores Pd y PdCu

Catalizador	Pd % en peso	Cu % en peso
PdSiO ₂	1.46	
PdCu/SiO ₂ recarga	1.42	0.14
PdCu/SiO ₂ coimpregnado	0.85	0.28

2.9 Obtención de los catalizadores Pd/zeolita

La síntesis fue realizada utilizando el método de intercambio iónico, o sea la sustitución de los cationes de la zeolita por átomos monovalentes o polivalentes. Por este método se puede sustituir parte de los iones de sodio de las zeolitas faujasitas por cationes de otro tamaño y otra carga.

El intercambio de iones en las zeolitas depende de¹⁰⁷:

1. La naturaleza de las especies catiónicas
2. La temperatura
3. La concentración de las especies catiónicas en solución
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución
5. El disolvente
6. Las características estructurales de la zeolita en particular

Se obtuvieron los catalizadores mencionados con la secuencia de reacciones que se presenta en la fig. 4, utilizando como material de partida la zeolita sintética NaY de la compañía Grace Co.

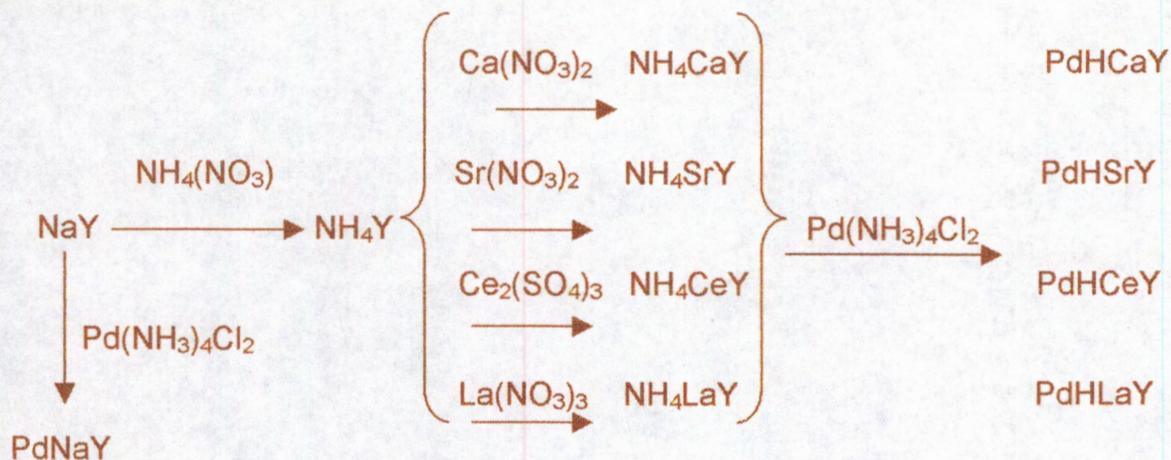


FIG. 4 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pd-ZEOLITAS INTERCAMBIADAS.

Se utilizó una zeolita comercial NaY en la cual en el intercambio inicial se sustituyen parcialmente los iones de sodio que por intercambio con la sal de paladio $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ se obtiene PdNaY.

2.9.1 Obtención de PdHCaY, PdHSrY, PdHLaY.

La zeolita NaY se deshidrata a 110 °C, durante 24 hrs. Se le adiciona una solución acuosa $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ y se seca, obteniéndose la zeolita en forma amoniada (NaHY). A esta se le adiciona una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ al 3 M. Se agita la mezcla por espacio de 24 horas. Se filtra y seca obteniéndose la forma NaHCaY. Posteriormente al sólido obtenido se le agrega un volumen adecuado de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ con el objeto de tener un porcentaje de intercambio de Pd del 1%. Se agita la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente. Se filtra y se seca obteniéndose el catalizador de PdHCaY.

Por un procedimiento similar se obtuvieron los catalizadores PdHLaY y PdHSrY, utilizando las soluciones al 3M de las sales de La (NO₃)₂ y Sr(NO₃)₂.

2.9.2 Preparación de PdHCeY

La zeolita intercambiada con amonio se deshidrata a 110 °C. Se prepara un solución de sulfato de Cerio (III): Ce₂(SO₄)₃ al 0.4%, se ajusta a un pH 5 con H₂SO₄ al 1%. Esta solución se mezcla con determinada cantidad de zeolita, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente, durante 24 hrs. Se filtra. Se lava con agua tridestilada y se seca, obteniéndose la zeolita HCeY. A esta se le agrega la solución de Pd (NH₃)₄Cl₂, utilizando un volumen adecuado para obtener un intercambio del 1% en Pd, la mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Finalmente se filtra y se seca obteniéndose el catalizador PdHCeY.

El catalizador PdSiO₂ fue preparado por impregnación de SiO₂ Spheralite 540 de porosidad media 0.5 cm³/g y superficie 250 m²/g y una solución de Pd(NH₃)₄Cl₂.

2.9.3 Tratamientos térmicos de los catalizadores Pd-zeolita.

Los catalizadores intercambiados fueron sometidos a la siguiente serie de tratamientos térmicos. Se calienta en flujo de oxígeno desde temperatura ambiente hasta 200 °C conservando esta durante doce horas. Esta etapa tiene como finalidad descomponer el complejo de Pd(NH₃)₄²⁺. A esta temperatura se pasa un flujo de nitrógeno durante dos horas para eliminar el oxígeno residual. A la misma temperatura se inicia la reducción en flujo de hidrógeno durante dos hora. Posteriormente se eleva hasta 400 °C en donde se mantiene a esta temperatura durante dos horas. El flujo de los gases fue de 3.6 litros por hora, la velocidad de calentamiento fue de 2 °C por minuto.

CAPITULO 3. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

3.1 Determinación de la superficie activa

Los factores que pueden influir principalmente sobre las características funcionales de un catalizador son el tamaño del cristal, y la extensión de su área superficial la cual se expresa en términos de % de dispersión y se define como el número total de átomos metálicos en la superficie del catalizador dividido entre el número total de átomos metálicos presentes^{19,108,109}. Para su determinación, existen varios métodos los cuales pueden ser físicos y químicos.

3.2 Métodos físicos

3.2.1 Microscopia electrónica¹¹⁰

La microscopía electrónica de alta resolución permite observar agregados de átomos extremadamente pequeños en el orden de 10°A o menos. Así como la localización directa del metal sobre el soporte, y en muy pocos casos ayudar a comprender la estructura de las partículas observadas.

3.2.2 Dispersión de rayos X¹¹⁰

Es un método que se utiliza para determinar tamaño de partículas por medio de ensanchamiento de bandas de difracción de rayos X, y sólo es útil para partículas con tamaños promedio superiores a 50°A .

3.3 Métodos químicos¹¹¹

Están basados en la quimisorción específica de gases como hidrógeno, oxígeno o monóxido de carbono en la superficie de un metal.

La quimisorción implica interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, similares a las asociadas con la formación de un enlace químico. La quimisorción puede dar lugar a la adsorción selectiva de gases y en consecuencia, una separación del área superficial del metal y su soporte.

Antes de que la cantidad de gas quimisorbida en la superficie del catalizador pueda relacionarse con el área superficial, debe conocerse la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente.

La determinación de la cantidad quimisorbida de gas se puede hacer utilizando diferentes técnicas como son:

3.3.1 Gravimetría. Mide el cambio de peso al adsorberse el gas sobre la superficie metálica.

3.3.2 Volumetría. Esta permite calcular la cantidad de volumen adsorbido del gas por la superficie metálica.

La accesibilidad metálica de los catalizadores de Pt, PtAu, Pd, PdCu y Pd/zeolitas fue determinada por quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente en un equipo volumétrico donde se admite la estequiometría $H/Pt = 1$.

El equipo volumétrico utilizado se muestra en la fig. 5. La diferencia de presión se mide con un transductor Validyne LD-23, que consta de dos bobinas separadas por una placa metálica flexible. Uno de los lados conectados al alto vacío el cual sirve como referencia al otro lado de la placa. Éste se encuentra a una presión a medir cuando se modifica la presión en uno de los dos lados de la placa, esto hace que se modifique la distancia entre una de las bobinas y la placa. La señal es enviada a un manómetro digital que ha sido previamente calibrado con un catetómetro y un manómetro diferencial de mercurio.

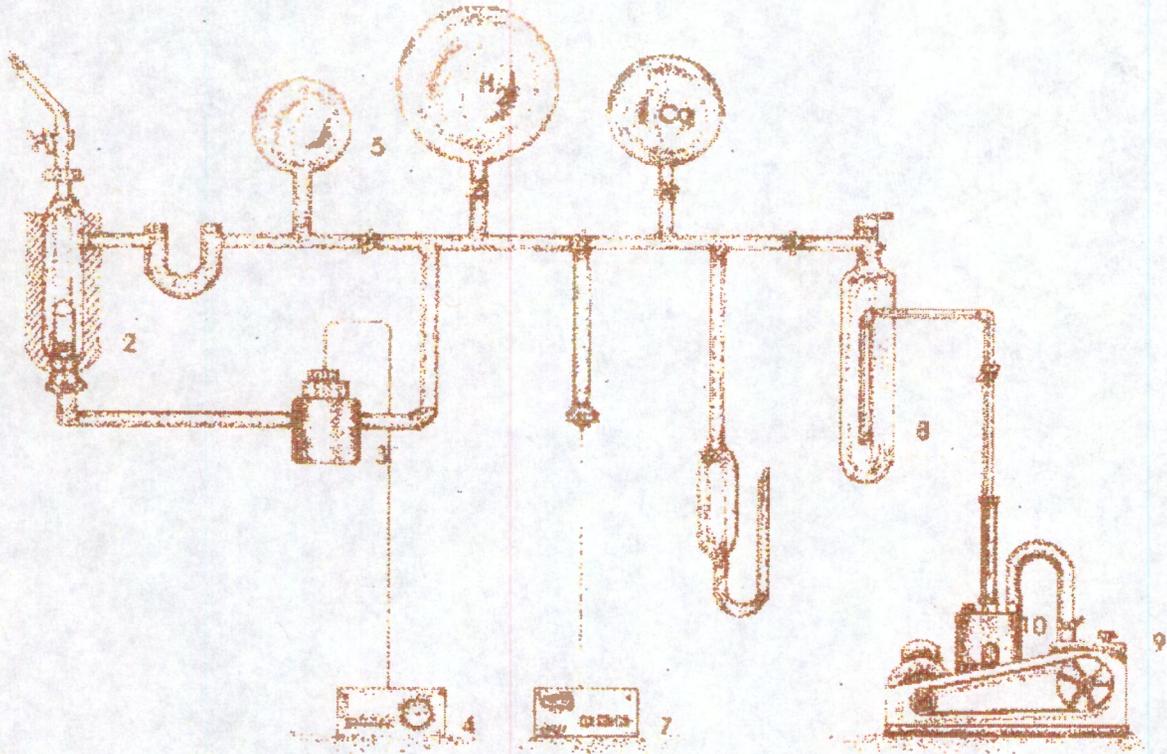


FIG 5 SISTEMA VOLUMETRICO

- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| (1) CANASTILLA (MUESTRA) | (2) SISTEMA DE CALENTAMIENTO |
| (3) TRANSDUCTOR DE PRESION | (4) MEDIDOR DIGITAL DE PRESION |
| (5) VOLUMEN DE RESERVA | (6) PIRANI VACUUM GAUGE 10^{-3} |
| (7) MEDIDOR DE VACIO | (8) TRAMPA DE N_2 LIQUIDO |
| (9) BOMBA DE DIFUSIÓN DE ACEITE | (10) BOMBA MECANICA |

El procedimiento para efectuar la medición volumétrica es el siguiente: se considera un peso aproximado de 50 mg de muestra colocada, ésta se evacua a temperatura ambiente hasta alcanzar un vacío alrededor de 10^{-5} a 10^{-6} torr., para iniciar el calentamiento lento hasta temperatura de 400 °C, enseguida se procede a la activación la cual se hace en atmósfera de H_2 introduciendo de 100 a 200 torr durante 2 horas. Después se procede a la desgasificación eliminando agua y gases adsorbidos de la muestra a 400 °C por 2 horas bajo un vacío de 10^{-6} torr, previo a la quimisorción de hidrógeno la cual se efectuó a 100 °C. Éste se lleva a cabo inyectando pulsos de H_2 , se anota para cada pulso la lectura de la presión de equilibrio y la temperatura al momento en que se toma la lectura de esta presión al finalizar la quimisorción se vacía la muestra durante 30 minutos a 10^{-6} torr a la temperatura ambiente. Después se inyecta H_2 y de la misma manera que en la quimisorción, se anotan los valores de presión de equilibrio y temperatura para realizar los cálculos siguientes:

3.3.3 Cálculos

Las mediciones de volumetría por lo general se efectúan a presiones inferiores a la atmosférica y a temperatura constante. La correlación entre **P**, **V** y **T** puede expresarse por la ecuación de estado de los gases ideales.

$$PV = nRT$$

El número de moles de gas inyectados en el primer punto fue

$$n_1 = \frac{P_i V_c}{RT}$$

El número de moles adsorbidos por la muestra es la diferencia del número de moles inyectados y el número de moles residuales en el equilibrio.

Los moles residuales (n_r) se obtienen a partir de la presión de equilibrio (P_f) y del volumen total (V_t).

$$n_{r1} = \frac{V_t P_f}{RT}$$

En los siguientes puntos se toma en cuenta la presión de equilibrio (P_f) de la inyección anterior según:

$$n_{Ij} = \frac{P_i - P_{f(j-1)} V_c}{RT}$$

que puede escribirse

$$n_{Ij} = n_{I1} - \frac{P_{f(j-1)} V_c}{RT}$$

Por lo tanto para cada punto de equilibrio el número de moles adsorbidos fue:

$$n_{ads(j)} = n_{I(j)} - n_{R(j)}$$

donde:

V_c = volumen calibrado

R = constante de los gases

V_m = volumen muerto

T = temperatura absoluta

P_i = presión en el matraz de reserva

n_{Ij} = número de moles de la J-ésima inyección

n_{rj} = número de moles residuales de la J-ésima inyección

P_f = presión final de equilibrio

P_{fj} = presión final de equilibrio de la J-ésima inyección

$n_{ads(j)}$ = número de moles adsorbidos en la J-ésima inyección

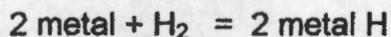
3.3.4 Cálculo de la dispersión

Para calcular la dispersión de los catalizadores es necesario conocer el número de átomos gramo de platino presentes en la muestra del catalizador.

$$Z = \frac{\% \text{ metal}}{100} \times \frac{1}{\text{P.A}} \times \text{masa del catalizador}$$

$$Z = (\text{átomo gramo}) \text{ del metal}$$

teniendo en cuenta la estequiometría



se calcula el por ciento de dispersión de acuerdo a la expresión

$$\% D = \frac{n \times 2 \times 100}{Z}$$

donde:

$$Z = \text{átomos totales del metal (átomo gramo)}$$

n = número de moléculas de hidrógeno quimisorbidos por gramo de catalizador

$$n \times 2 = \text{átomos superficiales del metal}$$

Cálculo para determinar el tamaño de partícula

$$\frac{K}{\% D} = \text{tamaño de partícula}$$

$K_{Pt} = 1016$, (para el paladio $K_{Pd} = 1059$).

% D= por ciento accesibilidad metálica o dispersión.

En estas condiciones se ha observado que el Au y el Cu no quimisorben hidrógeno.

3.4 Resultados de accesibilidad metálica de los catalizadores de Pt y PtAu

La accesibilidad metálica de los catalizadores monometálicos de Pt, **B1** y **C1** preparados por sinterización del catalizador comercial descrito anteriormente (**A1**) como se esperaba disminuyó. Obteniéndose una accesibilidad metálica para **B1** y **C1** de 29% y 7% respectivamente.

En los catalizadores bimetálicos de PtAu obtenidos por el método de recarga, los iones de Au^{3+} fueron reducidos por el hidrógeno preadsorbido sobre las partículas de Pt. Un átomo de Au^{3+} necesita 3 átomos de Pt para su reducción. Por lo tanto, se tendrá una disminución de la accesibilidad de un tercio de la superficie activa del Pt. La accesibilidad de los catalizadores metálicos y bimetálicos se encuentra reportada en la tabla 4.

Tabla 4. Tratamientos, contenidos metálicos y accesibilidad metálica de los catalizadores de Pt y PtAu

Catalizador	% peso de metal teórico		Método	1 ^{er} tratamiento °C		% peso de metal calculado		Accesibilidad metálica %
	Pt	Au		Calcinación	Reducción	Pt	Au	
A1	6	—		300	500	5.66	—	48
A1a	6	0.97	Recarga	300	500	5.41	0.80	27
A1b	6	0.97	Recarga		500	5.20	0.86	35
B1	6	—		575	500	5.76	—	29
B1a	6	0.58	Recarga	300	500	5.78	0.55	24
B1b	6	0.58	Recarga		500	5.66	0.50	24
C1	6	—		800	500	5.95	—	7
C1a	6	0.14	Recarga	300	500	5.93	0.21	5
C1b	6	0.14	Recarga		500	5.60	0.21	5

3.5 Resultados de accesibilidad metálica de los catalizadores de Pd y PdCu

La accesibilidad metálica fue determinada por quimisorción de hidrógeno por la técnica de volumetría. Las muestras fueron reactivadas en flujo de hidrógeno a 400 °C durante una hora, el sistema fue evacuado a esta temperatura y enfriado hasta 70 °C. La quimisorción de hidrógeno se realizó a esta temperatura para evitar la formación de hidruros, admitiendo una estequiometría H/Pd=1. En estas condiciones el Cu no quimisorbe hidrógeno.

El catalizador monometálico tiene una accesibilidad del 54% mientras que los bimetalicos preparados por recarga y coimpregnación de un 33% y 46%

respectivamente, se aprecia una disminución mayor de la accesibilidad en los catalizadores preparados por método de recarga, tabla 5.

Tabla 5. Accesibilidad metálica de los catalizadores Pd y PdCu

Catalizador	Accesibilidad metálica %
PdSiO ₂	54
PdCu/SiO ₂ recarga	33
PdCuSiO ₂ Coimpregnado	46

3.6 Resultados de la dispersión metálica de los catalizadores de Pd/zeolitas

El tamaño de partícula y la dispersión metálica se determinó por quimisorción de hidrógeno a temperatura de 100 °C en un equipo volumétrico admitiendo una estequiometría H/Pd=1. La dispersión metálica obtenida en catalizadores de Pd/zeolita intercambiada comprende valores del 17 al 24%, que son ligeramente menores que en catalizadores de PdSiO₂ y PdNaY (35%, 28%) tabla 6.

Tabla 6. Dispersión metálica de los catalizadores Pd/zeolitas

Catalizador	Dispersión en %	Tamaño de partícula (°A)
PdSiO ₂	35	29
PdNaY	28	37
PdHCaY	17	58
PdHSrY	24	42
PdHLaY	18	58
PdHCeY	19	54

3.7 Análisis composicional de partículas de Pt-Au .

El estudio se realizó en un microscopio electrónico Jeol-100 CX acoplado a una unidad de barrido por transmisión a un detector de Rayos X (EDS) y una consola Tracor-Northern 5500 . El microanálisis composicional se llevó a cabo por espectroscopia de energía dispersiva sobre partículas de Pt modificadas por la adición de Au¹¹⁰.

En la tabla 7 se muestra la composición promedio de las partículas metálicas de Pt. Al parecer el Au se encuentra preferentemente sobre los bordes de las partículas de Pt (aristas y vértices) y no en los planos.

Tabla 7. Análisis local E. D. S. de Pt y Au en partículas de Pt Adams modificadas por adición de Au

	Pt	Au
PLANOS % Atom.	99.8	0.2
BORDES % Atom.	98.5	1.5

3.8 Determinación de la acidez de los catalizadores por termodesorción de amoníaco programada (TPD)

La técnica de termodesorción de amoníaco (TPD-NH₃) comprende la medición del amoníaco desorbido en función de la elevación de temperatura a una velocidad de calentamiento programada. Esta técnica fue desarrollada por Amenomiya y Chenier^{112, 113}.

Ha sido aplicada para obtener información sobre los diferentes tipos de fuerza de enlace (calores de adsorción) entre el adsorbato y la superficie sólida.

En esta técnica la velocidad de calentamiento debe ser constante en cualquier experimento y los productos termodesorbidos pueden ser analizados cromatográficamente. El análisis de los picos de desorción permite calcular el número de sitios activos. La constante de rapidez de desorción y la energía de activación de la desorción dará información de la naturaleza de enlaces adsorbente-adsorbato.

En este método el NH_3 es desorbido continuamente en una corriente de He, que pasa a través de una celda de conductividad térmica.

Al realizar varios experimentos de la misma muestra a diferentes velocidades de calentamiento podemos calcular las energías de activación de desorción. En caso contrario sólo podemos ver que tipo de sitios están presentes y en que proporción.

El estudio de la termodesorción de amoníaco es útil ya que permite obtener resultados cualitativos y cuantitativos relacionados con la naturaleza de los sitios.

3.8.1 Parte experimental

En la fig. 6 se muestra el diagrama de la instalación utilizada para efectuar los estudios de termodesorción de amoníaco a temperatura programada, la cual consta de las siguientes partes: cromatógrafo Gow-Mac 550 con detector de conductividad térmica, micro-reactor, sistema de alimentación de gases (NH_3 o He), controlador de temperatura acoplado a un horno, con el cual se suministra el calentamiento. La temperatura de la muestra se midió por medio de un termopar colocado en el termopozo del micro-reactor, este termopar se encuentra conectado a un indicador de temperatura digital DORIC. El equipo esta acoplado a un sistema de vacío para el pretratamiento de la muestra.

Los pasos que se siguen en este estudio son los siguientes:

1. Pretratamiento del catalizador. Para desorber gases y humedad se aplicó vacío (1×10^{-4} torr) y calentamiento a 450 °C durante 8 horas.
2. Adsorción de amoníaco. La adsorción se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 200 torr. Se deja a 100 °C el NH_3 hasta que no se observen cambios de presión del gas, para luego efectuar el arrastre del NH_3 no adsorbido por medio del He.
3. Termodesorción del NH_3 elevando la temperatura a una velocidad de calentamiento constante de 15 °C/min en presencia de flujo de He_2 que forma parte del circuito de análisis conectado al cromatógrafo.
4. Detección del gas adsorbido e integración del área del pico que va a ser función de la cantidad de NH_3 presente en la corriente de He.

Los resultados de la determinación de la acidez de los catalizadores Pd-zeolita se encuentran en la tabla 8.

Tabla 8. Acidez de los catalizadores Pd/zeolita

Catalizador	Acidez (meq NH_3 /g)
PdSiO ₂	—
PdNaY	0.63
PdHCaY	2.00
PdHSrY	1.66
PdHLaY	1.37
PdHCeY	1.86

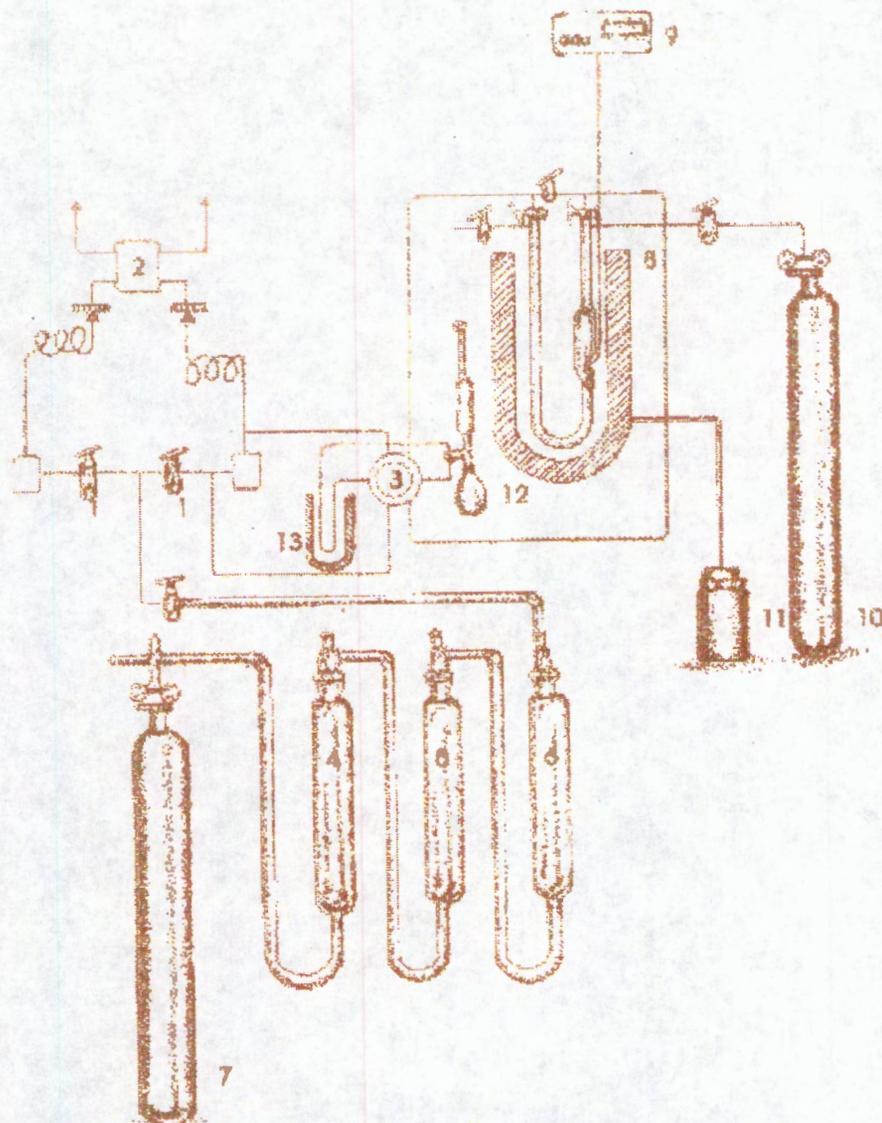


FIG 6 DIAGRAMA DE LA INSTALACIÓN UTILIZADA PARA EFECTUAR LOS ESTUDIOS DE TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE NH₃ PARA EL ESTUDIO DE LA ACIDEZ DE CATALIZADORES.

- (1) VÁLVULAS DE FLUJO A LA COLUMNA A Y B
- (2) CELDA DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
- (3) VÁLVULA DE 6 VIAS PARA DISTRIBUCIÓN DE FLUJOS
- (4) TRAMPA DE COBRE
- (5) TRAMPA DE Pt/ALUMINA
- (6) TRAMPA DE MALLA MOLECULAR
- (7) CILINDRO DE N₂
- (8) MICROREACTOR CON TERMOPAR Y HORNO
- (9) INDICADOR DE TEMPERATURA
- (10) CILINDRO CON NH₃ PURO
- (11) CONTROL DE TEMPERATURA
- (12) MEDIDOR DE FLUJO TIPO CONVENCIONAL
- (13) TRAMPA DE HIELO SECO O DE N₂ (LIQUIDO)

3.9 Caracterización de los catalizadores de Pd y PdCu por espectroscopia infrarroja de adsorción del monóxido de carbono

3.9.1 Antecedentes

Después de estudiar la estructura electrónica de la molécula del CO en estado gaseoso, así como sus propiedades electrónicas y vibracionales, se eligió la espectroscopia de adsorción infrarroja para investigar los mecanismos de adsorción del CO sobre los sitios cristalográficos particulares del Pd que es el metal base del presente estudio.

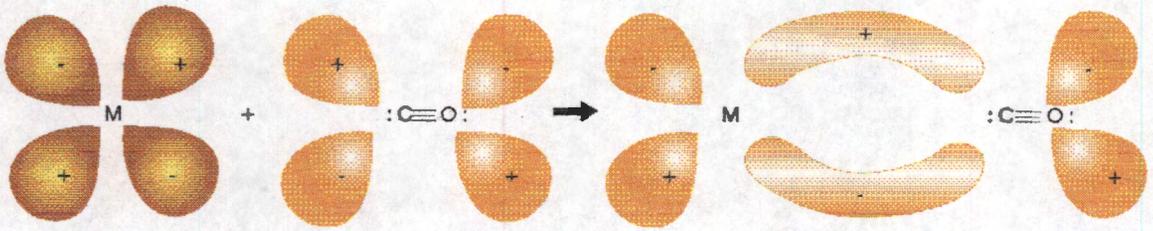
La estabilidad relativa del CO es la razón principal para utilizarlo en estudios fundamentales de adsorción sobre metales de transición. Esta adsorción representa gran interés en los conocimientos de las superficies y en las propiedades físicas y químicas de los sólidos. Los efectos de la coordinación así como el efecto de las sustancias adsorbidas presentan gran interés en el conocimiento de los problemas de adsorción inherentes en la catálisis heterogénea¹¹⁴. En la fig. 7 se ilustra la interacción del CO con los metales.

El Pd en estado másico cristaliza en el sistema cúbico de caras centradas (CFC). La morfología de los cristales de paladio ha sido estudiada a partir de los catalizadores obtenidos por evaporación de paladio, sobre una película^{115, 116}.

En la práctica como es difícil de obtener una forma cristalográfica definida y por otro lado las formas cristalográficas no son jamás regulares, la fracción real de los átomos situados en los vértices y aristas puede ser muy diferente de la calculada suponiendo una forma definida, esta es la razón por la que existe muy poca correlación entre la actividad específica y la fracción de sitios correspondientes a una forma cristalográfica definida de los catalizadores soportados.



(a)



(b)

FIG. 7 ESQUEMA DE LA INTERACCION DEL CO CON LOS METALES

- (a) FORMACION DEL ENLACE δ METAL \rightarrow CARBONO EMPLEANDO UN PAR NO COMPARTIDO DEL ATOMO DE CARBONO
- (b) FORMACION DEL ENLACE π METAL \rightarrow CARBONO. PARA MAYOR CLARIDAD SE OMITEN LOS ORBITALES RESTANTES DEL CO.

Las temperaturas de reducción, así como las condiciones de evacuación del hidrógeno, son los parámetros más importantes utilizados en la adsorción de moléculas sonda¹¹⁷. debido a que es difícil de eliminar todo el hidrógeno de la superficie del paladio en el transcurso de la reducción. En los soportes de SiO₂ es más fácil eliminar el hidrógeno que en los soportes de alúmina¹¹⁸.

3.9.2 Parte experimental

La obtención de los espectros de adsorción IR del monóxido de carbono se llevó a cabo en un aparato Nicolet 10MX (resolución 1 cm⁻¹) con transformada de Fourier, los espectros presentados corresponden a las diferencias entre el de referencia y la muestra en un rango espectral comprendido entre 2300 a 1400 cm⁻¹. Las bandas corresponden solo a la adsorción de CO.

Los diferentes catalizadores se presentan bajo forma de partículas comprendidas entre 0.1 y 0.25 mm. Se hace una pastilla homogénea de 20 a 50 mg de masa y de 16 a 18 mm de diámetro aplicando una presión de 9 toneladas durante 3 minutos.

La pastilla se coloca en un porta muestra el cual se introduce en una celda que tiene dos ventanas transparentes de CaF₂. Con el rango espectral convenido, esta celda conectada a una bomba de vacío permite realizar los tratamientos necesarios antes de la toma de los espectros fig. 8.

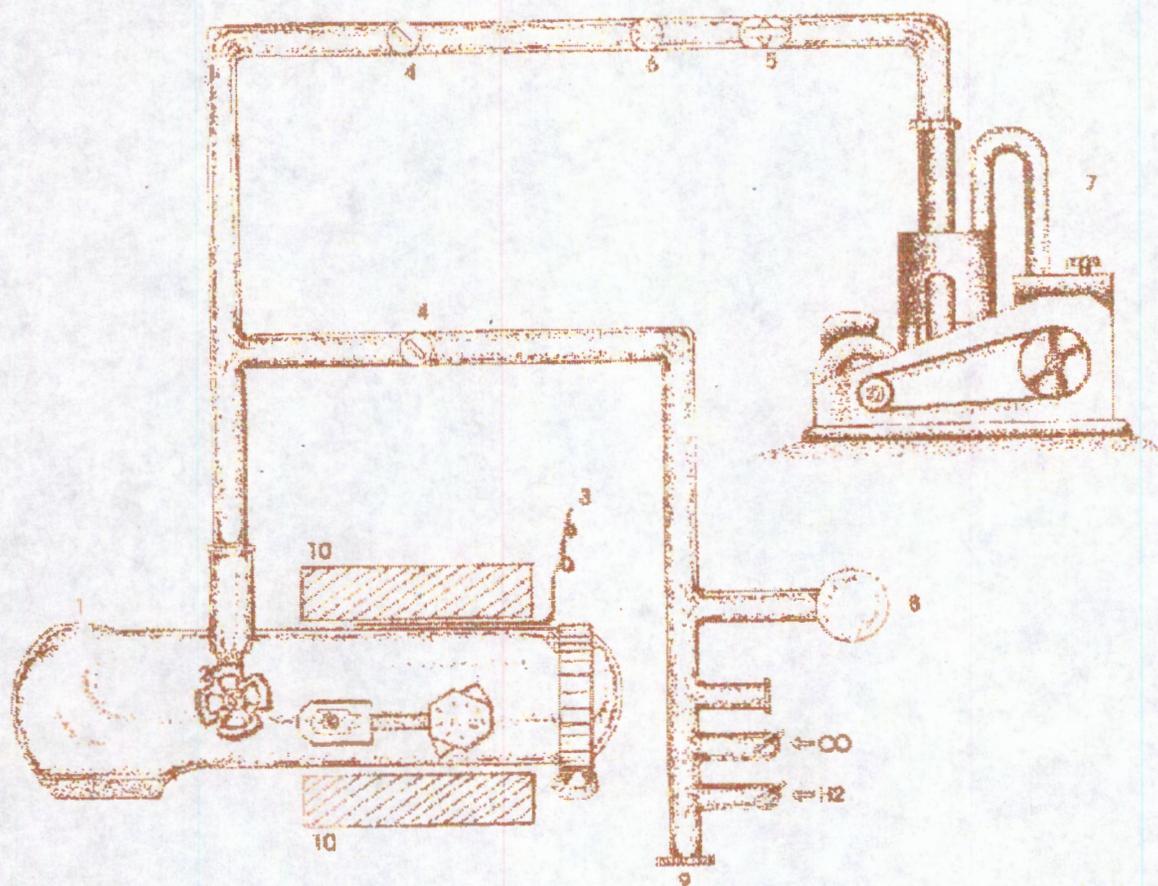


FIG 1 EQUIPO PARA LOS TRATAMIENTOS DE LOS CATALIZADORES PARA LA CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE ADSORCION INFRARROJA.

- | | | |
|---------------------|--------------------|----------------------|
| (1) CELDA | (2) VÁLVULA Va | (3) TERMOPAR |
| (4) LLAVE DE PASO | (5) ELECTROVALVULA | (6) MEDIDOR DE FLUJO |
| (7) BOMBAS DE VACIO | (8) MANÓMETRO | (9) ENTRADA DE GASES |
| (10) HORNO | | |

3.9.3 Condiciones experimentales antes de la toma del espectro

- 1) Calcinación bajo atmósfera de aire a 300 °C durante 90 minutos, (únicamente para los catalizadores monometálicos).
- 2) Obtención de un vacío secundario de 10^{-5} mbar, bajando la temperatura hasta 100 °C durante 15 minutos.
- 3) Reducción en atmósfera de H_2 a 100 °C durante 15 minutos.
- 4) Descenso de la temperatura hasta temperatura ambiente.
- 5) Obtención de un vacío secundario de 10^{-5} mbar.
- 6) Aislamiento de la celda, cerrando la válvula V_a antes de la toma del espectro.

El espectro es tomado después de la adsorción del CO a temperatura ambiente bajo una presión de CO de 5 mbar durante 10 min.

La evacuación de CO a temperatura ambiente bajo una presión del orden de 10^{-2} mbar (CO es adsorbido irreversiblemente).

3.9.4 Interpretación de los espectros

Los espectros son descompuestos en bandas elementales de forma gáussiana y se caracterizan por:

- posición de su máximo ν_i
- altura h_i
- desviación estandar σ_i

- superficie Si
- relación de la superficie entre la superficie total Si/St

La superficie estimada de los picos fue calculada empleando un programa de computación (Peak Fit), obteniéndose directamente Si y St y la relación de estos es la superficie total ¹¹⁹.

La fig. 9 representa un ejm. del desdoblamiento de las bandas elementales del espectro de adsorción infrarroja del catalizador Pd/SiO₂ (1.46% en peso de Pd).

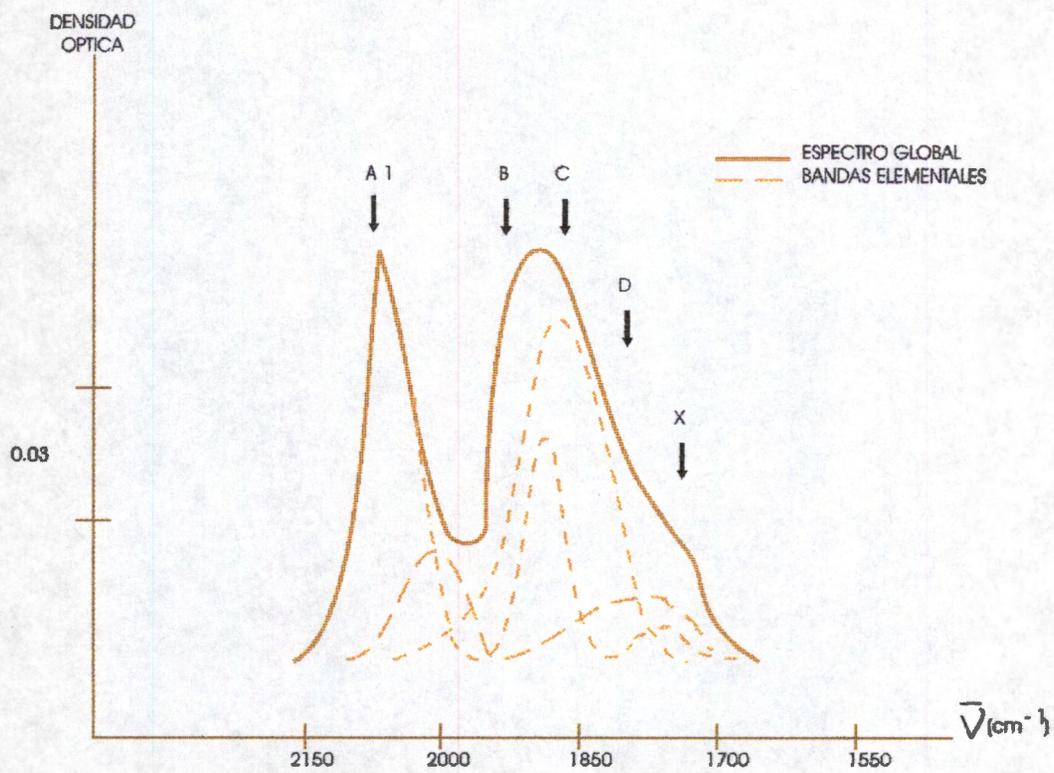


FIG. 9 DESDOBLAMIENTO DE LAS BANDAS ELEMENTALES DEL ESPECTRO DE IR DEL CATALIZADOR 1.46% Pd/Si O₂

3.10 Pruebas de actividad catalítica. Hidrogenación de carvona

3.10.1 Antecedentes

Uno de los grandes problemas en la química fina es la reducción selectiva de moléculas orgánicas poliinsaturadas especialmente cuando las instauraciones son de diferentes grupos funcionales. La catálisis heterogénea juega un papel muy importante ya que los catalizadores sólidos ofrecen ventajas sobre su uso y separación del medio de reacción. Últimamente ha sido estudiado el uso de catalizadores bimetálicos soportados como PtCo, PtRu, PtSn, PtGe, etc., para la hidrogenación de carbonilos $\alpha\beta$ insaturados como crotonaldehído, acroleína, cinamalaldehído citral, etc.

La hidrogenación de 3-penten-2-ona en catalizadores Ni, Cu, Ru, Rh, Pd y Pt soportados en SiO_2 , la reacción se realizó en fase líquida en metanol a 298 K y en fase gaseosa a 393 K. En base a las medidas de actividad por sitio se encuentra que la actividad de los metales disminuye en el orden $\text{Pt} > \text{Pd} \approx \text{Rh} > \text{Ru} \gg \text{Ni} > \text{Cu}$. Esta hidrogenación selectiva da como resultado 2-pentanona que posteriormente produce el 2-pentanol en todos los catalizadores, excepto en Pd/SiO_2 ¹²⁰.

Se estudió la actividad y selectividad de los catalizadores de Pt / SiO_2 promovidos por Na, V, Ti, Fe, Ga y Ge, en la reacción de hidrogenación de aldehídos $\alpha\beta$ insaturados (acroleína, 3- metil crotonaldehído, crotonaldehído, metil vinil cetona y metil acroleína) conforme aumenta el sustituyente en el carbono olefínico. En todos los catalizadores la selectividad hacia el alcohol insaturado se incrementó. Lo anterior indica que la forma de adsorción del reactivo está relacionado con la selectividad ¹²¹.

En la hidrogenación de acroleína, crotonaldehído y cinamaldehído, las geometrías de adsorción en estudios teóricos son comparados, y estos dependen de la forma de adsorción de la molécula orgánica. En estos casos la geometría de adsorción es totalmente diferente en cada uno de los sustratos ¹²².

El estudio de la hidrogenación de carbonilos $\alpha\beta$ insaturados cíclicos en tiempos recientes es de gran interés, debido a que existe la posibilidad de obtención de productos como los alcoholes parcialmente saturados los cuales son utilizados en química fina., sin embargo, hay pocos estudios sobre la hidrogenación de **carvona**, la cual es una cetona terpénica, donde se tiene tres sitios en los que puede ocurrir la hidrogenación, obteniéndose productos valiables, tales como cetonas y alcoholes insaturados. Desde el punto de vista de la reactividad, las insaturaciones de la carvona son diferentes, se cuenta con dos enlaces etilénicos, $>C=C<$ uno de ellos endocíclico y el otro exocíclico y un doble enlace carbonilo, $>C=O$ fig. 10. En un estudio previo en la hidrogenación selectiva de carvona en Rh y Rh cúmulos soportados en SiO_2 , TiO_2 y MgO , se observó un efecto del precursor y del soporte en la actividad y selectividad¹²³. Torres y col.¹²⁴, encontraron que en la hidrogenación de carvona en catalizadores de Pt y PtSn soportados en alúmina, la formación de la cetona insaturada y la producción simultánea de pequeñas cantidades del alcohol insaturado va a depender de la cantidad de Sn adicionado al catalizador de Pt.

3.10.2 Parte experimental

Las pruebas de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor a presión marca Parr a 20 atm de presión de hidrógeno y 100 °C de temperatura. Se hidrogenaron 3 ml de carvona Aldrich (0.02976 mol) en 200 ml de hexano en presencia de 50 mg de catalizador. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases, resonancia magnética nuclear (RMN) y

espectroscopia de masas, siendo los productos principales de reacción la carvotanacetona, carvomentona y carvomentol, fig. 10 ¹²⁵.

Análisis de los productos de reacción:

- a) El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases, Shimadzu GC-8^a
- b) La columna al 5% F F A P como fase, en Chromosorb W 80/100 de dos pies de largo x 1/8 de pulgada de diámetro
- c) Condiciones:
Temperatura de la columna a 100 °C
Temperatura inyector y detector 200 °C
Flujo de nitrógeno de 25 mL/min
- d) Obteniéndose un cromatograma característico como el de la fig. 11, observándose los tiempos de retención (TR) de cada producto
- e) Identificación. Por el tiempo de retención se identificó la carvona y corresponde a un T R= 13.98, pico con el No.6
- f) Por cromatografía de gases y espectroscopia de masas se identificaron los siguientes compuestos, que se reportan en la tabla 9

Tabla 9. Tiempos de retención de los productos de hidrogenación de carvona

Pico No.	Tiempo de retención	Compuesto
1	10.01	carvomentona
4	12.80	carvotanacetona
6	13.95	carvona

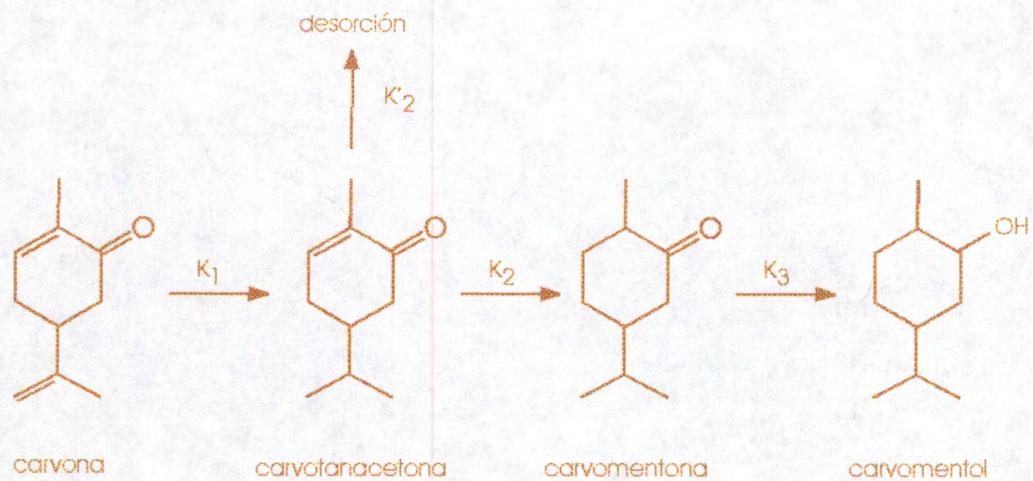
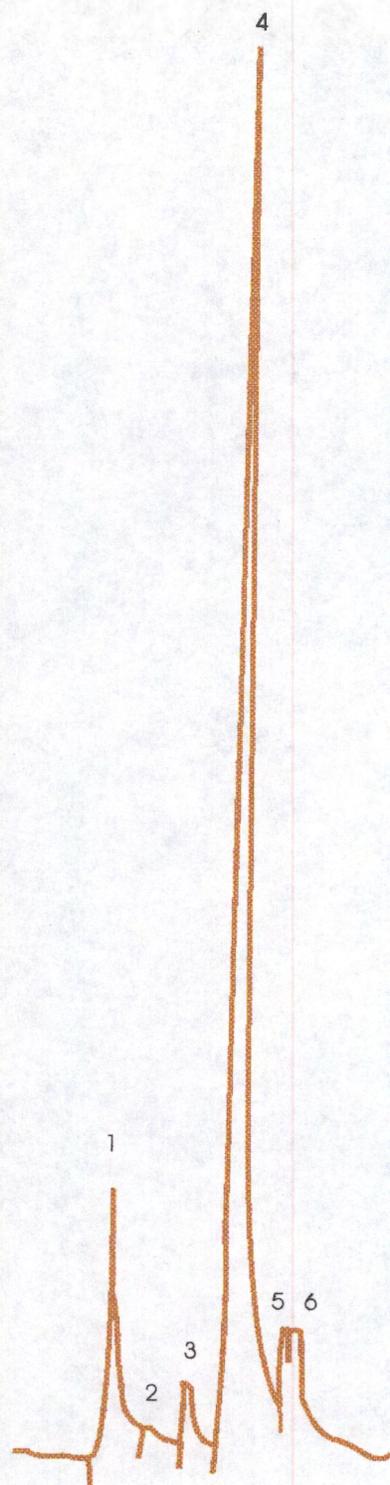


FIG. 10 PRODUCTOS DE LA HIDROGENACION DE CARVONA.



Tiempo	RRT	Pico No.	C
10.01	1.001	1	13.19
12.80	1.280	4	62.80
13.98	1.398	6	7.98

FIG. 11 CROMATOGRAMA CON TIEMPOS DE RETENCION Y CONCENTRACION PARA LOS PRODUCTOS OBTENIDOS POR HIDROGENACION DE CARVONA

3.10.3 Determinación de la velocidad de reacción de hidrogenación de carvona

Para la determinación de la velocidad de reacción, se grafican los moles de carvona en función del tiempo. Para el cálculo de la velocidad de reacción se tomó el tiempo al cual el reactivo desapareció totalmente según la siguiente expresión:

$$V = \frac{\text{moles de reactivo}}{\text{masa del catalizador} \times \text{tiempo}} = \frac{\text{mol}}{\text{g} \times \text{min.}}$$

Actividad por sitio (TOF)

Frecuentemente, la actividad por sitio activo se señala con las siglas (TOF) que es la abreviatura de las palabras "Turnover Frequency" del inglés, y expresa la relación de moléculas de reactivo transformadas en unidad de tiempo por sitio activo de metal:

$$\text{TOF} = \frac{V \times N}{N_s}$$

donde:

- V = velocidad de reacción (moles tiempo por g de catalizador)
- N = número de Avogadro (molécula/mol)
- N_s = número de sitios activos por gramo de catalizador

3.10.4 Selectividad

La selectividad es uno de los parámetros cinéticos más importantes. Su medida permite establecer sobre el mecanismo o las etapas de las reacciones del sistema estudiado. En general, termodinámicamente son posibles varias

direcciones en una reacción química, luego, la función del catalizador, además de activar es orientar a una transformación en particular.

3.10.5 Cálculo para la selectividad de hidrogenación de carvona

La selectividad se determina en el tiempo cero de las curvas de hidrogenación de carvona dando como productos la carvotanacetona y carvomentona. Se determina la pendiente de estas curvas en el punto $t=0$ dividiendo sus ordenadas entre su correspondiente abscisa de un punto de la parte lineal de la curva, el porcentaje de selectividad se obtiene multiplicando estos valores por 100, fig. 12.

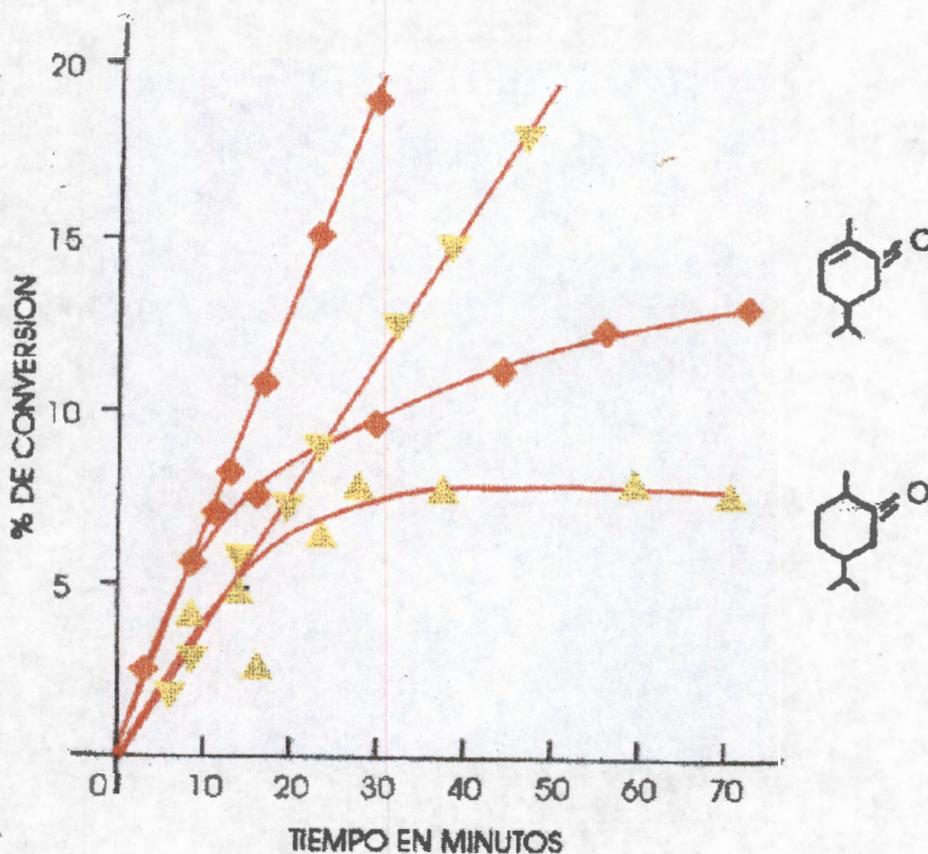


FIG 12. CÁLCULO DE LA SELECTIVIDAD DE HIDROGENACIÓN DE CARVONA. FORMACIÓN DE LA CARVOMENTONA (▲) Y CARVOTANACETONA (◆)

3.11 Pruebas de actividad catalítica. Hidrogenación de o-xileno

3.11.1 Parte experimental

La hidrogenación de o-xileno se realizó en el sistema catalítico que se muestra en la fig. 13, el cual consta principalmente de las siguientes partes:

Sistema catalítico

1. Saturador de vidrio
2. Micro-reactor
3. Horno electrónico
4. Cromatógrafo de gases
5. Termómetro digital
6. Registrador
7. Vaso Dewar

El cromatógrafo de gases empleado fue un Shimadzu, Gc-8^a equipado con una columna de longitud de 2 metros y un octavo de diámetro empacada con Carbowax 20 M, al 8% en Cromosorb W de acero inoxidable.

Condiciones de trabajo

Temperatura de la columna	70 °C
Temperatura del detector	100 °C
Temperatura del saturador	14 °C
Velocidad de flujo	10 mL/seg
Temperatura de reacción	140 °C
Presión de vapor del o-xileno a	14 °C 3.7 torr

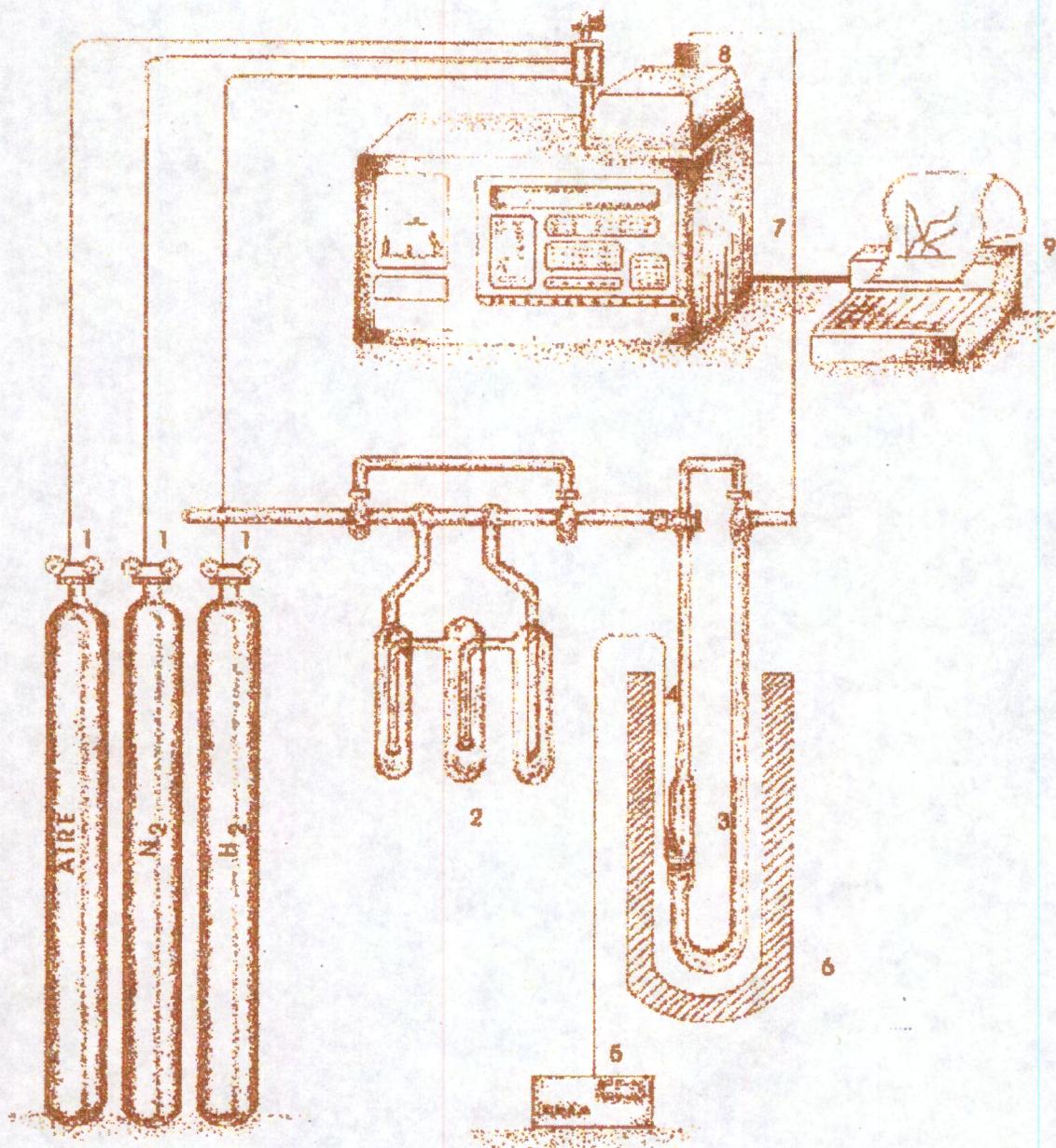


FIG 13 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL TREN CATALITICO Y DEL SISTEMA DE DETECCION.

- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------|
| (1) MEDIDOR DE PRESION | (2) SATURADOR | (3) REACTOR |
| (4) TERMOPAR | (5) CONTROLADOR DE TEMPERATURA | |
| (6) HORNO | (7) CROMATOGRAFO | |
| (8) MEDIDOR DE FLUJO DE GASES | (9) GRAFICADOR | |

Se coloca en un microrreactor una cantidad determinada de catalizador, se reactiva a 400 °C durante 2 horas en flujo de H₂, enseguida se baja la temperatura hasta 140 °C, temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. Se hace pasar hidrógeno por el saturador, el cuál contiene el reactivo (o-xileno) a temperatura constante (14 °C), para no tener una variación de la presión de vapor. El hidrógeno saturado con vapores de reactivo se alimenta al microrreactor y del afluente de éste se inyectan muestras al cromatógrafo de gases para su análisis.

Los resultados son procesados por medio de un integrador, estos son reportados en porcentajes de conversión del producto. A partir de esta información se obtienen los parámetros de actividad catalítica.

3.11.2 Cálculos de la velocidad de reacción

La velocidad de reacción se expresa generalmente como los moles de reactivo transformado por segundo por gramo de catalizador, en las condiciones de régimen cinético diferencial.

$$v = \frac{D}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273K}{T} \times \frac{\%C}{100} \frac{\text{mol}}{\text{g. seg}}$$

En donde:

- D = Velocidad de flujo en mL/seg
- P = Presión parcial del reactivo en el saturador, en mm Hg (o torr)
- m = Masa del catalizador en mg
- % C = Porcentaje de conversión
- T = Temperatura ambiente en K

El cálculo de la actividad por sitio TOF, que indica la relación de moléculas de reactivos transformados por unidad de tiempo y por sitio activo de metal se determina con la siguiente expresión:

$$\text{TOF} = \frac{V N}{\text{No. de sitios activos}}$$

- V** = Velocidad de reacción (mol seg⁻¹ g⁻¹)
N = Número de Avogadro (molécula/mol)

3.11.3 Selectividad para la hidrogenación de o-xileno

Para la hidrogenación de o-xileno se calculó en relación al número cis-1,2 dimetilciclohexano producido, utilizando la siguiente expresión:

$$S = \frac{a}{a+b}$$

- S** = Selectividad
a = % conversión: cis-1,2 dimetilciclohexano
b = % conversión: trans-1,2 dimetilciclohexano

CAPITULO 4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

4.1 Hidrogenación de carvona en Pt y PtAu

En la tabla 10 se observa un efecto de partícula en la actividad y selectividad de los catalizadores monometálicos. Las partículas grandes (C1) son más activas que las pequeñas (A1). Desde el punto de vista de la selectividad, las partículas grandes son más selectivas para la hidrogenación de la doble ligadura etilénica (exocíclica) que las pequeñas obteniendo un mayor porcentaje de carvotanacetona. En las partículas pequeñas la hidrogenación se lleva a cabo en las dos dobles ligaduras etilénicas, (exocíclica y endocíclica) dando como producto mayoritario la carvomentona.

Tabla 10. Actividad (TOF) y selectividad en la hidrogenación de carvona en los catalizadores monometálicos de Pt/SiO₂

Catalizador	Tamaño de partícula °A	TOF min ⁻¹	Selectividad %		
			Carvotanacetona	Carvomentona	Carvomentol
A1	21	97	31	69	--
B1	35	42	52	48	--
C1	145	208	48	52	--

La actividad y selectividad de los catalizadores bimetálicos se encuentra reportada en la tabla 11.

Tabla 11. Actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación de carvona en catalizadores bimetalico de Pt-Au/SiO₂

Catalizador	Tamaño de partícula °A	TOF min ⁻¹	Selectividad %		
			Carvotanacetona	Carvomentona	Carvomentol
A1a	37	35	58	42	--
A1b	29	15	53	46	--
B1a	42	25	53	46	--
B1b	42	20	49	50	--
C1a	203	--	55	44	--
C1b	203	6	64	35	--

Respecto a la actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos los resultados muestran una disminución de la actividad comparado con los monometalicos. Esta disminución es especialmente notable en la serie **C1** donde el Au ha producido una inversión, en cambio **C1a** y **C1b** son los bimetalicos menos activos. En los catalizadores de la serie **A1** cuyas partículas son más pequeñas, tabla 11, la adición de Au modifica la selectividad en la hidrogenación de la doble ligadura exocíclica incrementándose la formación de carvotanacetona. Por lo tanto las partículas bimetalicas pequeñas se comportan como las grandes del monometalico. En otros términos, la adición de átomos de Au a partículas pequeñas de Pt disminuye el tiempo de residencia del reactivo sobre el catalizador, modificándose la selectividad hacia el producto menos hidrogenado (carvotanacetona).

Los tratamientos térmicos (calcinación-reducción, o reducción directa) no modifican los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores bimetalicos.

La hidrogenación completa de la carvona hacia la producción de carvomentol no se llevó a cabo.

4.2 Hidrogenación de o-xileno

Se ha mostrado que la selectividad para la hidrogenación de o-xileno hacia la producción de cis y trans dimetilciclohexanos es sensible a la modificación de la densidad electrónica¹²⁶.

En este trabajo se encuentra que la adición de Au al catalizador de Pt no produce modificación en la selectividad de esta reacción, respecto de la selectividad de los catalizadores monometálicos de Pt, como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Selectividad para la hidrogenación del o-xileno en Pt/SiO₂ y PtAu/SiO₂

Catalizador	Selectividad %	
	Cis	Trans
A1	77	23
A1a	72	28
A1b	78	22
B1	77	23
B1a	77	23
B1B	78	22
C1	76	24
C1a	77	23
C1b	78	22

4.3 Discusión

De acuerdo a la reacción de reducción, un átomo de Au^{3+} se deposita sobre 3 átomos de platino accesibles. Por consiguiente se espera una disminución de una tercera parte de la superficie activa del platino. Los resultados del análisis elemental y quimisorción de hidrógeno de los catalizadores, confirman estos resultados. No importa el % de accesibilidad del catalizador. El número de átomos de oro depositados es cerca de una tercera parte del número de átomos de platino superficiales. Por lo tanto el oro es selectivamente depositado sobre el platino. La solución de HAuCl_4 no se intercambiò con el soporte. Estos resultados sugieren que la reacción de reducción es casi total, y no se formaron partículas de oro aisladas.

Se ha observado que al utilizar catalizadores de partículas grandes en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, la actividad catalítica es alta. De acuerdo a los resultados podemos decir que los sitios activos en partículas pequeñas compuestas de átomos de bajo número de coordinación, son irreversiblemente desactivados por una fuerte adsorción de moléculas de hidrocarburos¹²⁷⁻¹³⁰.

En el presente estudio partículas bimetálicas grandes muestran una alta selectividad hacia la carvotanacetona, tabla 11. Estos resultados sugieren que ésta molécula se desorbe fácilmente desde planos densos. Por el contrario, en las partículas pequeñas (átomos de baja coordinación), el enlace carvotanacetona-platino parece ser más fuerte, lo que permite la hidrogenación de la ligadura endocíclica, lo que explica que en pequeñas partículas, el producto principal sea la carvomentona.

En los catalizadores bimetálicos Pt-Au, la selectividad muestra que la adición de oro a partículas pequeñas (**A1**) conduce a una mayor formación de carvotanacetona. Esto indica que su comportamiento es similar al de las partículas

grandes de los monometálicos. Este cambio de selectividad en catalizadores de partículas pequeñas se podría atribuir a efectos electrónicos. Considerando esta posibilidad se estudió la reacción de hidrogenación de o-xileno sobre los mismos catalizadores.

En efecto la selectividad en la reacción de hidrogenación de o-xileno (obtención de cis y trans dimetilciclohexano) es sensible a las modificaciones de la densidad electrónica¹²⁶. Además se ha propuesto que la transformación cis-trans requiere un largo tiempo de residencia de los precursores de la olefina sobre la superficie.

La olefina se unirá más fuerte a un sitio más electrodeficiente¹²⁶. Si la adición de oro produjera una modificación en la estructura electrónica del platino, se debería observar un cambio en la selectividad. Los resultados de la tabla 8 muestran que no producen cambios de la selectividad al adicionar Au al Pt en esta reacción, los resultados de la selectividad (%) del producto cis sobre catalizadores bimetalicos es comparable con los obtenidos en los monometálicos. Estos resultados están de acuerdo con las afinidades electrónicas del platino y oro, las cuales son comparables (2,1 ev y 2,3 ev, respectivamente). Por lo tanto es difícil esperar un efecto ligando para el sistema Pt-Au .

Por otro lado, el cambio en la selectividad para la hidrogenación de carvona puede ser explicado utilizando argumentos geométricos: suponiendo que los átomos de oro se depositan preferentemente sobre los átomos de platino, ubicados en los vértices y aristas, bloqueando los sitios de la hidrogenación mas completa y dejando libres los planos en los que se efectúa una rápida desorción de la carvotanacetona , el producto menos hidrogenado.

Esto es corroborado con los resultados por el análisis de EDS, tabla 7 (pag. 52) de PtAu, donde se observa un mayor depósito de Au en los sitios de baja coordinación como son los del Pt (bordes).

En catalizadores de baja dispersión, la adición de Au provoca también un aumento en la formación de carvotanacetona. Sin embargo, la variación en selectividad es menor a la obtenida en el catalizador con mayor dispersión. La magnitud de este efecto se justifica por el menor número de átomos de baja coordinación que existe en las grandes partículas (140 °A), comparado con la mayor relación de átomos de baja coordinación existentes en las partículas pequeñas (~20 °A). Los resultados anteriores pueden ser explicados si proponemos un mecanismo de hidrogenación sucesiva sin desorción, fig. 10 (pag. 66), donde $K_2' \gg K_2$ cuando la molécula se encuentra adsorbida preferencialmente en los planos (mayor formación de carvotanacetona). Por el contrario $K_2' \ll K_2$ cuando la molécula se encuentra adsorbida en los átomos de baja coordinación, lo que permite la hidrogenación del enlace endocíclico y por lo tanto una mayor formación de carvomentona (partículas pequeñas).

4.4 Conclusiones

- 1) La adición de Au a catalizadores monometálicos de Pt por el método de recarga produce preferencialmente un depósito de Au en la superficie de las partículas metálicas del catalizador de Pt. Evita la formación de partículas de Au aisladas sobre el soporte.
- 2) En los catalizadores monometálicos, existe un efecto del tamaño de partícula en la actividad por sitio. Las partículas más grandes son más activas. En los bimetálicos por el contrario, las partículas más grandes (debido a la adición de Au) son prácticamente inactivas.
- 3) La selectividad se modifica en función de la dispersión metálica del Pt/SiO₂.
- 4) El depósito de Au en los catalizadores de Pt de cualquier dispersión se efectúa preferentemente en los átomos de baja coordinación (átomos de los bordes).

5) El efecto del Au sobre la selectividad del Pt en la hidrogenación de carvona se explica mejor en términos de un efecto geométrico que de un efecto electrónico. El Au se deposita sobre los átomos de Pt de menor coordinación responsables de la hidrogenación del doble enlace endocíclico. Este depósito preferencial del Au es coherente con los resultados del microanálisis local por EDS, tabla 7, (pag. 52).

4.5 Hidrogenación de carvona en Pd y PdCu

Resultados y Discusión

Las investigaciones sobre el tema de adsorción de CO sobre Pd han sido efectuadas para monocristales del tipo α^{131} por reflexión de IR y espectroscopia electrónica. Estas han sido utilizadas por algunos autores¹¹⁹ para dar una significación de cada banda elemental presente en el desdoblamiento de los espectros, fig. 9, tabla 13.

Tabla 13 Asignación de bandas de los espectros de infrarrojo para la adsorción de CO en catalizadores de Pd y Pd-Cu soportados en sílice

Bandas elementales	Rango de adsorción (cm⁻¹)	Atribución de las bandas
		-adsorción lineal sobre
A1	2050-2100	átomos de baja coordinación -discontinuidades entre los planos
A2	2030-2050	-aristas y vértices
B	1970-1990	adsorción puenteada sobre: sitios de orden 2 de los planos (100)
		adsorción puenteada sobre:
C	1920-1940	-sitios de orden 2 planos (111)
D	1860-1880	-sitios de orden 3 planos (111)
X	1690-1790	-sitios de orden 4 planos (111)

Las bandas A₁ y A₂ corresponden a la adsorción lineal del CO en sitios de baja coordinación y la banda B que corresponde a la adsorción puenteada del CO asignada a los planos (100) y finalmente las bandas C, D, X asignadas a la adsorción puenteada de CO en los planos (111).

En la fig. 14a se presenta el espectro de IR para la adsorción de CO en el catalizador monometálico de Pd descompuesto en bandas elementales, así como la atribución hecha a cada una de estas bandas con respecto al rango de absorción. En las figs. 14b y 14c se presentan los espectros de la adsorción del monóxido de carbono para los catalizadores bimetálicos de Pd-Cu preparados por recarga y coimpregnación respectivamente. La fig. 14d corresponde al catalizador monometálico de Cu. Se observa que la adición del segundo metal (Cu) perturba la cantidad absorbida de CO en el paladio. Esta disminución es más importante en el catalizador preparado por recarga. En la tabla 14 se presentan los valores de ν_i máximos y la superficie total Si/St. Las intensidades relativas de las bandas difieren para las bandas A₁, A₂, C y D.

Tabla 14. Valores de ν_i y la relación de superficies Si/St de los espectros de IR de adsorción de CO para los catalizadores de Pd y Pd-Cu soportados en SiO₂.

Bandas	1.46Pd		1.42Pd- 0.14Cu (recarga)		0.85Pd-0.28Cu (coimpregnado)	
	ν_i (cm ⁻¹)	Si/St %	ν_i (cm ⁻¹)	Si/St %	ν_i (cm ⁻¹)	Si/St %
A1	2094	18	2086	11	2094	24
A2	2056	6	2056	4	2056	9
A1+A2		24		15		33
B	1959	5	1977	5	1962	4
C	1910	64	1929	55	1929	25
D	1846	5	1865	24	1869	38
X	1775	2	--	--	--	--
C+D+X		71		80		63

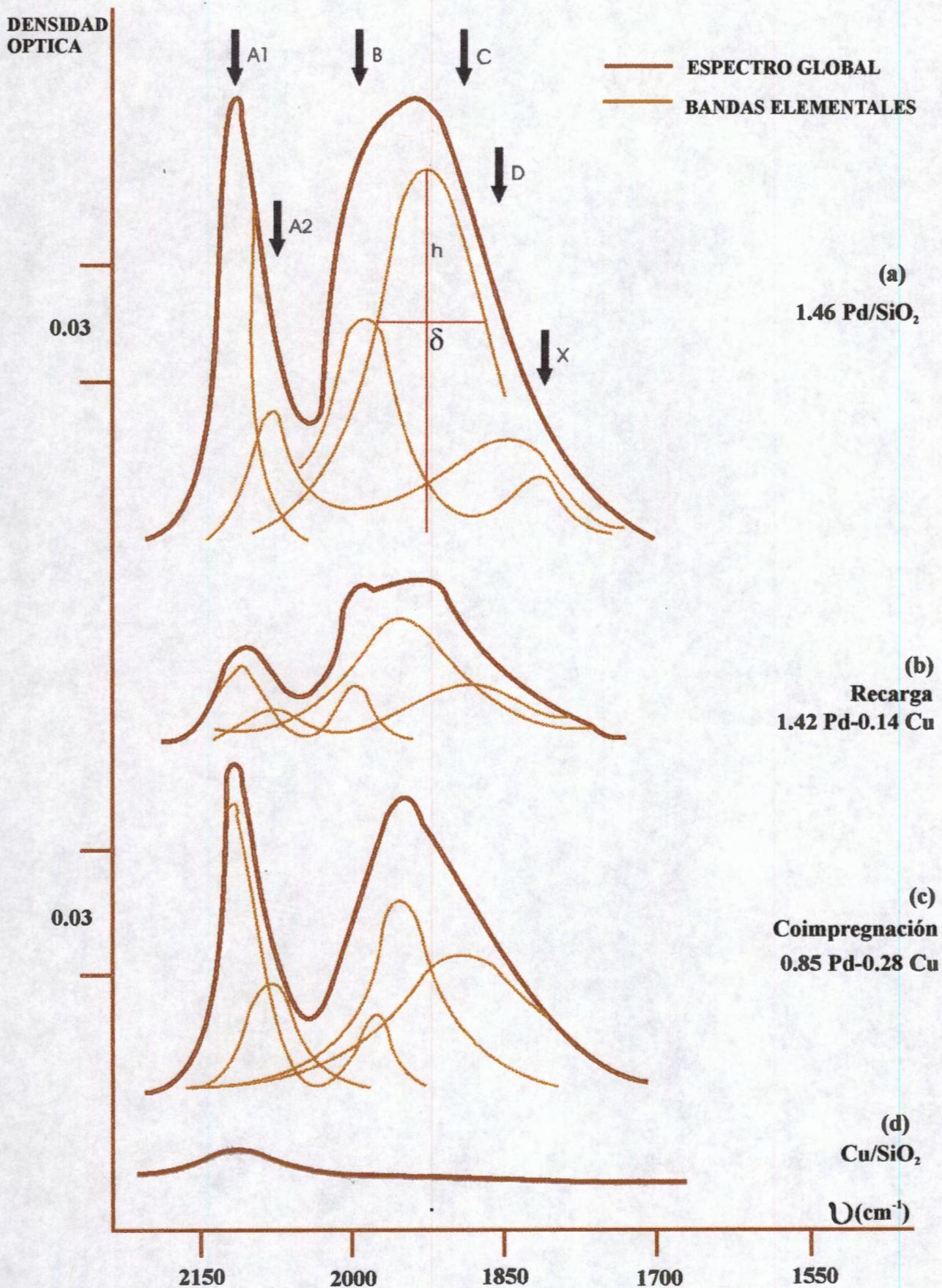


FIG.1 ESPECTROS DE INFRARROJO PARA LA ADSORCIÓN DE CO EN CATALIZADORES DE Pd, Cu Y PdCu SOPORTADOS EN SiO₂.

83

En el catalizador obtenido por recarga se observa en la fig 14b una disminución de las intensidades de las bandas A_1 y A_2 . Por consiguiente una razón baja Si/St (15%) con respecto al catalizador monometálico de Pd (24%). Al mismo tiempo se observa la adsorción del CO en los planos (111) correspondientes a las bandas C+D+X. La adsorción de CO sobre sitios de baja coordinación es disminuido debido al depósito preferencial del cobre sobre estos sitios, dejando libres los planos densos de alta coordinación (111). En el catalizador preparado por coimpregnación se observa un incremento en intensidad de las bandas A_1 y A_2 correspondientes a la adsorción del CO en sitios de baja coordinación (100). La relación Si/St es mayor (33%) que en el monometálico (24%). Además se observa una disminución en la intensidad de las bandas (C+B+X) de adsorción de CO para los planos densos (111).

Como se ha descrito, la carvona tiene dos dobles enlaces etilénicos (exo y endo) y un grupo carbonilo, en los cuales se puede efectuar la adición de hidrógeno obteniéndose como productos de reacción, la carvotanacetona (hidrogenación de la ligadura etilénica exo), la carvomentona, (hidrogenación de las dos ligaduras etilénicas) y el carvomentol (hidrogenación de las dos ligaduras etilénicas más el carbonilo). La reacción se ilustra en la fig. 10, pag 66. En el presente estudio solo fueron detectados como productos de reacción la carvotanacetona y la carvomentona.

En la hidrogenación de carvona sobre catalizadores de PtAu¹³² la formación de carvotanacetona es producida principalmente en los sitios de alta coordinación donde la desorción de la molécula es favorecida.

En la tabla 15 se presenta la actividad y selectividad para la hidrogenación de carvona en catalizadores Pd y PdCu soportados en SiO₂.

La actividad por sitio para el catalizador preparado por recarga es similar a la que presenta el monometálico, mientras que la actividad por sitio es mayor en el catalizador preparado por coimpregnación

Tabla 15. Actividad y selectividad para la hidrogenación de carvona en catalizadores Pd y PdCu soportados en SiO₂.

Catalizador	TOF x 10 ² molec/sitio seg	Selectividad (%)	
		Carvotanacetona	Carvomentona
Pd/SiO ₂	7.0	64	36
Pd-Cu/SiO ₂ (recarga)	6.9	73	27
Pd-Cu/SiO ₂ (coimpregnado)	12.8	32	68

El catalizador preparado por recarga presenta una mayor facilidad para hidrogenar la doble ligadura etilénica externa dando como producto mayoritario carvotanacetona. El catalizador preparado por coimpregnación hidrogena las dos dobles ligaduras etilénicas, exo y endo obteniéndose como producto principal la carvomentona.

Los diferentes comportamientos de los catalizadores pueden ser explicados en función del sitio donde los átomos de Cu son depositados en la superficie del paladio.

Según los resultados del infrarrojo en los catalizadores preparados por "recarga" el Cu es depositado preferentemente en sitios de baja coordinación en la superficie del Pd. Los sitios de alta coordinación están disponibles para la reacción de hidrogenación de carvona incrementándose la cantidad de carvotanacetona, tabla 15.

Para los catalizadores preparados por coimpregnación los átomos de Cu son depositados al azar en los planos densos permitiendo una dilución de los ensambles de Pd. En el catalizador preparado por coimpregnación el número de sitios de baja coordinación es grande, la molécula de carvona aumenta el tiempo de residencia sobre la superficie del metal y debido a esto se origina la hidrogenación de ambas ligaduras etilénicas obteniéndose como producto mayoritario la carvomentona. El grupo carbonilo no es hidrogenado en estas condiciones.

4.6 Hidrogenación de o-xileno en Pd y PdCu

Resultados y Discusión

Las medidas de actividad y selectividad de la hidrogenación de o-xileno en los catalizadores de Pd y PdCu se encuentra en la tabla 16. Los únicos productos de la hidrogenación detectados fueron el cis y trans 1, 2 dimetilciclohexanos. La actividad inicial por sitio (TOF) para la hidrogenación de o-xileno disminuye con la adición de Cu, independientemente del método de preparación. El efecto en la selectividad es más notorio. La producción de trans-dimetilciclohexano disminuye cuando el catalizador es preparado por recarga y lo contrario cuando el catalizador es preparado por coimpregnación. La adición de Cu modifica la selectividad del Pd dependiendo de la técnica de preparación del catalizador.

Tabla 16. Actividad y selectividad para la hidrogenación de o-xileno en catalizadores de Pd, y PdCu soportados en SiO₂.

Catalizador	TOF x 10 ⁻⁵ (molec./sitio seg.)	Selectividad (%) [*]		
		cis dch	trans dch	dchxe
Pd/SiO ₂	87	44	52	4
Pd-Cu/SiO ₂ (recarga)	42	52	48	-
Pd-Cu/SiO ₂ (coimpregnado)	39	42	58	-

*** Productos de hidrogenación de o-xileno; cis y trans dimetilciclohexano (cis y trans dch) y 1, 2 dimetilciclohexeno (dchxe)**

La adición trans del hidrógeno se explica tomando en cuenta un "roll-over" propuesto por Inoue y col ¹³⁹. Considerando el modelo de "roll-over" en la hidrogenación de o-xileno, es necesario que el último doble enlace por hidrogenar en el 1, 2 dimetilciclohexano se isomerice a la posición 2,3 dimetilciclohexano antes de que la etapa del "roll-over" se de para que la especie trans sea producida, fig. 15.

Ha sido propuesto que la formación del trans-dimetilciclohexano requiere de un tiempo mayor de residencia de la olefina precursora en la superficie del metal¹³⁴. Esto con el fin de que la molécula tenga suficiente tiempo para que se lleve a cabo el "roll over". El o-xileno como el benceno tienen una alta densidad electrónica y pueden ser adsorbidos en superficies electrodeicientes. Esta fuerte interacción de la molécula en la superficie del metal lleva a la molécula a permanecer mayor tiempo adsorbida en la superficie. Por lo que la formación del isómero trans se verá favorecida en sitios electrodeicientes y disminuida en sitios

de alta densidad electrónica como son los planos densos (111) que presenta el catalizador preparado por recarga. Esto se confirma por la menor producción de trans-dimetilciclohexano con respecto al catalizador monometálico. El catalizador preparado por coimpregnación, presentó una mayor selectividad hacia el trans 1, 2 dimetilciclohexano, esto se explica por una dilución de la superficie del Pd por átomos de Cu.

La adición de cobre modifica la selectividad del paladio en la reacción de hidrogenación de o-xileno dependiendo del método de preparación del catalizador.

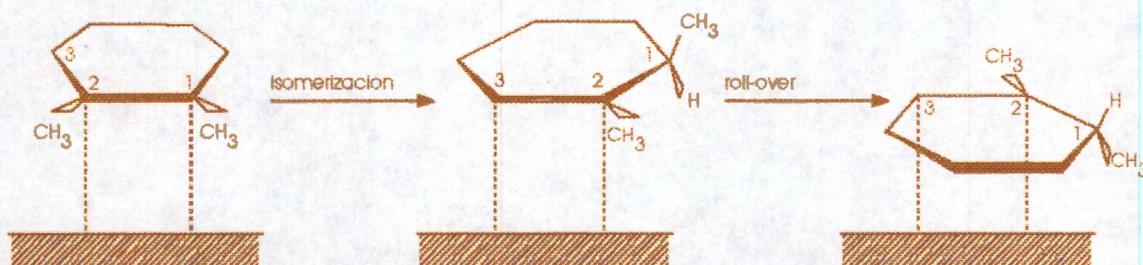


FIG..15 PRESENTACION ESQUEMATICA DEL PROCESO DE "ROLL-OVER" EN UNA SUPERFICIE METALICA.

4.7 Conclusiones

El estudio de espectroscopia infrarroja de los catalizadores bimetálicos muestran que el preparado por el método de recarga orienta a un depósito preferencial del cobre en la superficie del paladio. El cobre es depositado en los sitios de baja coordinación, estando disponibles para la reacción de hidrogenación de carvona los sitios de alta coordinación, donde la desorción de la molécula se ve favorecida produciéndose la carvotanacetona. El catalizador preparado por coimpregnación muestra una distribución al azar sobre la superficie de los planos densos (111) del Pd.

El catalizador preparado por “**recarga**” explica la baja selectividad hacia el trans dimetilciclohexano en la hidrogenación de o-xileno, y una alta selectividad hacia la carvotanacetona en la hidrogenación de carvona.

4.8 Hidrogenación de carvona y o-xileno en zeolita "Y" intercambiada con metales polivalentes

Resultados y discusión

La actividad catalítica TOF en la hidrogenación de o-xileno se encuentra entre los valores de 3 y 36 x 10⁻³ molec/sitio seg, tabla 17. Se puede ver que los catalizadores que presentan el TOF más alto son los catalizadores con mayor acidez, tabla 18; existe un factor de 10 entre el catalizador de mayor y menor acidez. Estos resultados están de acuerdo con algunos autores quienes muestran un efecto del soporte ácido en la actividad catalítica para reacciones de hidrogenación de aromáticos.

Tabla 17. Hidrogenación de o-xileno en catalizadores Pd-zeolita.

Catalizador	(TOF) 10 ³ molec/sitio	Trans selectividad (%)
PdSiO ₂	3	40
PdNaY	7	41
PdHCaY	36	61
PdHSrY	19	60
PdHLaY	36	68
PdHCeY	34	72

Tabla 18. Caracterización de los catalizadores Pd/zeolitas.

Catalizador	Pd (% en peso)	H ₂ adsorbido 10 ⁶ mol/g	Tamaño de partícula (°A)	Dispersión (%)	Acidez meqNH ₃ /g
PdSiO ₂	1.00	19.6	29	35	-
PdNaY	0.60	8.0	37	28	0.63
PdHCaY	0.63	5.3	58	17	2.00
PdHSrY	0.61	7.1	42	24	1.66
PdHLaY	0.60	5.1	58	18	1.37
PdHCeY	0.57	4.5	54	19	1.86

La actividad catalítica TOF en la hidrogenación de o-xileno, se encuentra entre los valores de 3 y 36×10^{-3} molec/sitio seg, tabla 20. Se puede ver que los catalizadores que presentan el TOF más alto son los catalizadores con mayor acidez. Existe un factor de 10 entre el catalizador de mayor y menor acidez. Estos resultados están de acuerdo con algunos autores¹⁴¹, quienes muestran un efecto del soporte ácido en la actividad catalítica para reacciones de hidrogenación de aromáticos.

Los catalizadores de PdSiO₂ y PdNaY presentan valores de 40% y 41% de selectividad hacia el trans-dimetilciclohexano mientras que en los catalizadores de Pd soportados en zeolitas intercambiadas los valores de selectividad hacia el producto trans- dimetilciclohexano estan entre 60 y 72 %.

El comportamiento de la selectividad de los catalizadores va en el siguiente orden PdNaY < Pd-zeolita intercambiadas, el cual corresponde al orden de acidez de los catalizadores.

En la reacción de hidrogenación de carvona los únicos productos de detectados (fig 10, pag. 66), fueron: la carvotanacetona (hidrogenación del doble enlace etilénico exo) y la carvomentona (hidrogenación de los dos dobles enlaces etilénicos), la hidrogenación del carbonilo no se observa.

Respecto a la hidrogenación de carvona en estos catalizadores se observa un efecto de la acidez en la actividad por sitio (TOF), tabla 19, este es mayor en los catalizadores más ácidos.

Para los catalizadores de baja acidez el producto observado en la hidrogenación de carvona es la carvotanacetona con valores del 83% y 73% para el PdSiO₂ y PdNaY, respectivamente. Se obtuvieron valores de selectividad entre 52% y 61% hacia la carvomentona (hidrogenación de los dos dobles enlaces etilénicos), en los catalizadores con mayor acidez.

Tabla 19. Hidrogenación de carvona en catalizadores Pd-zeolita.

Catalizador	TOF 10 ³ molec/sitio seg.	Selectividad (%)	
		Carvotanacetona	Carvomentona
PdSiO ₂	0.13	83	17
PdNaY	0.26	73	25
PdHCaY	0.94	35	61
PdHSrY	0.83	38	58
PdHLaY	0.68	45	52
PdHCeY	0.78	43	57

4.9 Discusión

Los resultados de las tablas 18 y 19 muestran que la velocidad de reacción se incrementa con la acidez del soporte.

Para la hidrogenación de o-xileno la acidez del soporte incrementa la actividad del paladio en un factor de 10. Sin embargo es posible considerar que podría existir un error en los valores de TOF ya sea por una sobre estimación de los datos de quimisorción de hidrógeno o debido a problemas de accesibilidad de la molécula reaccionante.

Sin embargo, estos resultados están de acuerdo con los reportados por otros autores, los cuales muestran modificaciones del TOF con la acidez del soporte en reacciones de hidrogenación de aromáticos¹³⁶.

El estudio de la selectividad puede dar información adicional que puede ayudar a discriminar entre el efecto metal-soporte o fenómenos de accesibilidad. Las altas selectividades, tabla 17, hacia el trans-dimetilciclohexano corresponden a los catalizadores con alta acidez (61%-72%). La adición de hidrógeno al o-xileno sobre el Pd soportado ocurre preferentemente como adición cis, los

productos trans al anillo aromático es explicada por Inoue y col.¹³³, los cuales proponen el modelo del "roll-over", fig.15, pag. 88, donde la molécula es adsorbida y la adición del primer átomo de hidrógeno ocurre, la molécula gira y el segundo átomo de hidrógeno es adicionado, la cantidad de producto trans depende esencialmente del tiempo de permanencia de la molécula en estado adsorbido. Para un tiempo de permanencia corto el isómero cis es obtenido preferentemente. Si la molécula del reactivo tiene un tiempo de permanencia largo, esta realizará el giro y la adición de hidrógeno se dará en la posición trans, debido a esto la adición trans va a depender de la permanencia de la molécula en estado adsorbido.

En partículas del metal deficientes en electrones la fuerza del enlace π -metal es mayor¹³⁶. En los catalizadores de Pd intercambiado con zeolitas Y, PdHCaY, PdHSrY, PdHLaY y PdHCeY, los átomos deficientes en electrones, están presentes, y confirman lo anterior, una alta selectividad del producto trans que se observa en estos catalizadores.

En la hidrogenación de carvona al igual que en la hidrogenación de o-xileno se ha observado una mayor actividad en función de la acidez del soporte. En la reacción de hidrogenación de carvona se propone un mecanismo consecutivo, fig 10, la hidrogenación del enlace etilénico (c=c) exo y la desorción de la molécula es principalmente favorecida en una superficie de alta densidad electrónica obteniéndose carvotanacetona. Si la adsorción de la molécula insaturada en la superficie del metal es fuerte, el tiempo de residencia de la molécula se incrementa, y por lo tanto el segundo enlace etilénico (c=c) endo será también hidrogenado, obteniéndose la carvomentona.

Los catalizadores Pd-zeolitas de baja acidez dan una alta selectividad (tabla 19) hacia carvotanacetona, mientras que en los de alta acidez el producto mayoritario es la carvomentona, la formación de carvomentol no se observa.

Las partículas deficientes en electrones están presentes, y una larga permanencia de la molécula de carvona en el átomo de Pd deficiente en electrones origina la hidrogenación de ambas ligaduras etilénicas, obteniéndose la carvomentona.

4.10 Conclusiones

La acidez de los catalizadores Pd-zeolita aumenta cuando la zeolita es intercambiada con metales polivalentes.

En los catalizadores de zeolitas Y intercambiados con paladio, los átomos deficientes en electrones están presentes obteniéndose una alta selectividad hacia el isomero trans, en la hidrogenación de o-xileno.

En hidrogenación de carvona al igual que en la hidrogenación de o-xileno se ha observado una mayor actividad en función de la acidez del soporte.

CONCLUSIONES GENERALES

- 1) La adición de Au a catalizadores monometálicos de Pt por el método de recarga produce preferencialmente un depósito de Au en la superficie de las partículas metálicas del catalizador de Pt y evita la formación de partículas de Au aisladas sobre el soporte.
- 2) Existe un efecto del tamaño de partícula en la actividad por sitio; en los catalizadores monometálicos de Pt/SiO₂ las partículas más grandes son más activas, en los bimetálicos de Pt-Au por el contrario las partículas mas grandes son prácticamente inactivas.
- 3) El depósito de Au en los catalizadores de Pt de cualquier dispersión se efectúa preferentemente en los átomos de baja coordinación (átomos de los bordes).
- 4) El efecto del Au sobre la selectividad del Pt en la hidrogenación de carvona, se explica mejor en términos de un efecto geométrico que de un efecto electrónico. El Au se deposita sobre los átomos de Pt de menor coordinación responsables de la hidrogenación del doble enlace endocíclico.
- 5) El estudio de espectroscopia infrarroja de los catalizadores bimetálicos PdCu, muestran que el preparado por el método de recarga orienta a un depósito preferencial de cobre en la superficie del paladio. El cobre es depositado en los sitios de baja coordinación, estando disponibles para la reacción de hidrogenación de carvona los sitios de alta coordinación donde la desorción de la molécula se ve favorecida produciéndose la carvotanacetona.
- 6) En el bimetálico (PdCu) obtenido por coimpregnación, el cobre se deposita en forma aleatoria en el soporte y en el metal, obteniéndose en la hidrogenación de o-xileno como producto mayoritario el trans-dimetilciclohexano. La

producción de trans-dimetilciclohexano disminuye cuando el catalizador es preparado por recarga.

- 7) La acidez de los catalizadores Pd-zeolita aumenta cuando la zeolita es intercambiada con metales polivalentes.
- 8) En los catalizadores de Pd intercambiado con zeolitas Y, los átomos deficientes en electrones están presentes, obteniéndose una alta selectividad hacia el isómero trans en la hidrogenación de o-xileno.
- 9) En la hidrogenación de carvona al igual que en la hidrogenación de o-xileno, se ha observado una mayor actividad en función de la acidez del soporte en los catalizadores Pd-zeolita.

BIBLIOGRAFIA

1. B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill Chemical Eng. Series (1979).
2. R. Meléndrez, Tesis Maestría, UAM-I, (1989) 19.
3. J.F. Chiseled and Ovkrylov, "Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their Oxides", Springer-Verlog Berlin Hgildelberg, (1989).
4. J. C. Bond, Chem. Soc. Rev., 20 (1991) 441.
5. C. N. Satterfield, "Heterogeneous catalysis in Practice", Mc. Graw-Hill, New. York ,(1980).
6. M. Boudart, A. Alday, J.E. Benson, N.A.A. Dougharty, C.G. Markins, J. Catal., 6 (1996) 92.
7. J. A. Dumesic, H. Topsoe, S. Knammouma and M. Boudart, J. Catal., 37 (1975) 503.
8. M. Boudart, Add. Catal., 20 (1969).
9. J. H. Sinfelt, AICHE J., 19 (1973) 673.
10. J. H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 90 (1986) 4711.
11. S. Galvagno, J. Schwank, G. Parravano, F. Garbassi, Al. Marzi, G. Tauszick, J. Catal., 69 (1981) 283.
12. H. Blanchard, M. T. Charcosset., M.T. Chevebauh and M. Primet. Proc. 2nd. Int. Symp. on Scientific bases for the preparation of heterogeneus catalysts. Belgium B-8 (1978).
13. A.A. Davidjdov, A.T.Bell, J. Catal., 49 (1977) 332.
14. M.J. Brown, R.D. González, J. Catal., 48 (1977) 292.
15. A. Bossi, F. Garbassi, A. Orlandi, G. Petrini, L. Zanzerighi, Preparation of Catalysts II. Amsterdam 405, (1979).
16. C. Naccache, M. Primet and M. V. Mathiev, Adv. Chem. Ser., 121 (1973) 226.
17. R. A. Dalla Betta and Boudart en proceedings of the 5th International Congress and Catal., Palm Beach, 1972. Vol. 2, North Holland, Amsterdam, (1973) 1329.

18. M.J. Yacaman, S. Fuentes, M. Domínguez, *Surf. Sci.*, 106 (1981) 472.
19. M.T. Thomas and W.J. Thomas, *Intr. to Principles of Heterogeneous Catal.*, Academic Press, (1967).
20. B. E. Niuwenhuys, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 46 (1977) 259.
21. R. K. Herz, W. D. Gillespie, E. E. Petersen, G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 67 (1981) 371.
22. S. Maestas and T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 850.
23. M. Boudat, *Catal.*, 20 (1969) 153.
24. B. C. Gates, G. R. Katzer and G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Process*, Mc. Graw Hill, New York , (1979).
25. H. E. Kluksdahl, U. S. A. Patet., (1968) 3, 415, 737.
26. J. H. Sinfelt, U. S. A. Patet., (1976) 3, 953, 368.
27. B. H. Davis, U. S. A. Patet., (1974) 3, 840, 475.
28. J. J. Burton, E. Hyman, and D. G. Fedak, *J. Catal.*, 37 (1976) 106.
29. W. M. H. Sachtler and R. A. Van Santen, *Adv. Catal.*, 26 (1977) 69.
30. K. Foger and J. R. Anderson, *J. Catal.*, 61 (1980) 40.
31. J. R. H. Van Schaik, R. P. Dessing and V. Ponec, *J. Catal.*, 38 (1975) 273.
32. J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 27 (1972) 468.
33. A. Roberti, V. Ponec, y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 28 (1973) 381.
34. Pines, " *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Ac. Press, New York , (1981).
35. G. Derouane, *J. Mal. Catal.*, 2551 (1984) 51.
36. Gates, B. C., Katzer, J. R., Schuit, G. C. A. "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill Chemical Eng. Series (1979).
37. Viniestra, G. Cordova and R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, 58 (1990) 107.
38. M. Campelo, A. García, D. Luna and J. M. Marinas, *Revista de Química Teórica y Aplicada (Afinidad) tomo XL* , (1982) 161.
39. Siegel, *Adv. Catal.*, 16 (1966) 123.
40. K. Schgal, R. U. Koenigsberger, and T. J. Howard, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3073.
41. F. Figueras, R. Gómez, H. Primet, *Adv. Chem. Serv.*, 121 (1973) 480.

42. J.E. Germain, *Conversión Catalítica de Hidrocarburos, Trillas*. 2 74 (1980).
43. H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*, Academic Press, (1981) 141,
44. T. W. Solomons, "Química Orgánica", Limusa (1981).
45. L. M. Jackman, R. L. Webb, and H. C. Yick, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1824.
46. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. H. Pines Academic Press, (1981) 161.
47. B. Genestic, M. Bonnet, and C. Frouin, *J. Catal.*, 64 (1980) 371.
48. P. C. Trans, H. Boelens, and H. J. Takken, *Synth. Commun.* 6 (1976) 489.
49. J. A. Cabello, J. M. Campels, A. García, D. Luna, and J. M. Marinas. *J. Organic Chemistry*. 51(1986) 1786.
50. Y. Ito, H. Kato, and T. Salgusa, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 741.
51. M. Bonnet, P. Geneste, M. Rodríguez, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 40.
52. J. H. Sinfelt, *J. Catal.*, 29 (1973) 308.
53. J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.*, 9 (1974) 147.
54. Y. Soma-Noto, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 32 (1974) 315.
55. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysts in practice, Mc. Graw Hill (1980).
56. J. R. H. Van-Schchik, R. P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.*, 38 (1975) 273.
57. F. J. Kuijers, R. P. Deasing, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 33 (1974) 316.
58. W. M. H. Sachtler, *Rev. Se. Eng.*, 14(2) 193 (1976).
59. R. Bowman and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 19 (1970) 127.
60. K. Balakrishnan, A. Sachdev J. Schwank, *J. Catal.*, 121 (1990) 441.
61. J. W. A. Sachtler and G. A. Somorjai. *J. Catal.*, 81 (1983) 77.
62. J. R. H. Van Schaik, R. P. Dessing and V. Ponec., *J. Catal.*, 38 (1975) 271.
63. J. W. A. Sachtler and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, 89 (1984) 35.
64. J. K. A. Clarke, A.C.M. Creaner and T. Baird. *Appl. Catal.*, 9 (1984) 85.
65. J. H. Sinfelt, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 9 (1974) 147.
66. H. C. De Jongste and V. Ponec, *J. Catal.*, 63 (1980) 389.
67. L. V. Nosova, V. I. Zaikusii and Y. A. Ryndin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 53, (1994) 131.
68. S. Naito and M. Tanimoto, *J. Catal.*, 119 (1989) 300.

69. C. A. León y Leon and M. A. Vannice, *Appl. Catal.*, 69 (1991) 305.
70. C. A. León y Leon and M.A. Vannice, *Appl. Catal.*, 69 (1991) 291.
71. Zbigniew Karpinski, Wojciech Juszczyk and Jaroslaw Stachurski. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1. 81 (1985) 1447.
72. J.G. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, B.M. Padley and C.H. Rochester, *J. Catal.*, 148 (1994) 453.
73. J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catal"., Academic Press, Nueva York (1975).
74. E. I. Gilldebrand, *Int. Chem. Eng.*, 6 (1966) 449.
75. K. Foguer, *Catal. Sci. Tech.*, 6 (1984) 227.
76. J. Sinfelt, *Ann. Rev. Mater Sci.*, 2 (1972) 641.
77. M. Komiyama, *Catal. Rev.*, 27 (1985) 341.
78. M. Che y L. Bonneviot, "Succesful Design of Catal. Future Requeriments and Development", T. Inui, Elsevier, Amsterdam, (1989) 147.
79. P. Bosch, D. Acosta, J. Zenith, D. M. Nicholson and B. C. Gates., *J. Mol. Catal.*, 31 (1985) 73.
80. T. Lopez, P. Bosch, M. Moran and R. Gómez, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1671.
81. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalysts", S. W. Churchill, Elsevier, Amsterdam (1980).
82. A. V. Neimark, L. I. Kheifez and V. B. Fenelov, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 439.
83. D. C. Puzley, I. J. Kitchener, C. Komodranos and N. D. Parkyns, *Proc. 3 th Int. Symp., Prep. Catal.*, 237 (1983).
84. J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211.
85. G. Martino, "Growth and Properties of Metal Clusters", J. Bourdon, Elsevier, Amsterdam (1980) 399.
86. J. Turkevich y G. Kun, *Science*, 169 (1970) 875.
87. A. Masson, B. Bellany, G. Colomer, M. M'bidì, D. Rabette y M. Che. *Proc. 8 th. Int. Cong. Catal.*, 4 (1984) 333.
88. J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Sol.*, 48 (1982) 1.

89. R. Nuzzo, L. Bowles and M. Tressoske, *J. Catal.*, 85 (1984) 267.
90. J. P. Candy, O. A. Feretti, G. Mabilon, J. P. Bournonville, A. E. Mansour, J. M. Basset and G. Martino, *J. Catal.*, 112 (1988) 210.
91. J. Barbier, *Catalytica Studies Div., Add. in Catal. Preparation Study number*, (1992) 4191 .
92. J. Margitfalvi, S. Szabo, F. Nagy, S. Gobolos, M. Hegedus *Prep. of Catal. III, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1983, 16.
93. S. Szabo, F. Nagy and D. Moger, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 93 (1977) 33.
94. I. Bakos and S. Szabo, *J. Electroanal. Chem.*, 344 (1993) 303.
95. J. C. Menezes, M. F. Denanot, S. Peyrovi and J. Barbier, *Appl. Catal.*, 15 (1985) 353.
96. J. Barbier, J. C. Menezes, C. Montassier, J. Naja, G. Del Ángel and J. M. Domínguez, *Catal. Lett.*, 14 (1992) 37.
97. J. Barbier, J.P. Boitiaux, P. Chaumette, S. Leporq, J. C. Menezes and C. Montassier, *Eur. Pat.*, 380 (1990) 402.
98. P. Marecot, J. Barbier, G. Mabilon, D. Durand and M. Prigent, *Eur. Pat.*, 9290516 (1992) 2
99. J. M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, P. Marecot and J. Barbier, *J. Mol. Catal.*, 77 (1992) 87.
100. J. C. Menezes, L. C. Hoang, C. Montassier and J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46 (1992) 1.
101. J. Barbier, J. M. Dumas, C. Geron and H. Hadrane, *Appl. Catal.*, 67 (1990) 1.
102. G. Del Ángel, V. Berlin, P. Bosch, R. Gómez and R. D. González, *New. J. Chem.*, 15 (1991) 643.
103. D. Espinat, B. Moraweck, J. F. Larma and A. J. Renouprez, *J. Appl. Cryst.*, 17 (1984) 269.
104. G. C. Bond and Z. Paal, *Appl. Catal.*, 86 (1992) 1.
105. G. C. Bond and P. B. Wells, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 225.
106. J. Barbier, P. Marecot, G. Del Ángel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Domínguez, G. Espinosa and Schifter, *Appl. Catal.*, 116 (1994) 179.

107. Catal. by Supported Metals. Department of Chemical Engineering, Stanford, University California (1980).
108. J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catal" ., Academic Press (1975).
109. Pierre, Gallezot, Catal. Sci. Eng., 20 (1979) 122.
110. P. Bosh y col., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores" , Series Científicas IMP, 2 (1986).
111. J. Muller, "Methods for the Determination of Metal Surface area in Multicomponent Catalysts". R. Pure. Appl. Chem., 19 (1969) 151.
112. Y. Amenomiya, J. H. B. Chenier and R.J. Cuetanovic, Phys. Chem., 67 (1964) 54.
113. Y. Amenomiya, J. H. B. Chenier and R.J. Cuetanovic, Phys. Chem., 68 (1964) 52
114. R. R. Ford, Adv. Catal., 21(1970) 51.
115. M. Gillet, S. Channokhone, J. Catal., 97 (1986) 427.
116. S. Hub-These, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1986).
117. D. James, N. Sheppard, J. Mol. Struct., 80 (1982) 175.
118. W. Parker, A. Siedle, M. Hexter, J. Catal., 107 (1986) 578.
119. T. Mbang, Tesis de Doctorado, Université de Poitiers, France (1993).
120. G. Szöllosi, A. Mastalir, A. Molnar and M. Bartok. React. Kinet. Catal. Lett., Vol 57, Nº 1 (1996) 29.
121. T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurse, and V. Ponc, J. Catal., 151 (1995) 431.
122. F. Deibecq and P. Sautet. J. Catal., 152 (1995) 217.
123. R. Gómez, J. Arredondo, N. Rosas and G. Del Angel, Studies in Surface Science, 59 (1991) 185.
124. G.C. Torres, S. D. Ledesma, E. L. Jablonski, S. R. A. Scelza^a, Catal. Today, 48: 1-4 (1999) 65.
125. J.G. Arredondo, Tesis de Maestría, UAM-I (1988).
126. M. Vinieyra, G. Cordova and R. Gómez, J. Mol. Catal., 58 (1990) 107.
127. J.P. Boitiaux, J. Cosyns and E. Robert, Appl. Catal., 32 (1987) 145.
128. J.P. Boitiaux, J. Cosyns and E. Robert, Appl. Catal., 32 (1987) 169.
129. M. Boudart and H.S. Hwang, J. Catal., 39 (1975) 44.

130. R. Pitchai, S.S. Wong, N. Takahashi, J.B. Butt, R. L. Burwell Jr., and J.B. Cohen, *J. Catal.*, 94 (1985) 478.
131. C. Binet, A. Jodi and J. C. Lavalley, *J. Chem. Phys.*, 86 (1989) 452.
132. G. Del Angel, R. Meléndrez, V. Bertin, J. M. Domínguez, P. Marecot, J. Barbier, *Stud. Surf. Sci.*, 78 (1993) 171.
133. Y. Inoue, J. M. Herrmann, H. Schmidt, R. L. Burwell Jr., J. B. Butt, J. B. Cohen, *J. Catal.*, 53 (1978) 301.
134. R. Gómez, G. Del Angel and V. Bertin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 44,2 (1991) 517.
135. A. Alarcón, P. Gallezot, *J. Catal.*, 33 (1975) 334.
136. J. L. Benitez, G. Del Angel, *J. Mol. Catal.*, 94 (1994) 409.