

**UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA**



Casa abierta al tiempo

Iztapalapa

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

*SECRETARÍA DE CIENCIAS Y TECNOLÓGICAS
BIBLIOTECA DOCUMENTALES - BIBLIOTECA*

**ESTUDIO DE SISTEMAS CATALITICOS BIMETALICOS
Pt-Au/GRAFITO PREPARADOS POR OXIDO-REDUCCION
DE SUPERFICIES.**

TESIS QUE PRESENTA:

PAZ DEL ANGEL VICENTE

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

Gloria A. del Angel m.

Abril, 2001.

IT 1141/102 Julia

*A mi familia
Por su apoyo incondicional y profundo amor.*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro del Programa Cooperativo de Posgrado "PCP" México-Francia entre la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, el Instituto Mexicano del Petróleo, la Universidad de Poitiers, el CNRS y el CONACYT, bajo la dirección de la Dra. Gloria Del Angel Montes, el Dr. José Manuel Domínguez Esquivel y el Profesor Jacques Barbier.

Mi mas profundo reconocimiento a la Dra. Gloria del Angel M., por la guía y asesoramiento de esta tesis, a mis compañeros del Laboratorio de Catálisis del Depto. de Química de la UAM-I, quienes compartieron conmigo sus conocimientos y experiencias, especialmente a María Luisa Ramón, Yolanda Salgado y Adriana Bonilla, muchas gracias.

Expreso mi mas profundo agradecimiento al Dr. José Manuel Domínguez E. por la valiosa contribución y asesoramiento en la realización del presente trabajo. Así mismo, quiero agradecer al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades brindadas. Al Dr. Ascensión Montoya por los comentarios y sugerencias, al Dr. Marcelo Lozada por el apoyo brindado en la realización de la presente tesis.

De la misma manera, agradezco a mis compañeros y amigos del IMP que han contribuido en la realización del presente trabajo, especialmente a la Téc. Marcelina Chávez Estrella, el Téc. Victor Menéndez, al M. C. Noel Nava, a la Dra. María Elena Llanos, al Dr. Antonio Toledo, al Fís. Oel Guzmán M. y al M.C. Juan Capilla.

Al Profesor J. Barbier por haberme aceptado en su laboratorio para la realización de gran parte del trabajo experimental, bajo el asesoramiento de la Dra. Eugenie Lamy-Pitara. También quiero agradecer a los estudiantes, técnicos e investigadores del Laboratorio de Química IV de la Universidad de Poitiers quienes me brindaron siempre su ayuda y amistad, especialmente a François Gerard, Sandrine Labruquere, Elizabeth C., A. Doudiah. A la M. C. Carmen Monterrubio y al Dr. Nicolás Alonso por sus sugerencias y comentarios. A la Dra. Hylda Garem del laboratorio de Microscopía Electrónica del Depto. de Física de la Universidad de Poitiers en Futuroscope, por las facilidades brindadas.

Finalmente, agradezco a los sinodales la Dra. Gloria Del Angel, Dr. Dwight Acosta, Dr. Pedro Bosch, Dr. Arturo García y Dr. Ricardo Gómez, por el honor que me hacen de integrar este jurado.

CONTENIDO

	226000	Página
DEDICATORIA.....		II
AGRADECIMIENTOS.....		III
CONTENIDO.....		IV
RESUMEN.....		VIII
CAPITULO 1		
INTRODUCCIÓN.....		1
CAPITULO 2.		
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....		5
2.1 CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS.....		5
2.1.1 Introducción.....		5
2.1.2 Soportes.....		5
2.1.2.1 Propiedades de los soportes.....		5
2.1.2.2 Tipos de soportes.....		6
2.1.2.3 Soportes de carbón.....		6
2.1.2.4 Importancia del soporte de carbón en catálisis.....		7
2.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....		11
2.2.1 Reacciones de óxido-reducción a nivel superficial.....		13
2.2.2 Principios Fundamentales.....		13
2.2.3 Reacción de óxido-reducción directa (RD).....		14
2.2.4 Reacción de óxido-reducción por recarga (RE).....		15
2.3 REFERENCIAS.....		16
CAPITULO 3.		
METODOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS MOLECULARES.....		19
3.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....		19
3.1.1 Preparación de catalizadores monometálicos Pt/C.....		19
3.1.2 Catalizadores bimetálicos Pt-Au/C, empleando agua como solvente.....		20
3.1.2.1 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por óxido-reducción directa (RD).....		20
3.1.2.2 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por recarga (RE).....		22
3.1.2.3 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por coimpregnación (CI).....		22
3.1.2.4 Catalizadores Pt/C y Pt-Au/C preparados en fase acuosa.....		23
3.1.3 Catalizadores bimetálicos Pt-Au/C, empleando alcohol etílico como solvente.....		26

3.1.3.1 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por óxido-reducción directa mediante solventes (serie RDS).....	26
3.1.3.2 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por recarga mediante solventes (serie RES).....	27
3.1.3.3 Catalizadores bimetálicos Pt-Au/C preparados en alcohol etílico.....	27
3.2 METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES Pt/C Y Pt-Au/C.....	29
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	29
3.2.2 Microscopía electrónica.....	31
3.2.3 Imágenes de campo claro.....	33
3.2.4 Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)	33
3.2.5 Microscopía electrónica de alta resolución.....	38
3.2.6 Quimisorción de Hidrógeno.....	40
3.2.7 Voltametría Cíclica.....	41
3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) y Reducción a temperatura programada (TPR).....	42
3.3 REACCIONES CATALÍTICAS.....	44
3.3.1 Hidrogenólisis de metilciclopentano.....	44
3.3.2 Hidrogenación de o-xileno.....	47
3.3.3 Reformación de n-Heptano.....	48
3.3.4 Hidrogenación de Crotonaldehído.....	49
3.4 CÁLCULOS MOLECULARES.....	50
3.5 REFERENCIAS.....	51

CAPITULO 4

RESULTADOS.

CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/GRAFITO,

PREPARADOS EN FASE ACUOSA.....53

4.1 INTRODUCCIÓN.....53

4.2 RESULTADOS.....55

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/C.....55

4.2.1 Propiedades estructurales.....55

4.2.2 Morfología, textura y composición elemental de los materiales catalíticos.....57

4.2.2.1 Imágenes de campo claro.....57

4.2.2.2 Análisis químico elemental EDS de los materiales catalíticos.....65

4.2.3 Imágenes de alta resolución.....69

4.2.4 Medida de la accesibilidad del metal por voltametría cíclica y quimisorción.....76

4.2.5 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenólisis de metilciclopentano.....76

4.3 DISCUSIÓN.....	79
4.3.1 Preparación del catalizador Pt-Au/C por el método de óxido-reducción directa (RD).....	79
4.3.2 Preparación del catalizador Pt-Au/C por el método de recarga (RE).....	79
4.3.3 Caracterización de catalizadores bimetálicos Pt-Au/C.....	80
4.4 CONCLUSIÓN.....	86
4.5 REFERENCIAS.....	87
CAPITULO 5	
RESULTADOS.	
CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/GRAFITO,	
PREPARADOS CON SOLVENTES POLARES.....	89
5.1 INTRODUCCIÓN.....	89
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/C.....	91
5.2.1 Propiedades estructurales.....	91
5.2.2 Morfología, textura y composición elemental de los materiales.....	94
5.2.2.1 Imágenes de campo claro.....	94
5.2.2.2 Análisis químico elemental EDS de Pt-Au/C.....	97
5.2.3 Accesibilidad metálica por voltametría cíclica.....	102
5.2.4 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de o-Xileno	103
5.2.5 Actividad catalítica en la reacción de reformación de n-Heptano	106
5.2.6 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de Crotonaldehído.....	110
5.3 DISCUSIÓN.....	113
5.4 CONCLUSIÓN.....	120
5.5 REFERENCIAS.....	121
CAPITULO 6	
RESULTADOS.	
6.1 CÁLCULOS MOLECULARES.....	123
6.2 DISCUSIÓN.....	127
6.3 CONCLUSIÓN.....	128
6.4 REFERENCIAS.....	128
CAPITULO 7	
CONCLUSIÓN GENERAL.....	129
ANEXO.....	131

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DIVISIÓN DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA
 LABORATORIO DE QUÍMICA DE COQUE

Resumen.

Se prepararon catalizadores modelo Pt-Au soportados sobre grafito (C), por el método de óxido-reducción de superficies. El principal objetivo fue investigar el estado de agregación y la influencia del Au sobre las propiedades superficiales y catalíticas del catalizador monometálico soportado Pt/C. El depósito del Au se realizó de manera selectiva sobre las partículas de Pt, por medio de un método nuevo de preparación, a saber, la reacción de óxido-reducción de superficies a temperatura ambiente. Se emplearon dos variantes del método de preparación, el primero, fue la óxido-reducción directa, utilizando el mismo Pt como agente reductor. El segundo método, de “recarga”, utilizando hidrógeno preadsorbido sobre las partículas de Pt como agente reductor.

Se caracterizaron las propiedades de los catalizadores Pt-Au/grafito por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía dispersiva de energías, microscopía electrónica de alta resolución y reacciones catalíticas de prueba como son la hidrogenólisis de metilciclopentano, la hidrogenación de o-xileno, la reformación de n-heptano y la hidrogenación de crotonaldehído. Se utilizaron métodos de simulación tipo Monte Carlo, con el fin de predecir los sitios más probables que puede ocupar el Au sobre la superficie de las partículas de Pt.

Se exploró la interacción platino-oro a escala nanométrica por medio de las técnicas EDS (espectroscopía dispersiva de energías) y HREM (microscopía electrónica de alta resolución), encontrándose que la mayoría de las partículas metálicas se encuentran constituidas por Pt y Au. Cuando se somete el catalizador bimetalico Pt-Au/grafito a un tratamiento de reducción en H₂ a alta temperatura (entre 150 y 500°C), los átomos de Au migran sobre la “superficie” de las partículas de Pt, observándose un aumento de la relación Au/Pt (determinada por EDS) en función del incremento de la temperatura de reducción. Por el contrario, los análisis por espectroscopía de absorción atómica presentan una relación Au/Pt constante. Esto indica que al nivel nanométrico existe un efecto de “apantallamiento” del Au sobre el Pt. La difracción de rayos X indica que la fase Au se encuentra agregada en forma de cristales pequeños. A altas temperaturas se observa un corrimiento del pico principal de Au(111) hacia Pt(111), lo que indica que átomos de Au

están siendo sustituidos por átomos de Pt, y por lo tanto el plano Au(111) se desplaza hacia la región de distancias interplanares pequeñas.

Se encontró que la actividad de los catalizadores bimetalicos en las reacciones de hidrogenación de o-xileno, reformación de n-heptano y en la hidrogenación de crotonaldehído es mayor que en el catalizador monometálico. La actividad de los catalizadores bimetalicos es del orden de tres a cinco veces superior, dependiendo de la reacción estudiada. Sin embargo, no se observaron cambios importantes en los patrones de selectividad y conversión en ninguna de las reacciones por efecto de la formación de las partículas bimetalicas.

Por el contrario, la actividad en la reacción de hidrogenólisis de metilciclopentano no varía notoriamente con el depósito de Au, tampoco la selectividad se ve modificada. La conversión en los catalizadores bimetalicos disminuye comparada con el catalizador monometálico.

Finalmente, los cálculos teóricos indicaron que los átomos de Au se depositan sobre las partículas de Pt preferentemente, más que sobre el grafito (C), específicamente en los bordes de los planos cristalinos (111)/(100) de las partículas cubo-octaédricas de Pt, en función del incremento del contenido de Au.

INTRODUCCION.

Desde la introducción de los catalizadores de reformación Pt-Re/Al₂O₃ a finales de la década de los sesenta, se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre los catalizadores multimetálicos (1-4).

En particular, los catalizadores bimetálicos soportados han sido ampliamente usados en varios procesos de refinación de la industria del petróleo, incluyendo la isomerización de fracciones ligeras del petróleo y la reformación de naftas (2-5), así como en la producción de química fina (6,7) y comienzan a utilizarse en la tecnología de celdas de combustible (8). En la mayoría de los casos, la adición de un segundo metal aumenta la selectividad, estabilidad y vida del catalizador monometálico por ejemplo en los sistemas Pt-Re (1), Pt-Sn y Pt-Ir (4,9). Sin embargo, sus propiedades catalíticas dependen de las interacciones metal-metal y metal-soporte, lo que ha motivado una intensa investigación sobre nuevos métodos de preparación de los catalizadores multimetálicos (4,10-12).

Los métodos tradicionales usados en la preparación de catalizadores bimetálicos soportados, consisten en la impregnación del soporte por medio de una solución de sales metálicas de manera simultánea o secuencial, produciéndose generalmente interacciones no controladas entre ambos metales.

Por otro lado, los catalizadores bimetálicos soportados usados en la industria petrolera no presentan las condiciones ideales que permitan realizar un estudio completo acerca de la interacción metal-metal ó metal-soporte, debido a que contienen pequeñas cantidades de metal activo, inferiores a 1% en peso. Es mas, muchos de los soportes microporosos utilizados son extremadamente complejos, e interfieren con la fase activa, lo que redundo en una gran dificultad para caracterizar las propiedades del catalizador bimetálico soportado. Por ello, es necesario preparar catalizadores modelo, con el propósito de investigar los fenómenos complejos inherentes de los catalizadores industriales (13-16).

Paralelamente, se han desarrollado nuevos métodos (17) para la preparación de catalizadores bimetálicos, por ejemplo mediante reacciones Redox en superficie. Con este método es posible controlar el deposito del segundo metal sobre el primero, con la ventaja de que el segundo metal (introducido en forma de sal) se reduce "in situ" sobre el primer

metal, bajo condiciones de oxidoreducción adecuadas para las superficies de ambos metales. Así, Barbier et al. (18) reportaron la preparación del catalizador Pt-Au/SiO₂ por medio del depósito selectivo y la reducción subsecuente de las especies AuCl₄⁻ sobre el catalizador monometálico Pt/SiO₂.

El método de óxido-reducción de superficies permite obtener una mayor interacción controlada entre los metales involucrados en la síntesis, por lo cual el presente trabajo de investigación tiene por objetivo:

El diseño, a nivel molecular, de catalizadores bimetálicos platino-oro soportados en grafito, mediante métodos de óxido-reducción de superficies que permiten controlar la interacción metal-metal, e investigar los mecanismos que intervienen en la formación de las especies bimetálicas.

De acuerdo con lo anterior, se persiguieron los siguientes objetivos específicos:

1. Explorar la aplicación de nuevos métodos para la preparación de catalizadores bimetálicos modelo por medio de métodos novedosos que permitan controlar las interacciones metal-metal y metal-soporte a escala molecular.
2. Realizar un estudio de las propiedades físicas y químicas de los catalizadores bimetálicos modelo, mediante técnicas avanzadas, con el fin de caracterizar las propiedades de los materiales.
3. Realizar pruebas catalíticas con el fin de caracterizar las propiedades del sistema Pt-Au/C.
4. Comparar los resultados experimentales con aquellos calculados mediante los métodos del tipo Monte Carlo (MC-MSI), a fin de determinar la probabilidad de ocupación de los átomos de Au sobre los sitios de las partículas de Pt, así como la estructura de partículas metálicas de Pt.

En el presente caso, se seleccionó al grafito como soporte debido a su relativa transparencia al haz de electrones (19), el cual se utilizó como una sonda para la caracterización de la fase metálica. Se estudió la interacción entre el Pt y el Au, y la posible influencia del soporte de grafito, a escala nanométrica por medio de la espectroscopía dispersiva de energías (EDS por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de alta resolución (HREM por sus siglas en inglés), con el objeto de caracterizar los estados de agregación de los metales en el sistema Pt-Au/C.

Así mismo, tanto los catalizadores monometálicos como los bimetálicos fueron estudiados mediante diferentes métodos de caracterización que permitieron obtener información sobre la estructura interna del catalizador y de su superficie. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran la difracción de rayos X, TGA, TPR, quimisorción, voltametría cíclica y espectroscopía por absorción atómica (AAS). Se realizaron también, cálculos teóricos con el fin de estudiar la interacción metal-soporte Pt-C y la interacción Au-Pt-C, mediante métodos de Monte Carlo (20), con el fin de predecir el tipo de interacción más probable entre el oro, el platino y el grafito.

Finalmente, se realizaron pruebas catalíticas múltiples mediante la hidrogenación de oxileno, reformación de n-heptano, hidrogenólisis de metilciclopentano e hidrogenación de crotonaldehído, con el fin de estudiar las propiedades de conversión y selectividad de los catalizadores.

En el capítulo 2, se presenta una revisión bibliográfica sobre los catalizadores bimetálicos soportados, así como sobre aspectos fundamentales de esos sistemas. En el capítulo 3 se presentan los métodos experimentales y los cálculos moleculares que se aplicaron en este trabajo, como son la preparación y la caracterización de los materiales sólidos y una descripción de los cálculos teóricos. El capítulo 4 presenta los resultados, la discusión y las conclusiones sobre el estudio de los catalizadores bimetálicos soportados Pt-Au/grafito, preparados en fase acuosa. En el capítulo 5 se presentan los resultados, la discusión y las conclusiones sobre el efecto del solvente polar orgánico (alcohol etílico) en la preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Au/grafito. En el Capítulo 6 se presentan los resultados, la discusión y las conclusiones de los cálculos moleculares. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones generales del trabajo y las perspectivas futuras.

Referencias.

1. H. E. Klusdahl, US Patent 3 415 737 (1968), assigned to Chevron Corp.
2. B.H. Davis, *J. Catal.*, **1977**, 46, 348.
3. D.P. Thornton, *Petro/Chem.Eng.* **1969**, 41(5), 21.
4. H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*, John Wiley and Sons, New York, **1983**.
5. N.Y. Chen, T.F. Degnan, *Chem. Eng. Progr.*, **1988**, 88(2), 32 .

6. P. Fouilloux, en "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals", p 123, M.Guisnet et al. (Editors), (1988), Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1988).
7. J.L.Margitfalvi, S. Göbölös, M., Hegedüs, E. Talas, Ibid. P 145 (1988).
8. J.H. Sinfelt, US Patent 3 953 368, **1976**, assigned to Exxon.
9. J.E. Weisang, P. Engelhard, US Patent 3 700 588, **1972**, assigned to Compañie Française de Raffinage (C.F.R.).
10. J.M.Domínguez, A.Vázquez, M.J.Yacamán, A.J. Renouprez, J.Catal., 75,101-110 (1982).
11. A. Sachdev, J. Schwank, J. Catal., **1989**, 120, 353.
12. G.L. Haller, D.E. Resasco, Adv. Catal. **1989**, 36, 173.
13. G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley and Sons, Inc. 1994.
14. G. A. Somorjai, Chem. Rev. **1996**, 96, 1223.
15. M. Boudart, Topics in Catalysis, **2000**, 13, 147.
16. A. K. Datge, Topics in Catalysis, **2000**, 13, 131, y todo el volumen.
17. J. Barbier, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Edit. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
18. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, Appl. Cat. A: Gral., **1994**, 116, 179.
19. J. Phillips, J. Weigle, M. Herskowitz, S. Kogan, Appl.Catal. A: Gral. **1998**, 173, 273.
20. Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 USA.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.

2.1 CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS.

2.1.1 Introducción.

Los catalizadores metálicos soportados se componen generalmente de uno o varios metales de transición, del grupo VIII y IB de la Tabla Periódica. Los soportes más comúnmente utilizados son la alúmina, la sílice, los silicoaluminatos, el carbón, y otros óxidos simples de Ce, Ti, Mg, Zr y V. Eventualmente se utilizan fosfatos, sulfatos y carbonatos (1-3). Los metales de transición tienen orbitales *d* por arriba y por debajo del nivel de Fermi, siendo donadores y aceptores de electrones simultáneamente (4).

La fase metálica activa generalmente se encuentra dispersa sobre el soporte, el cual es un material altamente poroso y térmicamente estable, de alta área específica ($\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$), con el objeto de promover una disponibilidad mayor a los sitios metálicos.

Estudios previos han demostrado que los métodos de preparación de los materiales catalíticos influyen sobre su actividad, selectividad y estabilidad (1-3).

2.1.2 Soportes.

2.1.2.1 Propiedades de los soportes.

Los soportes tienen propiedades geométricas, mecánicas y catalíticas (1-2). El soporte ofrece un área específica con características porosas que permiten la dispersión de la fase activa y la difusión de especies químicas dentro de los poros, esta propiedad es probablemente la más importante. El soporte tiene una función estructural y textural estabilizadora del componente activo y su punto de fusión es alto ($T > 1000^\circ\text{C}$), lo cual impide la sinterización del metal.

Los soportes deben presentar una alta resistencia mecánica y una estabilidad térmica que aseguren un desgaste mínimo por fricción.

El soporte puede modificar las propiedades del componente activo (metal), por medio de una interacción fuerte que involucre un intercambio de electrones (óxido-reducción). Así mismo puede determinar la dispersión y la morfología del componente activo.

2.1.2.2 Tipos de soportes.

Los soportes de alta área específica que se suelen utilizar en la industria son $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , carbón activado, arcillas y silicoaluminatos (cristalinos o amorfos) (1,2).

La actividad del catalizador depende tanto de la morfología como del diámetro de los poros del soporte y por ello la textura es uno de los parámetros que determinan las propiedades finales del catalizador.

2.1.2.3 Soportes de carbón.

Existe una gran variedad de materiales carbonosos, por ejemplo el grafito, el carbón activado, el negro de carbón, los derivados de polímeros, el coque, los tamices moleculares y los fulerenos (3). En la naturaleza existen dos formas alotrópicas del carbón con estructuras cristalinas bien definidas, una es el **grafito** con una estructura cristalográfica hexagonal y el **diamante**, con una estructura cristalina de simetría cúbica. Otras variedades amorfas se generan por descomposición térmica de vegetales o de minerales (3).

El grafito es un material con estructura laminar, como se muestra en la Fig.2.1. La fuerza de atracción entre las láminas es relativamente débil (Van der Waals), por lo que estas capas fácilmente se deslizan, proporcionándole al grafito propiedades lubricantes. La simetría cristalográfica de este material es hexagonal, con un grupo espacial $P6_3/mmc$ (194) y parámetros de red $a = 2.4704 \text{ \AA}$, $c = 6.7244 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. La estructura idealizada del grafito se presenta en la Fig. 2.1c., mientras que la Fig. 2.2 corresponde al patrón de difracción de rayos X experimental del grafito y su correspondiente patrón calculado a partir de las posiciones atómicas y del grupo espacial (programa CaRIne). La Fig. 2.3 corresponde a imágenes de microscopía electrónica de alta resolución del grafito, observándose (a) la formación de láminas, característica de este material, (b) también se observan “impurezas” correspondientes a otras fases de carbón reportadas en la literatura (3), señalados con C.

J. Phillips et al. (3) reportan características propias del carbón que permiten generar superficies metálicas diferentes a los óxidos refractarios. Dependiendo del proceso de formación, el grafito interactúa débilmente con las partículas metálicas, lo cual promueve la formación de partículas bimetalicas con una estructura similar a la de los metales en volumen. En cambio, el carbón activado induce una interacción relativamente fuerte con las partículas metálicas, provocando la formación de estructuras metaestables. La estructura del carbón puede ser moldeada, permitiendo la formación de tamices moleculares cristalinos o de estructuras amorfas, generándose así superficies neutras, o con propiedades ácido-básicas (3).

El carbón induce la generación de “nuevas superficies” en los sistemas metálicos soportados, superficies que no se encuentran con frecuencia en los óxidos refractarios. Esta diferencia puede traer como consecuencia una serie de propiedades catalíticas diferentes.

2.1.2.4 Importancia del soporte de carbón en la catálisis.

Los residuos de carbón (coque) actúan como modificadores de la actividad catalítica, por ejemplo, en algunas reacciones de hidrogenación, la selectividad depende del control en el equilibrio hidrogenación-deshidrogenación. Los residuos de carbón son activos en algunos casos (3), pero en otros casos actúan como venenos catalíticos.

El carbón puede activar a algunas especies como el oxígeno y el cloro, por ejemplo en reacciones de oxidación selectiva, de cloración y decloración (3).

La estructura y las propiedades superficiales del carbón dependen del origen del material y por lo tanto es difícil generalizar la interacción metal-soporte. La verdadera naturaleza de la interacción metal-soporte es un tema de discusión (2-7).

En el contexto de la catálisis, es importante notar que el negro de carbón, coque u otros residuos carbonáceos, no tienen la estructura del grafito y tampoco son materiales homogéneos con propiedades fisicoquímicas reproducibles (3).

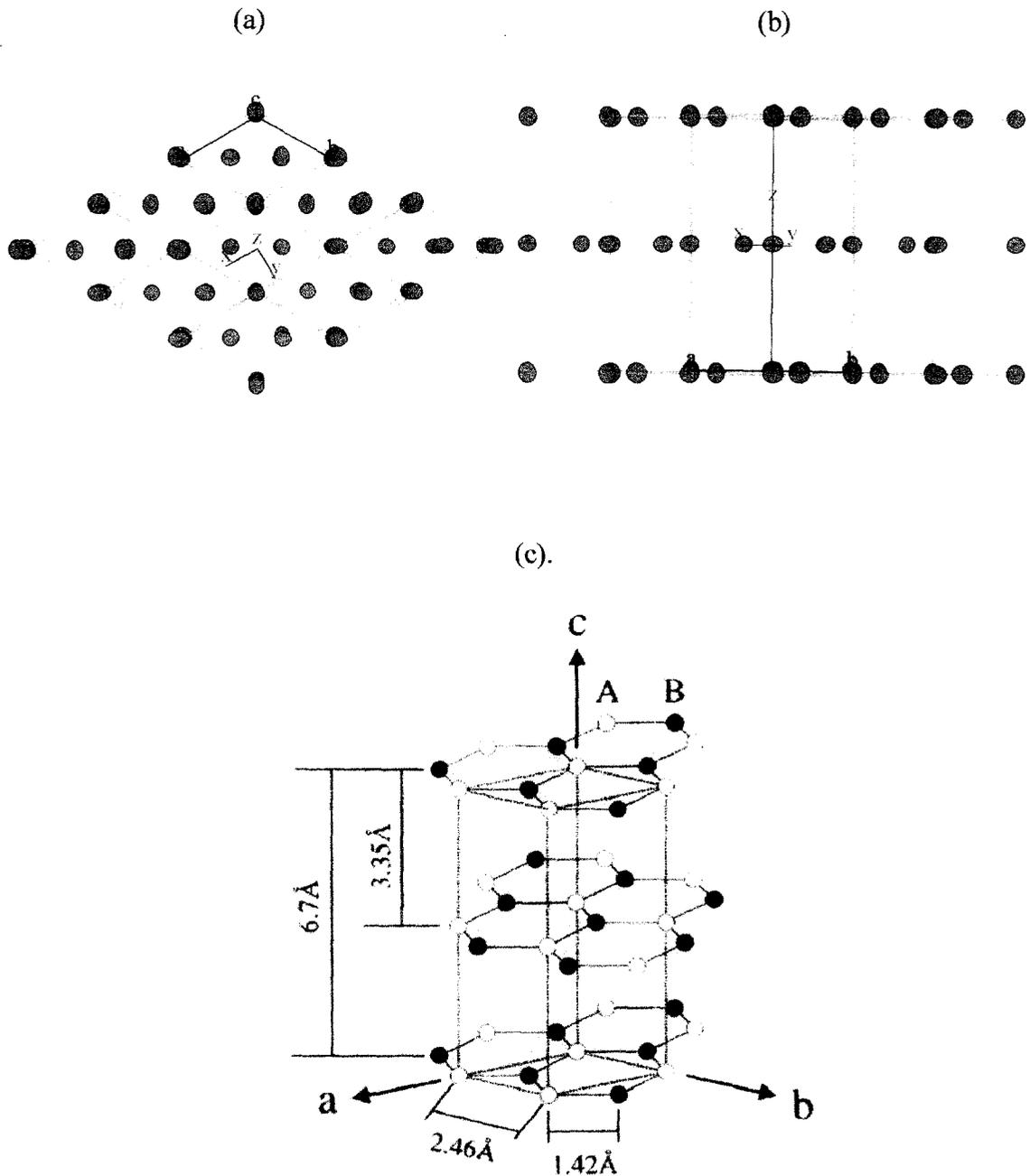
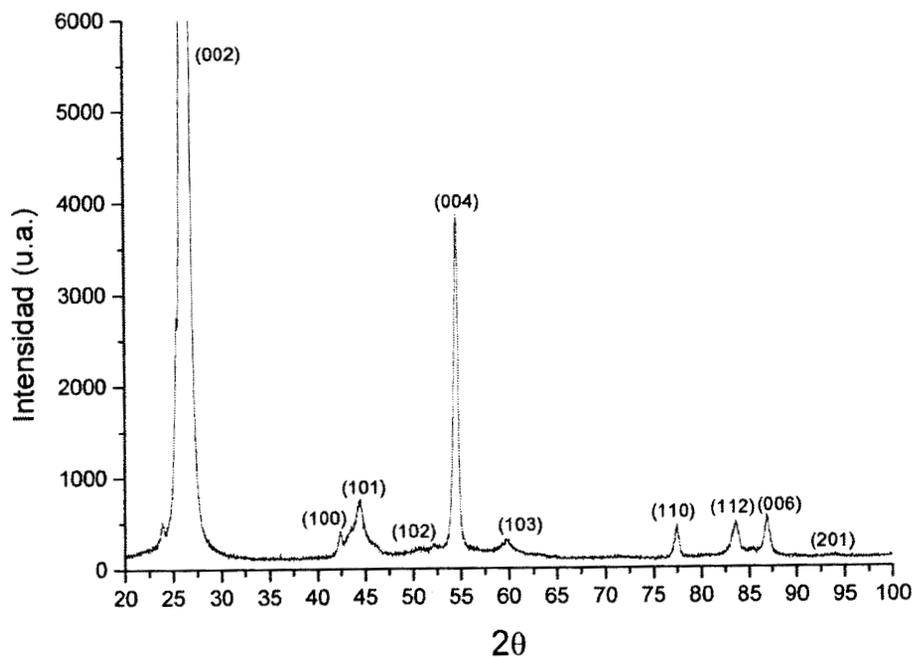


Fig. 2.1 a) Estructura del grafito eje de zona [001], vista frontal. b) Estructura del grafito eje de zona [110], vista lateral. En esta figura se observan los átomos que dan la propiedad laminar al grafito c) Representación esquemática de la estructura del grafito. Los átomos A (o) tienen un vecino exactamente debajo de la lámina. Los átomos B (•) están localizados arriba de un arreglo hexagonal de átomos.

a



b

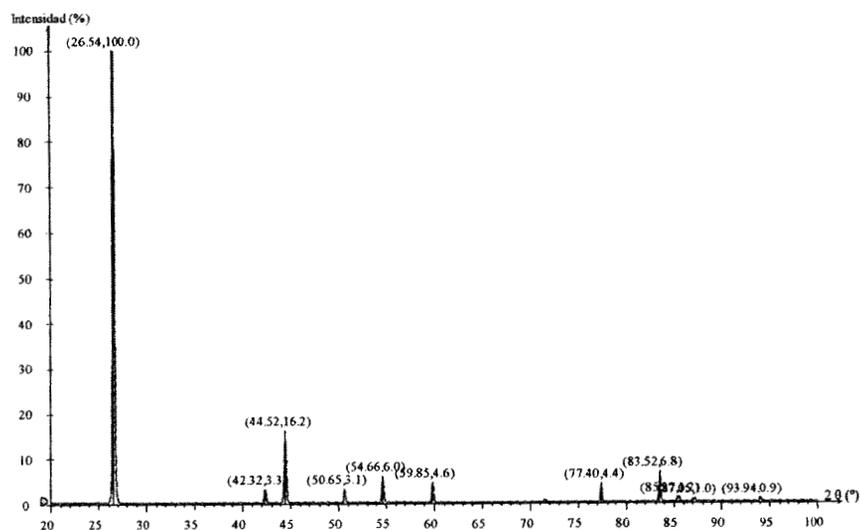
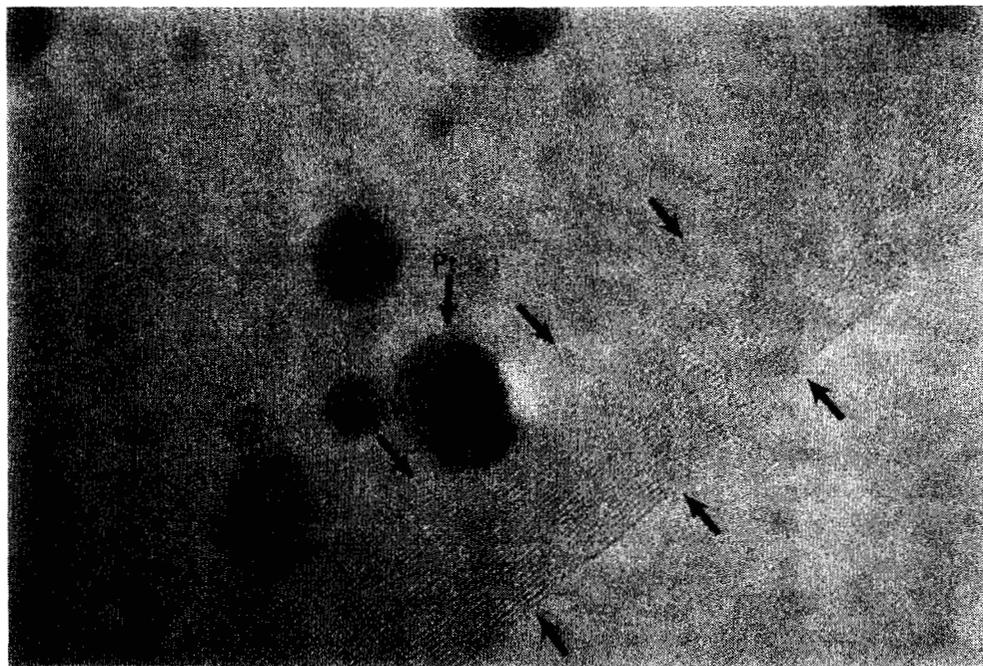


Fig.2.2 Patrón de difracción de rayos X del Grafito, a) patrón experimental de 20-100° (2θ), b) patrón teórico de 20-100° (2θ) calculado con el programa CaRIne. Entre paréntesis en cada pico, se da el valor del ángulo (2θ) seguida de la intensidad. Las intensidades de ambos patrones no concuerdan exactamente, debido a que el grafito es laminar y por lo tanto presenta una dirección preferente, el cual no es considerado en el cálculo teórico.

INSTITUCIÓN DE SERVICIOS
 DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

a



b

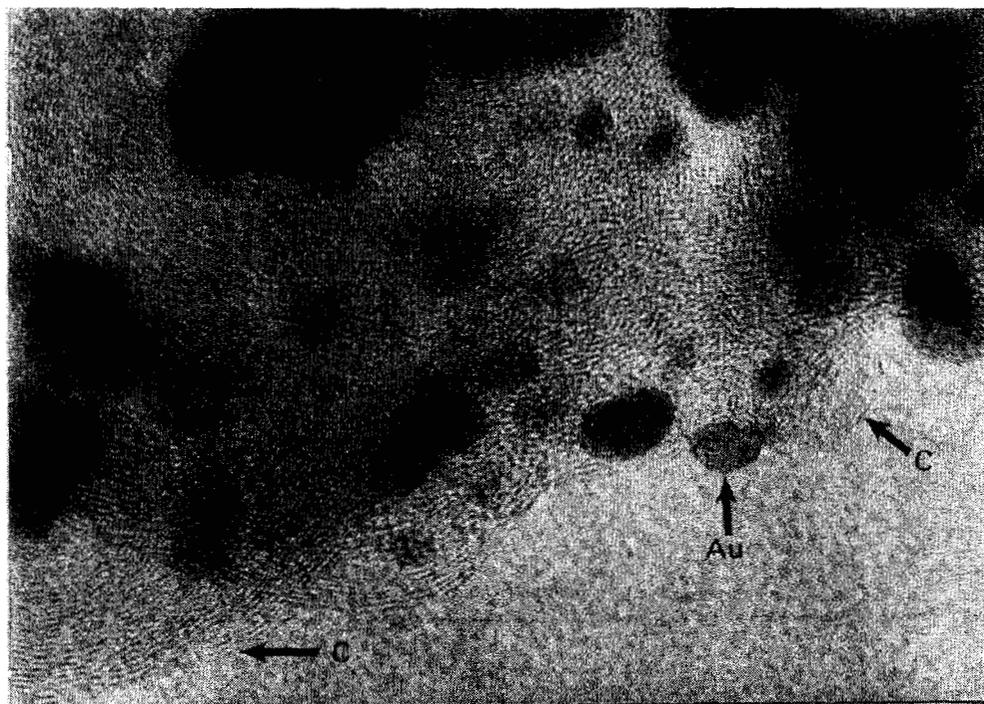


Fig. 2.3 Imágenes de alta resolución del grafito. a) Las flechas señalan el borde laminar del grafito. Sobre la lámina se observa un cristal de Pt. b) Agregados concéntricos de grafito señalados con C. Se observa un cristal de Au. (1cm=4.3 nm).

2.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

El depósito de un segundo metal sobre un catalizador monometálico inicial modifica la actividad, la selectividad y la estabilidad de los catalizadores (1,2). Por ejemplo, los métodos de co-impregnación ó de impregnación sucesiva no permiten una interacción controlada entre las fases metálicas (2, 8-16).

Ponec (9) señala tres posibilidades de interacción entre dos metales M1 y M2:

- 1) Ambos metales son inactivos en una reacción, pero su aleación es activa.
- 2) Ambos metales son activos, pero su aleación muestran mayor actividad o una selectividad diferente.
- 3) Uno de los metales es prácticamente inactivo (M2) en una reacción determinada. Por ejemplo, este es el caso de las aleaciones de los metales de transición VIII con metales del grupo IB.

El presente trabajo se enfocó principalmente al caso 3, esperándose que a escala microscópica el segundo metal (M2) pueda bloquear los sitios activos presentes sobre la superficie de las partículas del primer metal (M1), o pueda redistribuir los arreglos de los sitios activos sobre la superficie metálica. Los metales M1 y M2 pueden interaccionar de varias formas: 1) asociándose uno con otro formando agregados bimetálicos simples (M1+M2), donde cada metal mantiene sus propiedades, o 2) formando verdaderas soluciones sólidas homogéneas (M1M2) con propiedades diferentes.

Para explicar los fenómenos catalíticos debidos a la interacción de los metales (9-15) se han propuesto el efecto geométrico (de conjunto) y el efecto electrónico (de ligando). El primero se basa en que las especies adsorbidas e intermedias de ciertas reacciones catalíticas, requieren más de un átomo sobre la superficie, es decir, un conjunto de átomos, para que una molécula sea adsorbida (9-15).

El efecto electrónico señala un cambio de los niveles de energía de los electrones por efecto de la aleación de dos metales. En un sistema bimetálico estos cambios, causan una redistribución de la población de electrones en los niveles de energía y, por tanto, alteran las propiedades químicas de ambos constituyentes. La formación del enlace metal-metal sobre la superficie produce un flujo de electrones hacia el elemento con mayor fracción de estados vacíos en su banda de valencia (9-15).

Algunos reportes previos (17) sobre catalizadores bimetalicos soportados Pt-Au/SiO₂, preparados por el método tradicional de mojado incipiente (impregnación), indican que a bajas concentraciones de Au (0.3%Au-1%Pt) el platino y el oro no interaccionan entre sí, pero a concentraciones más altas de oro (0.7%Au-1%Pt) la interacción entre los metales ocurre, especialmente en partículas con diámetros menores a 10 nm, formándose la aleación Au₃Pt. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que en películas delgadas metálicas hay una influencia de las caras cristalinas sobre la conversión de hidrocarburos ligeros a sus isómeros, así como en la síntesis del amoníaco (18-19), por ejemplo las caras Pt(111), Fe(111)/Fe(210) y en aleaciones Au-Pt(111) y Au-Pt(100). Estos catalizadores presentan fenómenos no lineales, consistentes en un comportamiento oscilatorio derivado de la reconstrucción o de la variación composicional de la superficie metálica (20-21). El grado de interacción entre ambos metales y el comportamiento oscilatorio de la reacción catalítica son impredecibles y proveen efectos no controlados, difíciles de discriminar entre los catalizadores industriales.

Recientemente se han reportado otros métodos alternativos de preparación de nanopartículas de Pt, de Au y de Pt-Au no soportadas, como la formación de microemulsiones con partículas metálicas coloidales monodispersas (22). En este caso, el tamaño de las partículas metálicas depende de los agregados micelares, que actúan como “cajas de reacción”, en donde se forman los núcleos metálicos.

Recientemente (23-24) se describió la preparación y la caracterización del catalizador Pt-Au/SiO₂ preparado por adsorción y descomposición térmica de cúmulos moleculares bimetalicos, a partir de cúmulos organometálicos de Pt₂Au₄(C≡C^tBu)₈. Mediante este método se asegura una interacción entre los metales, formando partículas metálicas pequeñas de tamaño uniforme. Este método conduce a la formación de soluciones sólidas homogéneas del tipo Pt₂Au₄.

Otras técnicas consisten en una reacción selectiva sobre las partículas metálicas del catalizador monometálico. En este caso la interacción metal-metal se realiza mediante la reacción redox a nivel superficial, en fase líquida entre un agente reductor presente o adsorbido por el metal de base, y la forma oxidada de un segundo metal (25-43).

2.2.1 Reacciones de óxido-reducción a nivel superficial.

En 1977 Szabó y colaboradores introdujeron un método de preparación de catalizadores a base de platino no soportado, modificado por la adsorción controlada de otros metales; un estudio electroquímico permitió cuantificar la adsorción del metal sobre el platino masivo y así se definieron las condiciones experimentales para el depósito del segundo metal (25-27).

Este método fue desarrollado, ampliado y aplicado por J. Barbier (28-41) a la preparación de catalizadores metálicos soportados. Según la naturaleza de la especie reductora en la reacción, se presentan varias opciones para la preparación de catalizadores bimetálicos, a saber:

- i) La reacción de *óxido-reducción directa*, en este caso el reductor es el metal de base,
- ii) La reacción de *recarga*, en la que se utiliza una especie reductora preadsorbida sobre el metal de base, siendo el hidrógeno la especie más comúnmente utilizada,
- iii) La reacción por *reducción catalítica*, en cuyo caso las propiedades catalíticas del metal de base aumentan la rapidez de la reacción entre el reductor y el modificador,
- iv) El *depósito bajo potencial*, que permite depositar átomos aislados (adátomos) o monocapas del modificador sobre el metal de base.

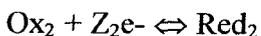
2.2.2 Principios Fundamentales.

Una reacción redox típica puede expresarse como:



Ox_1 es la especie oxidada (en forma de sal) y Red_2 es la especie reducida con o sin hidrógeno (metal de base).

La evolución de la reacción total se puede comparar definiendo los potenciales de equilibrio de las dos partes de la reacción:



Estos potenciales pueden calcularse a partir de la ley de Nernst:

$$E_1 = E_1^0 + (RT/Z_1 F) \ln (a_{\text{Ox}_1}/a_{\text{Red}_1}) \dots\dots\dots 3$$

$$E_2 = E_2^0 + (RT/Z_2 F) \ln (a_{\text{Ox}_2}/a_{\text{Red}_2})$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, F es el número de Coulombs en un Faraday, $a_{Ox_{1,2}}$ y $a_{Red_{1,2}}$ son las actividades de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente (38).

La diferencia entre los potenciales de equilibrio determina el valor del cambio de la energía libre de Gibbs ΔG y, por tanto, la dirección de la reacción total:

$$\Delta G = -Z_1 Z_2 F (E_1 - E_2) \dots \dots \dots 4$$

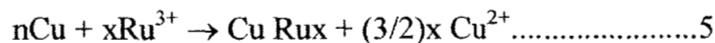
mostrando así que la reacción 1 va de izquierda a derecha. Si $E_1 > E_2$, ΔG será negativo, por lo que la forma oxidada de Ox_1 será reducida por el reductor Red_2 .

La comparación entre los potenciales redox de dos parejas determinan que una reacción redox es termodinámicamente posible, permitiendo así el depósito del segundo metal, el cual es introducido en su forma oxidada, sobre un catalizador monometálico previamente reducido.

2.2.3 Reacción de óxido-reducción directa (RD).

La reacción de óxido-reducción directa es de gran interés para la preparación de catalizadores bimetalicos a partir de un catalizador monometálico previamente reducido y modificado posteriormente mediante la reacción con un segundo metal que se encuentra en un cierto estado de oxidación. En la práctica, la preparación de los catalizadores bimetalicos mediante reacciones de óxido-reducción directa, consiste en el depósito de un metal que tiene un potencial electroquímico estándar alto, sobre otro metal cuyo potencial electroquímico estándar es más bajo (ec.4).

Un ejemplo típico puede encontrarse en los sistemas Cu-Ru, Cu-Pt y Ru-Cu, preparados a partir de cobre masivo (cobre Raney) o partículas de cobre soportadas (33):



en la literatura se pueden encontrar diferentes sistemas, como el Rh-Pd, el Pt-Au, el Pt-Sn, el Pd-Pb, el Pd-Pt, etc. (28-41).

De una manera general, el depósito de un segundo metal depende del valor de la constante de equilibrio de la reacción de óxido-reducción global. La concentración del segundo metal puede ajustarse en función del número de átomos y de la superficie metálica expuesta del primer metal, tomando en cuenta la estequiometría de la reacción redox.

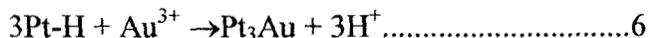
Para ciertos catalizadores soportados, es necesario favorecer la reacción de óxido-reducción directa, respecto al intercambio con el soporte de los iones metálicos introducidos; para eso, la introducción de iones competidores, con distintos ligandos (en particular ligandos tipo cloruro) y el pH de la solución, constituyen etapas clave en la preparación de los catalizadores bimetalicos.

Las reacciones de óxido-reducción directa se producen preferentemente sobre sitios específicos del metal de base, que dependen del tipo de catalizador bimetalico y del depósito del segundo metal, en donde este último puede decorar los contornos de las partículas o bien los planos de índices elevados (28-43).

2.2.4 Reacción de óxido-reducción por recarga (RE).

Mediante este método, la forma oxidada del segundo metal se reduce por medio de un reductor preadsorbido selectivamente sobre el metal base. El reductor más comúnmente utilizado es el hidrógeno. Szabo llamó a este método “adsorción de iones metálicos por ionización de hidrógeno adsorbido”. En cambio, Barbier acuñó el nombre de “recarga”, el cual será usado en el presente trabajo.

El siguiente ejemplo corresponde al caso del catalizador Pt/SiO₂ modificado mediante la adsorción de oro (37):



Desde un punto de vista electroquímico, las partículas de platino se comportan (con el hidrógeno preadsorbido) como microelectrodos cuyo potencial es igual al hidrógeno.

Mediante el análisis local por medio de EDS se demostró que el oro es preferencialmente depositado sobre la parte “superior” y en las aristas de las partículas de platino.

Estudios cinéticos permitieron constatar que la velocidad del depósito por recarga era alrededor de 100 veces mayor que la reacción de óxido-reducción directa. Si el segundo metal se introduce en mayor cantidad con respecto a la estequiometría de la reacción de recarga, siempre y cuando los potenciales de Nernst lo permitan, la reacción con hidrógeno preadsorbido tiene lugar prioritariamente, luego ocurre la reacción de óxido-reducción directa con exceso del segundo metal.

Menezo y col. (29) usaron la técnica de recarga para depositar selectivamente platino sobre un catalizador de base Pt/Al₂O₃, con el fin de inducir un crecimiento uniforme de las partículas, aumentando progresivamente la carga metálica total.

2.2 REFERENCIAS

1. J. T. Richardson, Principles of Catalyst Development, Plenum Press, New York **1989**.
2. a) J. H. Sinfelt, Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts and applications, John Wiley and Sons, New York **1983**. b) J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalyst, Academic Press Inc., London **1975**.
3. a) J. Phillips, J. Weigle, M. Herskowitz, S. Kogan, Appl. Catal. A: Gral., **1998**, 173, 273. b) J. A. Montoya, P. Del Angel, T. Viveros, J. Mater. Chem. **2001**, 11, 944. c) R. Schlögl, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Edited by G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Fed. Rep. of Germany, 1997.
4. a) G. C. Bond, J. Molec. Catal. A: Chem., **2000**, 156, 1. b) G. C. Bond, Platinum Metals Rev. **2000**, 44, 146.
5. F. Atamny, A. Baiker, Appl. Catal. A: Gral. **1998**, 173, 201.
6. H.E. Vam Dam, H. Vam Bekkum, J. Catal. **1991**, 131, 335.
7. S.H. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Appl. Catal. A: Gral. **1993**, 170, 93.
8. H. E. Kluksdahl, US Patent 3 415 737, assigned to Chevron Corp. **1968**.
9. a) V. Ponec, Catal. Rev. Sci. Eng. **1975**, 11, 41. b) V. Ponec, Adv. Catal., **1983**, 32, 149.
10. A. A. Baladin, Z. Phys. Chem. **1929**, 132, 289.
11. W. M. H. Sachtler, Catal. Rev. Sci. Eng. **1976**, 14, 193.
12. R. Burch, Acc. Chem. Res. **1982**, 15, 24.
13. J. H. Sinfelt, Acc. Chem. Res. **1987**, 20, 134.
14. G. A. Martin, Catal. Rev. Sci. Eng. **1988**, 30, 519.
15. a) J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, Science **1992**, 257, 897. b) J. A. Rodriguez, M. Kuhn, J. Phys. Chem. **1996**, 100, 381. c) C. Park, R. T. Baker, J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 4418.
16. J. H. Sinfelt, US Patent 3 953 368, assigned to Exxon. **1976**.
17. A. Sachdev, J. Schwank, J. Catal. **1989**, 120, 353.
18. R.C. Yeates, G. Somorjai, J. Catal. **1987**, 103, 213.
19. P.W. Jacobs, G. Somorjai, J. Molec. Catal. A: Chem., **1998**, 131, 5.
20. T.R. Baldwin, R. Burch, Catal. Lett. **1990**, 6, 131.

21. M. Gruyters, T. Ali, D.A. King, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14417.
22. Nagy, J. B.; Barette, D.; Fonseca, A.; Jeunieceu, L.; Monnoyer, Ph.; Piedrigross, P.; Ravet-Bodart, I.; Verfuillie, J. P.; Wathélet, A. In *Nanoparticles in Solids and Solutions*; J.H. Fendler and I.Dékány, Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996; Vol. 18, p 71.
23. B. D. Chandler, A. B. Schabel, C. F. Blanford, L. H. Pignolet, *J. Catal.* **1999**, 187, 367.
24. a) B. D. Chandler, A. B. Schabel, L. H. Pignolet, *J. Catal.* **2000**, 193, 186. b) B. D. Chandler, A. B. Schabel, L. H. Pignolet, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 149.
25. S. Szabó, F. Nagy, D. Mogor, *Acta Chim. Hung.* **1977**, 1, 93 (1), 33.
26. J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, S. Göbölös, M. Hegedüs, in G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Editors), *Preparation of catalysts III*, Proc. 3rd International Symposium, Louvain-la-Neuve, 6-9 September 1982 (*Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 16), Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 473.
27. I. Bakos, S. Szabó, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 344, 303.
28. J. Barbier, *Advances in Catalyst Preparation*, Study Number 4191 CP, Catalytica Studies Division. Mountain View, 1992.
29. J.C. Menezos, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal.* **1985**, 15, 353.
30. J. Barbier, J.C. Menezos, C. Montassier, J. Naja, G. Del Angel, J.M. Domínguez, *Catal. Lett.* **1992**, 14, 37.
31. J. Barbier, J.P. Boitiaux, P. Chaumette, S. Leporq, J.C. Menezos, C. Montassier, *Eur. Patent* 380 402 (1990), asignado a Institut Français du Pétrole.
32. P. Marécot, J. Barbier, G. Mabilon, D. Durand, M. Prigent *Eur. Patent* 92 90516-2 (1992), assigned to Institut Français du Pétrole.
33. C. Montassier, J.C. Menezos, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.* **1991**, 70, 65.
34. J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, P. Marécot, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1992**, 77, 87.
35. J.C. Menezos, L.C. Hoang, C. Montassier, J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, 46 (1), 1.
36. J. Barbier, J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, *Appl. Catal.* **1990**, 67, L1.
37. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A: Gral.* **1994**, 116, 179.
38. J. Barbier, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Edit. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
39. C. Micheaud, M. Guérin, P. Marécot, C. Geron, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1996**, 93, 1394.
40. C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1997**, 94, 1897.
41. C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gral.* **1998**, 171, 229.

42. M. Bonarowska, J. Pielaszek, W. Juszczak, Z. Karpinski, J. Catal. **2000**, 195, 304.
43. G. Espinosa, G. Del Angel, J. Barbier, P. Bosch, V. Lara, D. Acosta, J. Mol. Cat. A: Chem. **2000**, 164, 253.

CAPITULO 3

METODOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS MOLECULARES.

3.1 PREPARACION DE CATALIZADORES.

3.1.1 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Pt/C.

La preparación del catalizador monometálico soportado Pt/grafito se realizó mediante el método de impregnación (1) utilizando la sal precursora del ácido $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ (Aldrich, pureza 99.9 %). El grafito fue LONZA T10, de baja área específica ($12 \text{ m}^2/\text{g}$ BET) y pureza de 99.9%, con un tamaño de partícula entre 2 y $20 \mu\text{m}$ (>95%).

La preparación se llevó a cabo mediante el sistema mostrado en la Fig. 3.1, conformado principalmente por el reactor R (celda inferior) y el dosificador de soluciones S (celda superior). El procedimiento consistió en agregarle ácido hexacloroplatínico, disuelto previamente en alcohol etílico, al grafito (en el reactor R); se agregaron 50 ml de solvente por gramo de catalizador. Esta mezcla se agitó vigorosamente, con burbujeo intenso de nitrógeno (N_2 Infra, grado cromatográfico 99.99%), hasta la evaporación total de la solución, lo cual se logró en un periodo de 12 a 48 horas, dependiendo de la cantidad de solvente. El exceso de solvente se eliminó por calentamiento a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 15 horas, a presión atmosférica (1)

Después de eliminar el solvente, el sólido obtenido se sometió a un tratamiento de reducción a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 3 horas, en flujo de hidrógeno (H_2 Infra, grado cromatográfico 99.99%) 60 ml/min , por gramo de catalizador.

3.1.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/C, EMPLEANDO AGUA COMO SOLVENTE.

Existen diversos métodos para preparar catalizadores bimetálicos soportados (1-5), entre ellos, la reacción de óxido-reducción de superficies permite una interacción directa entre los metales (6-17) y dependiendo del agente reductor se presentan algunas variantes; por ejemplo, el catalizador monometálico Pt/grafito puede modificarse mediante la adición de otro metal, así que en el presente trabajo se escogieron dos métodos de preparación utilizando la óxido-reducción de superficies, a saber, la reacción de “Oxido-reducción Directa”, denotada por “RD” (6-17) y de “Recarga”, denotada por “RE” (6-17). Con el propósito de comparar estas técnicas, también se utilizó el método clásico de coimpregnación (CI) en la preparación del sistema Pt-Au/C.

3.1.2.1 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por Oxido-reducción Directa (RD).

Los catalizadores bimetálicos Pt-Au/grafito, se prepararon a partir del sólido monometálico Pt/grafito, con un contenido de 3.61% en peso de platino, determinado por espectroscopía de absorción atómica. La cantidad de oro depositada correspondió a la cantidad de Au necesaria para cubrir la superficie de Pt, con dos monocapas de este metal. El término “monocapa de oro” corresponde a la concentración de la sal de oro en solución, de acuerdo con la ecuación estequiométrica 1.

La preparación se llevó a cabo mediante el sistema mostrado en la Fig. 3.1. La técnica de óxido-reducción directa (RD) consistió en poner en contacto al catalizador monometálico Pt/grafito, reducido previamente, con la solución de HAuCl_4 . Para ello, el catalizador Pt/grafito se colocó en el reactor (R) con una solución a $\text{pH}=1$, ajustándose con HCl. Luego, con la ayuda del dosificador (S), se adicionó la solución que contenía HAuCl_4 , mezclándose las soluciones y dejando que reaccionaran durante 30 minutos, bajo agitación constante y en flujo de nitrógeno a lo largo de la reacción.

El sólido obtenido se filtró y se lavó, secándose en la estufa a 100°C , durante 12 horas. Una parte de este sólido se redujo a 300°C en hidrógeno durante 1 h.

La “solución final” se valoró mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) y también se analizó la cantidad de platino incorporado a la solución después de la reacción. La Fig. 3.2a muestra el diagrama de preparación por este método.

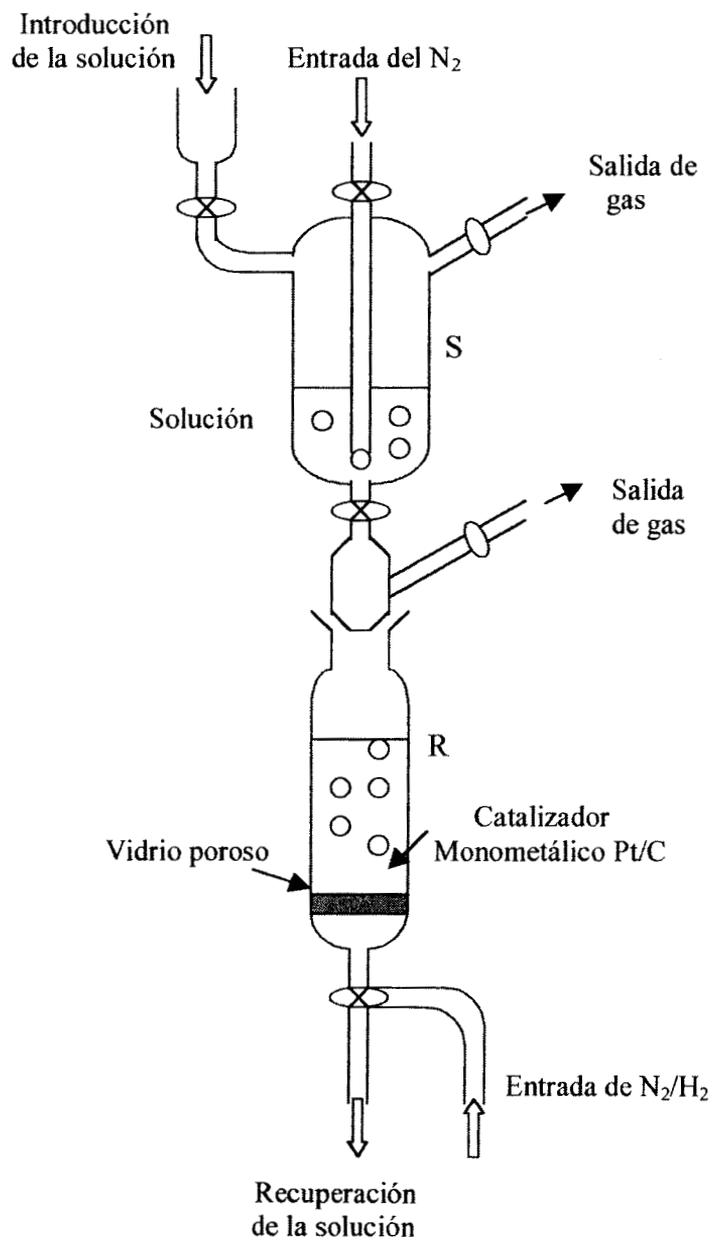
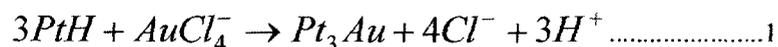


Fig. 3.1 Sistema utilizado para la preparación de catalizadores bimetalicos Pt-Au/C por medio de reacciones de óxido-reducción de superficies.

3.1.2.2 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por recarga (RE).

Los catalizadores bimetálicos Pt-Au/grafito se prepararon mediante la incorporación de iones $AuCl_4^-$ al catalizador monometálico soportado (Pt/grafito), usando al hidrógeno preabsorbido sobre las partículas de platino como especie reductora, de acuerdo con la reacción general:



El catalizador monometálico Pt/grafito se redujo a 400° C en H_2 durante 1 hr., se enfrió a temperatura ambiente, se trató en el reactor R mediante una solución a pH=1 (Fig. 3.1), purgándose posteriormente con nitrógeno durante 20 minutos y al adicionar la solución de $HAuCl_4$, se mezclaron las soluciones y se dejaron reaccionar durante 30 minutos, bajo agitación constante con flujo de nitrógeno. El sólido se filtró y se lavó, secándose en la estufa a 100°C durante 12 horas. Una parte de este sólido se redujo a 300°C en hidrógeno durante 1 h.

La solución final se valoró mediante AAS, determinándose el contenido de platino y de oro de la solución final. La Fig. 3.2b presenta la ruta de preparación por este método.

3.1.2.3 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por coimpregnación

La preparación se llevó a cabo mediante el sistema mostrado en la Fig. 3.1. El procedimiento consiste en agregar ácido hexacloroplatínico y posteriormente ácido tetracloroáurico, disueltos previamente en alcohol etílico, al grafito (en el reactor R); se agregaron 50 ml de solvente por gramo de catalizador. Esta mezcla fue agitada vigorosamente, con burbujeo intenso de nitrógeno (N_2 Infra, grado cromatográfico 99.99%), hasta la evaporación total de la solución. El exceso de solvente se eliminó por calentamiento a 70 °C, durante 12 horas, a presión atmosférica.

Después de eliminar el solvente, el sólido obtenido se sometió a un tratamiento de reducción a 300 °C, durante 3 horas, en flujo de hidrógeno (H_2 Infra, grado cromatográfico 99.99%) 60 ml/min, por gramo de catalizador.

3.1.2.4 Catalizadores Pt-Au/C preparados en fase acuosa.

En la Tabla 3.1 se reportan los contenidos metálicos del catalizador monometálico Pt/grafito (CM) y de los catalizadores bimetalicos preparados por óxido-reducción directa (RD) y recarga (RE). El análisis elemental se obtuvo mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), reportándose el porcentaje en peso.

Los catalizadores bimetalicos señalados con R al final, se sometieron a una reducción a 300°C durante 1 h en flujo de hidrógeno, después del depósito del segundo metal mediante el método de óxido-reducción de superficies.

Tabla 3.1 Preparación de los catalizadores Pt-Au/grafito mediante los métodos de Oxido-reducción Directa (RD), Recarga (RE) y Coimpregnación (CI)

Catalizador	Pt (% en peso)	Au (% en peso)	Reducción (H ₂)
CM	3.61	-	300°C, 3 hrs.
RD-A	3.72	0.46	Sin reducir
RD-AR	3.54	0.32	300°C, 1 h.
RE-B	3.61	0.42	Sin reducir
RE-BR	3.47	0.33	300°C, 1 h.
CI	3.50	0.30	300°C, 3 hrs.

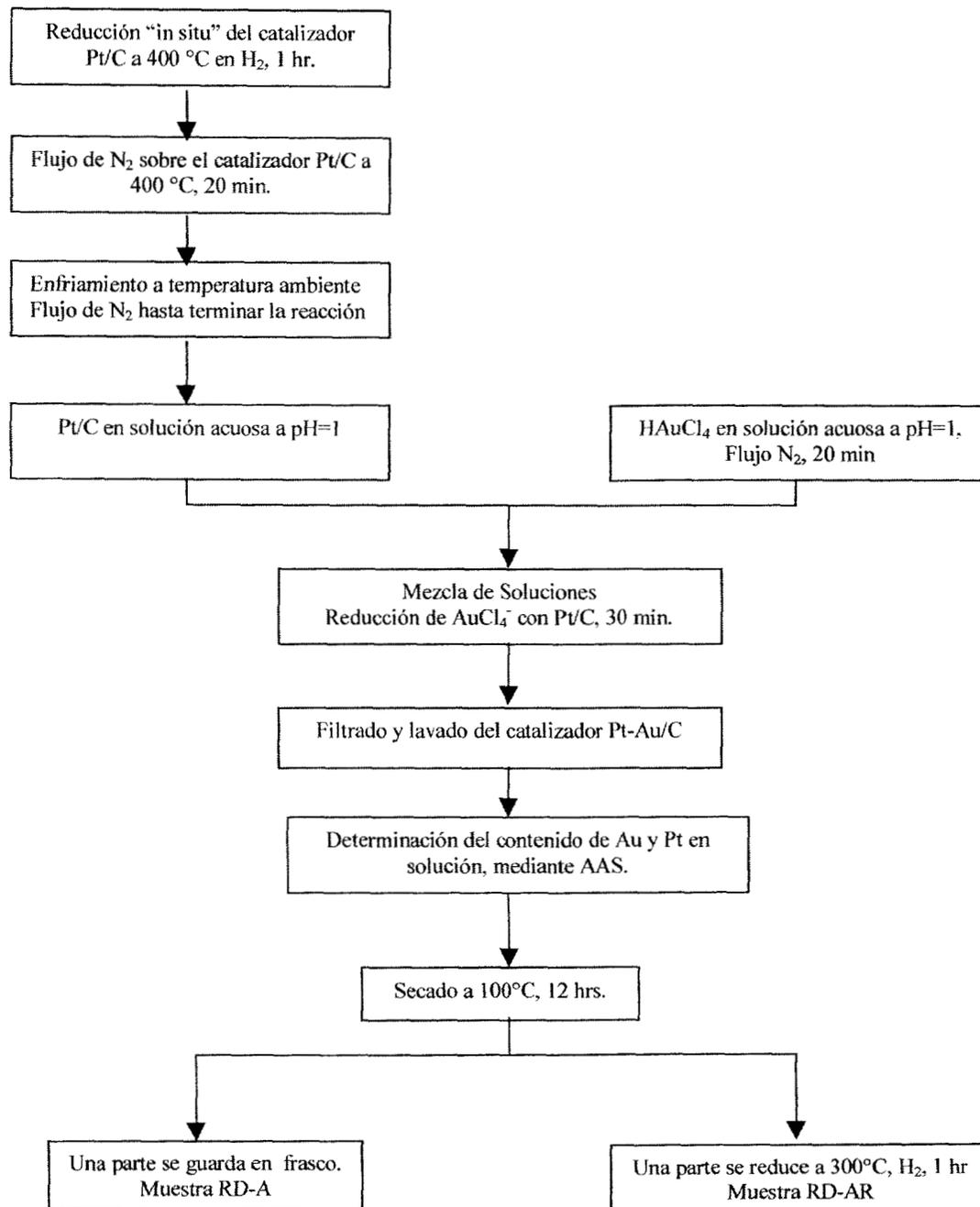
**Método de oxido-Reducción Directa (RD)
Sistema Pt-Au/C.**

Fig.3.2a Diagrama de preparación del sólido Pt-Au/C por el método de óxido-reducción directa (RD).

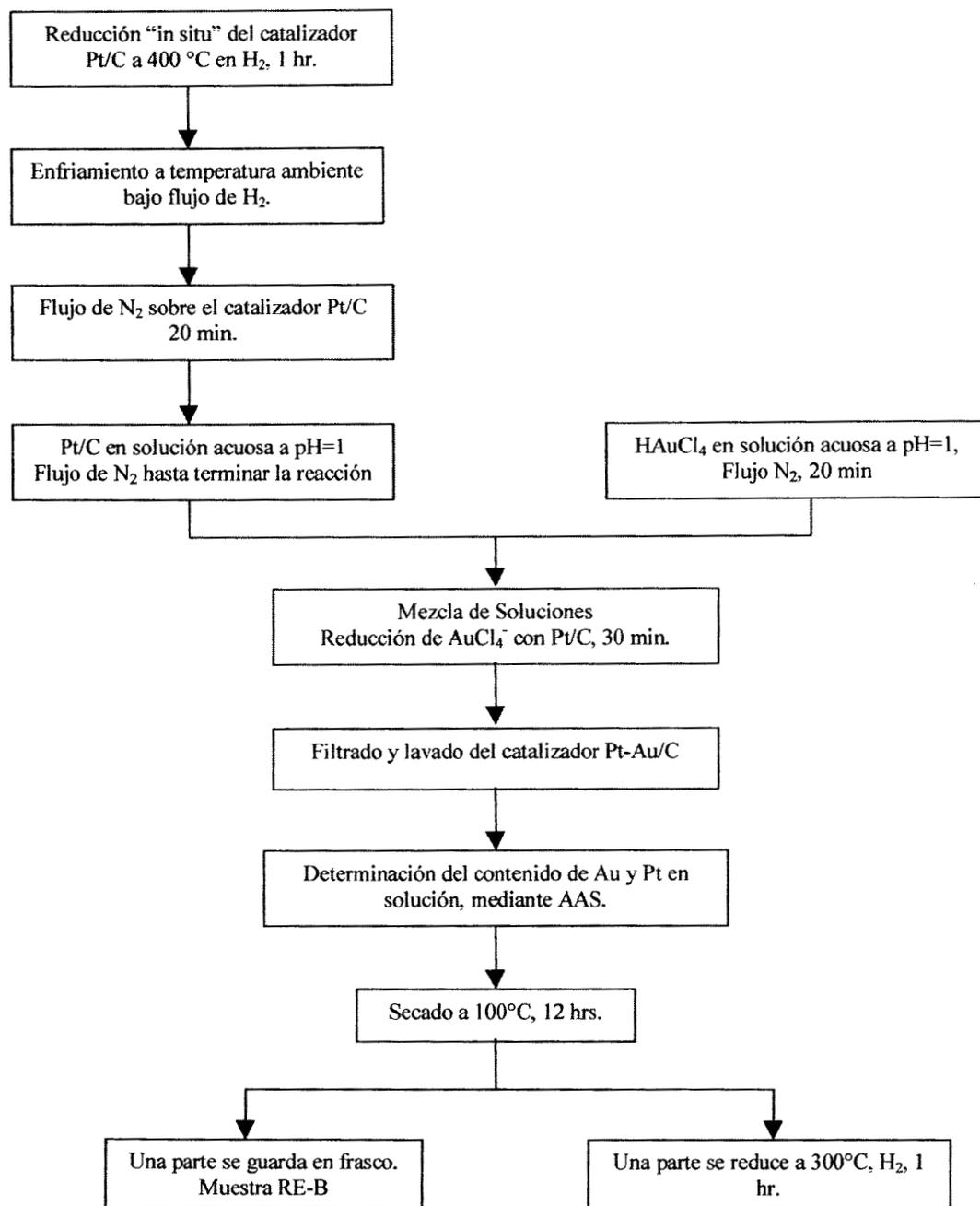
**Método de REcarga (RE)
Sistema Pt-Au/C.**

Fig.3.2b Diagrama de preparación del sólido Pt-Au/C por el método de recarga (RE).

3.1.3 CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Au/C, EMPLEANDO ALCOHOL ETILICO COMO SOLVENTE.

Uno de los objetivos del presente trabajo fue modificar las propiedades del sistema Pt/grafito, por medio de la adición de un segundo metal (Au), empleando un agente menos polar como el alcohol etílico, en lugar del agua (a pH=1). Esto se debió a que las propiedades eléctricas del agua (polaridad alta), no permitieron un mojado uniforme del grafito. Así, en esta sección, se presenta la preparación de catalizadores bimetálicos soportados Pt-Au/C, mediante la óxido-reducción de las superficies (6-17) utilizando un solvente orgánico (alcohol etílico). El procedimiento de la preparación utilizando alcohol etílico fue semejante a la preparación con agua pero sin el control del pH. Para diferenciar estas preparaciones con las realizadas en la sección anterior, se utilizará una S para indicar que las muestras fueron preparadas utilizando un solvente orgánico, por ejemplo, la reacción de "Oxido-reducción Directa" fue denotado por "RDS" y el método de "Recarga" por "RES".

3.1.3.1 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por óxido-reducción directa mediante solventes (Serie RDS).

La preparación se llevó a cabo en el sistema mostrado en la Fig. 3.1.

La técnica de óxido-reducción directa consiste en poner en contacto el catalizador monometálico Pt/grafito con la solución alcohólica de HAuCl_4 . Para ello, el catalizador Pt/grafito se colocó en el reactor R en forma de suspensión en alcohol etílico. Luego, con la ayuda del dosificador S, se adicionó la solución de HAuCl_4 , mezclándose las soluciones y dejándolas reaccionar durante 30 minutos, en agitación constante con flujo de nitrógeno. El sólido se filtró y se lavó, secándose en la estufa a 100°C durante 12 horas. El sólido se dividió en cuatro partes, la primera se guardó después de secar (muestra RDS), las demás se sometieron a un tratamiento de reducción en hidrógeno durante una hora a diferentes temperaturas (muestras RDS-150, RDS-300 y RDS-500), de acuerdo con las condiciones de la Tabla 3.2.

La "solución final" se analizó por medio de AAS con el fin de determinar la composición metálica.

3.1.3.2 Preparación de catalizadores Pt-Au/C por recarga mediante solventes (Serie RES).

El catalizador monometálico Pt/grafito se redujo a 400° C en H₂ durante 1 hr., se enfrió a temperatura ambiente y se colocó en el reactor R formando una suspensión de alcohol etílico (Fig. 3.1). Se purgó con nitrógeno durante 20 minutos y se le adicionó la solución de HAuCl₄ y de alcohol etílico, mezclándose las dos soluciones y dejándolas reaccionar durante 30 minutos, bajo agitación constante en flujo de nitrógeno. El sólido se filtró y se lavó, secándose en la estufa a 100°C, durante 12 horas. La muestra se dividió en cuatro partes; la primera se guardó después de secarla (RES), las demás se sometieron a tratamientos de reducción en hidrógeno una hora a diferentes temperaturas (muestras RES-150, RES-300 y RES-500), de acuerdo con las condiciones de la Tabla 3.2.

La "solución final" se analizó por medio de AAS con el fin de determinar la composición metálica.

3.1.3.3 Catalizadores Pt-Au/C preparados en alcohol etílico.

La Tabla 3.2 contiene los datos de los sólidos preparados en esta sección, es decir el catalizador monometálico Pt/grafito (CM) y los catalizadores preparados por el método de óxido-reducción directa mediante solventes (RDS) y por el método de recarga mediante solventes (RES). En lo sucesivo, siempre que hablemos de los catalizadores RDS y RES, se entenderá que son los catalizadores preparados en suspensión de alcohol etílico, con objeto de diferenciarlos de aquellos preparados en solución acuosa (sección anterior). Los resultados del análisis elemental se obtuvieron por medio de la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y están expresados en porcentaje en peso.

Los catalizadores bimetálicos denominados con un número al final de las siglas RDS y RES, se sometieron a un tratamiento de reducción de 1 hora en hidrógeno, después de que el segundo metal quedó depositado por óxido-reducción de superficies; por ejemplo, RDS-150 corresponde al sólido preparado por el método de óxido-reducción directa y sometido a un tratamiento de reducción a 150 °C, 1 h en H₂; en cambio, la muestra RES-150 corresponde al sólido preparado por el método de recarga, sometido a las mismas condiciones de reducción que el sólido anterior.

Tabla 3.2 Preparación de catalizadores Pt-Au/grafito por Oxido-reducción Directa (RDS) y Recarga (RES). Se determinó el contenido metálico por AAS.

Catalizador	Pt (% en peso)	Au (% en peso)	Reducción (H ₂)
CM	4.3%	-	300°C, 3h.
RDS	4.2%	0.30%	Sin reducir
RDS-150			150°C por 1h
RDS-300			300°C por 1h
RDS-500			500°C por 1h
RES	4.4%	0.42%	Sin reducir
RES-150			150°C por 1h
RES-300			300°C por 1h
RES-500			500°C por 1h

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES Pt/C y Pt-Au/C.

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de fases cristalinas en los catalizadores metálicos soportados (18-20).

Es un método de gran utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos, así como en el estudio del comportamiento de diversos factores sobre el material (Tabla 3.3), presentando las siguientes ventajas: 1) Facilidad de preparación de la muestra, 2) Es un método de uso general, sin mas limitaciones que el carácter cristalino de la muestra, 3) La precisión es superior a 0.002 Å en la distancia interplanar.

El patrón de difracción de rayos X procesa una gran cantidad de información, por ejemplo, el tamaño y la forma de la celda unitaria, la simetría de la red cristalina y la densidad de electrones dentro de la celda unitaria (19).

En la Tabla 3.3 se resume una serie de aplicaciones.

Tabla 3.3 Resumen de las aplicaciones de los métodos de difracción de rayos X al estudio de catalizadores.

Determinación de parámetros cristalográficos.

Parámetros de la celda unitaria y de la simetría de la red.

Coordenadas atómicas y parámetros térmicos.

Substitución isomórfica en la red.

Porosidad intra-red (zeolitas, materiales microporosos)

Determinación de propiedades físicas y morfológicas.

Tamaño de cristal

Cristalinidad

Esfuerzos en la red cristalina (fallas de apilamiento, dislocaciones, gemelación)

Orientación preferencial de los cristales.

Identificación y cuantificación de las fases cristalinas.

Un método reciente para el refinamiento de estructuras cristalinas es el método de Rietveld (20) que utiliza todo el patrón de difracción, incluyendo la altura de los picos, la posición, anchura y área bajo el pico; el método ha sido probado de manera satisfactoria, pero es necesario partir de un modelo de la estructura razonablemente bueno.

Existen varios programas de computadora para llevar a cabo el análisis de Rietveld, uno de los más usados es el FULLPROOF.98 utilizado en este trabajo.

Un requisito para la aplicación de este método es la alta resolución del patrón de difracción, lo que se obtiene mediante un barrido por pasos intervalos angulares muy pequeños ($\Delta\theta \leq 0.02^\circ$) y con tiempos de medida largos (de 3 a 10 segundos por paso).

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-500 con tubo de Cu (35 kV, 25 mA) y un monocromador para eliminar la radiación K_β . Se molieron las muestras en un mortero para obtener un polvo fino. Después, la muestra se depositó en un portamuestras de plástico y se colocó en el difractómetro. Los difractogramas obtenidos se interpretaron por comparación con los de la base de datos JCPDS.

Las distancias interplanares entre el platino y el oro son semejantes (Apéndice), sin embargo, las reflexiones de interés Au(111) y Pt(111) pueden resolverse tal y como se muestra en el patrón de difracción de rayos X de la Fig.3.3. Esta muestra se preparó con un alto contenido de ambos metales, 2.5%Au-2.5%Pt soportados en grafito, con el propósito de localizar la posición de cada uno de los picos de difracción del Au, del Pt y del C. La muestra se preparó por el método de co-impregnación, y se observó que los picos de difracción del Au eran más estrechos que los de Pt, indicando que el tamaño promedio de los cristales de Au era mayor que el de los de Pt, es decir, que en las mismas condiciones de reducción, los cristales de Au sinterizan más rápidamente que los cristales de platino, debido al más bajo punto de fusión del Au.

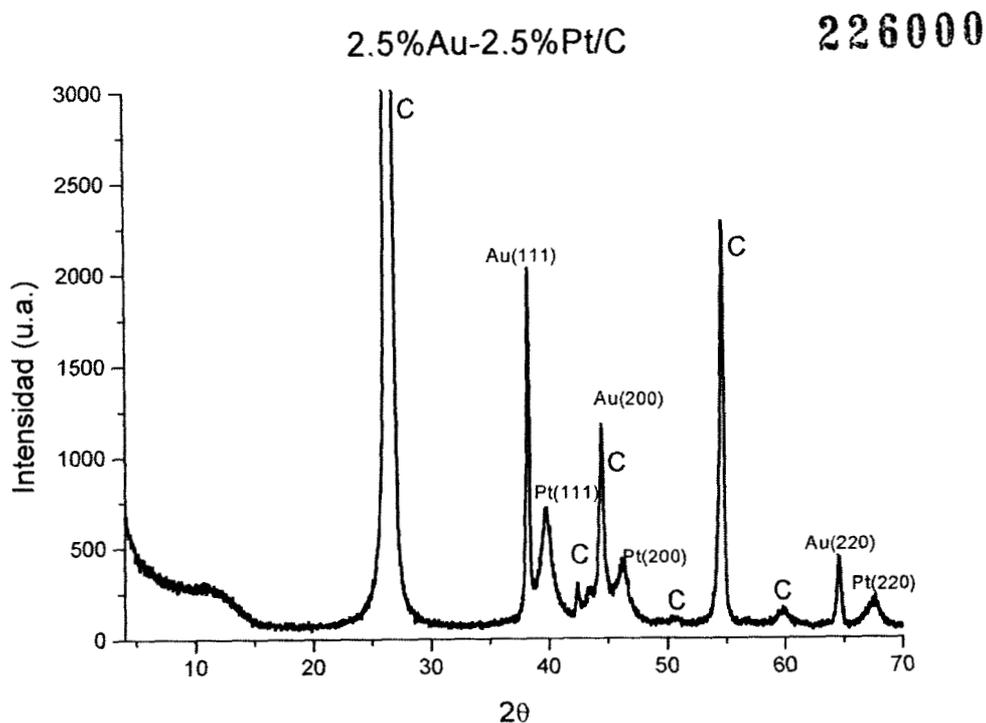


Fig. 3.3 Patrón de difracción de rayos X de la muestra 2.5%Au-2.5%Pt/C.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico es un instrumento que puede proporcionar información sobre la estructura, la textura, la composición química, la orientación, la cristalinidad y la morfología, del material que se estudia. Esta información proviene de las diferentes señales que se desprenden de la interacción del haz electrónico con la materia, Fig. 3.4.

Las señales provenientes de los fotones, electrones y rayos X generados a partir de la interacción, pueden detectarse por medio de dispositivos adecuados (detectores), proporcionando una amplia gama de parámetros físicos y químicos acerca del material observado (21). Los electrones primarios pueden transmitirse, difractarse o retrodispersarse, llevando consigo una información valiosa sobre el material bombardeado. Los electrones secundarios son los que se arrancan del material y procesan una información valiosa sobre la superficie del material observado.

Otro aspecto interesante del microscopio electrónico es la versatilidad con la que se logra cambiar la longitud de onda de los electrones incidentes. Esto se logra mediante la

variación del voltaje de aceleración de los electrones y de acuerdo con la corrección relativista se tiene:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(\frac{1 + eV}{2m_0 c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots 2$$

λ es la longitud de onda del electrón, m_0 es la masa del electrón en reposo, e es la carga del electrón, h la constante de Planck, V el voltaje de aceleración y c la velocidad de la luz.

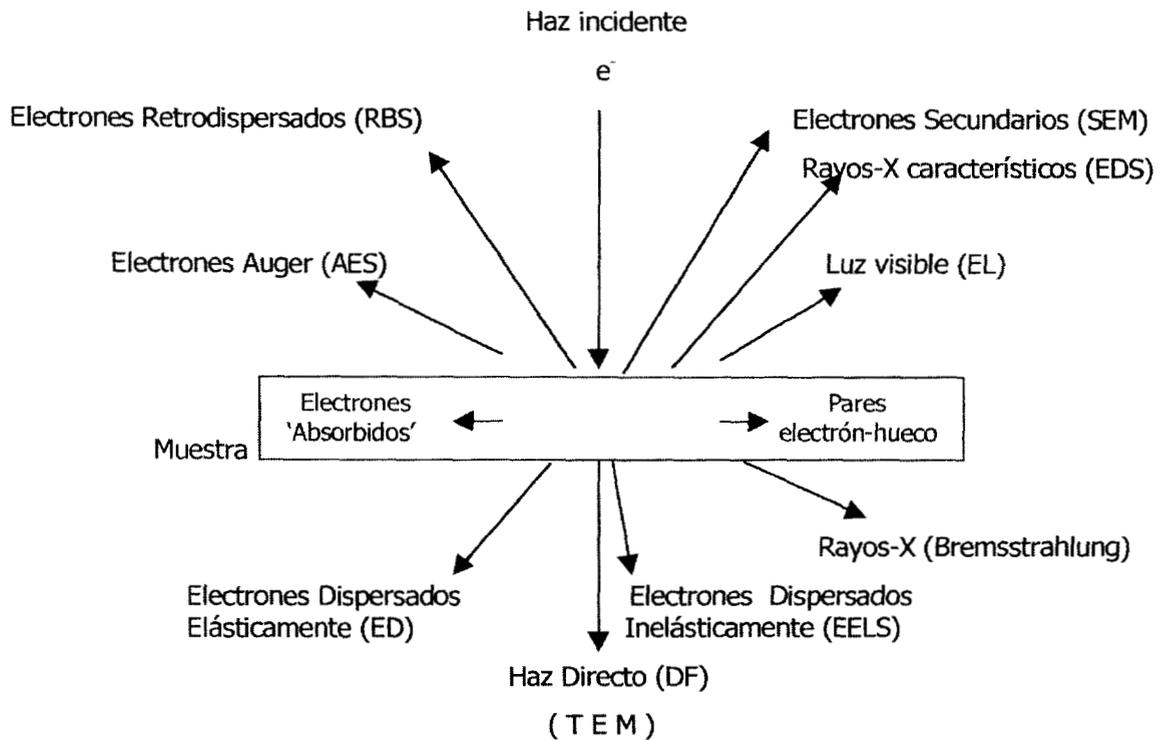


Fig. 3.4 Señales que se desprenden de la interacción del haz electrónico con la materia de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión.

El límite de la resolución (r_{min}) se define como:

$$r_{min} = 0.9(C_s \lambda^3)^{\frac{1}{4}} \dots\dots\dots 3$$

donde λ es la longitud de onda del electrón y C_s es el coeficiente de aberración esférica (22).

Típicamente, el valor de r_{\min} es de aproximadamente 0.25-0.3 nm, pero los instrumentos de alta resolución alcanzan una r_{\min} de 0.15 nm.

La observación de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión se realiza utilizando una rejilla de cobre, que contiene una película de plástico (colodión) y otra de carbón amorfo evaporado, que son transparentes al flujo de electrones. Previamente, las muestras se muelen finamente en un mortero y se dispersan posteriormente en una solución de alcohol isopropílico con la ayuda de una cuba ultrasónica. Una vez que la muestra se encuentra suspendida, se deposita sobre la rejilla reforzada, mediante un procedimiento de goteo. Al secarse, la rejilla está en condiciones de ser introducida en el microscopio para su estudio (22).

3.2.3 Imágenes de campo claro.

Las imágenes de campo claro se obtuvieron por medio de un microscopio electrónico de transmisión Philips CM120 con sonda analítica EDAX, filamento de LaB₆, operado a 120 kV con una resolución puntual de 0.34 nm.

El diámetro de las partículas metálicas se determinó de acuerdo con la ecuación estadística:

$$D_s = \frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i D_i^2} \dots\dots\dots 4$$

Donde D_i es el diámetro medido directamente de las micrografías electrónicas y n_i es el número de partículas que tienen el diámetro D_i . Usualmente se tomaron ampliificaciones mayores de 200 kX, contándose mas de 1000 partículas en cada muestra.

3.2.4 Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)

La espectroscopía dispersiva de energía (EDS) se realizó en un microscopio electrónico de transmisión Philips CM120 con sonda analítica EDAX, filamento de LaB₆, operado a 120 kV. El análisis EDS se basa en los rayos X característicos que se generan sobre la

muestra “bombardeada”, y utilizando la relación entre energía y frecuencia identifica los elementos presentes en una muestra sólida.

El método EDS, determina la composición química elemental de una zona pequeña del material, 5 nm <análisis puntual< 50 nm, o bien de una región de la muestra con dimensiones variables, análisis promedio > 1 μm, dependiendo del diámetro del haz electrónico incidente. Debido a la interacción entre los electrones primarios y el material, éste emite rayos X característicos de los elementos que contiene, que su vez se detectan con dispositivos de estado sólido a base de Si/Li. Estos detectores son sensibles a los elementos con números atómicos iguales o mayores que el berilio (Z=4).

Para el cálculo de la concentración relativa del Pt y del Au, se utilizó la aproximación de SMTF (por sus siglas en inglés Standarless Metal Thin Film) descrita por Cliff-Lorimer tal y como lo ilustra el trabajo de Domínguez y col. (22), utilizando las intensidades integradas de la líneas de emisión de rayos X del platino y del oro:

$$\frac{C_{Pt}}{C_{Au}} = k_{Pt-Au} \left(\frac{I_{Pt}}{I_{Au}} \right) \dots\dots\dots 5$$

Donde k_{Pt-Au} es la constante composicional, aproximadamente igual a 1, C_{Pt} y C_{Au} son las composiciones relativas de los metales, expresadas en porcentaje relativo, I_{Pt} e I_{Au} son las intensidades correspondientes a los picos de Pt y de Au. El haz electrónico puede tener dimensiones del orden de nanómetros (nm), permitiendo el análisis composicional de partículas individuales de Pt-Au mayores de 2.5 nm. En la práctica, se realizaron análisis de partículas metálicas iguales ó mayores a 5 nm, debido a que las partículas menores a 5 nm emiten una señal débil.

El tiempo de medida del espectro fue de 200 segundos en promedio, con una inclinación de la muestra de 30° hacia el detector. Se analizaron de 12 a 20 partículas metálicas por muestra tomadas de varias zonas para una mejor representatividad.

En la Fig.3.5 se muestran algunos ejemplos típicos de espectros EDS, correspondientes a diferentes partículas metálicas de la muestra RE-BR. Estos resultados se obtuvieron del análisis de partículas metálicas individuales y para ello se utilizaron haces de electrones muy finos, del orden de 5 a 50 nm, dependiendo del tamaño de la partícula.

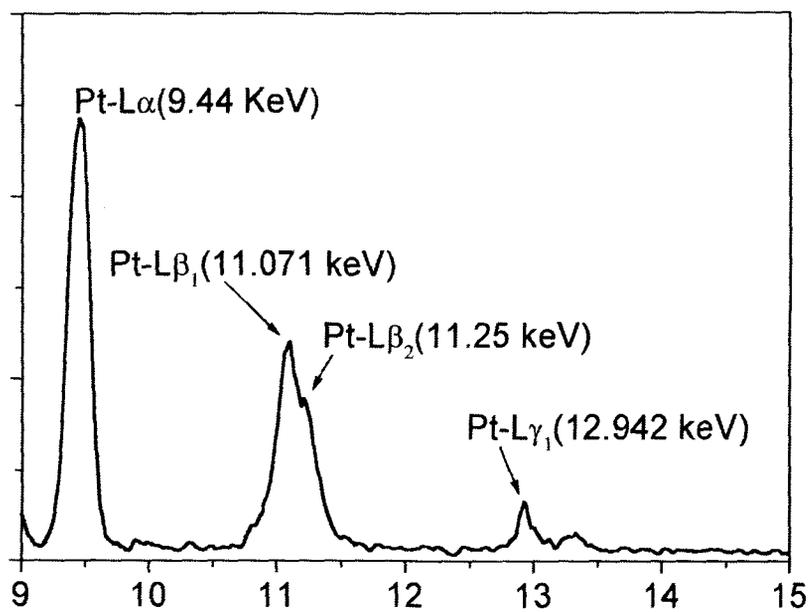
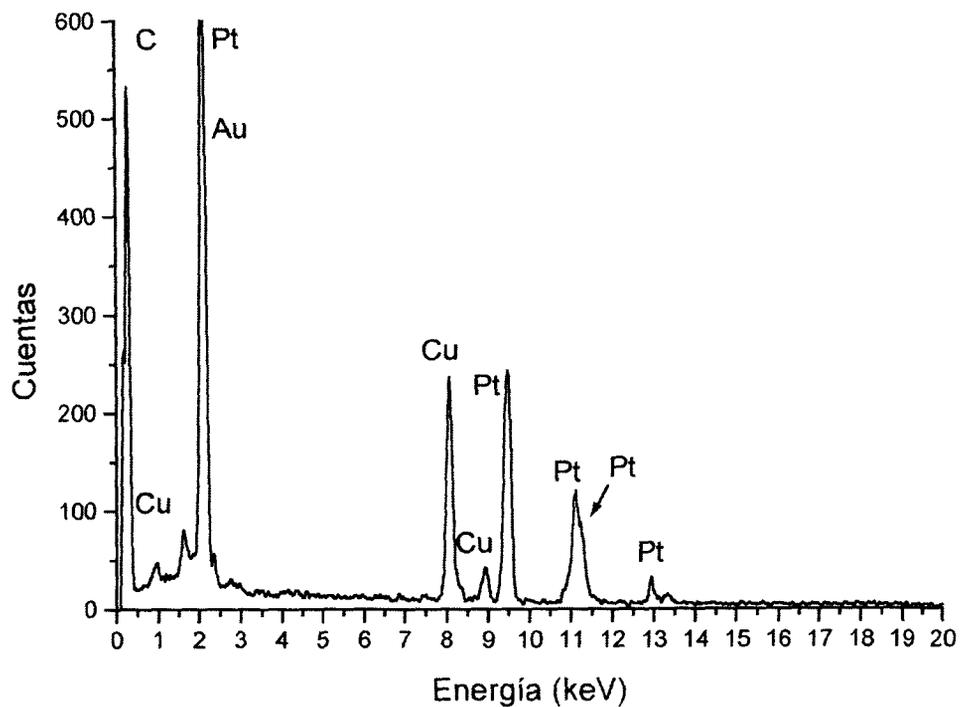


Fig.3.5a Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Pt. Los picos de Cu se deben a la rejilla de cobre utilizada para observar la muestra.

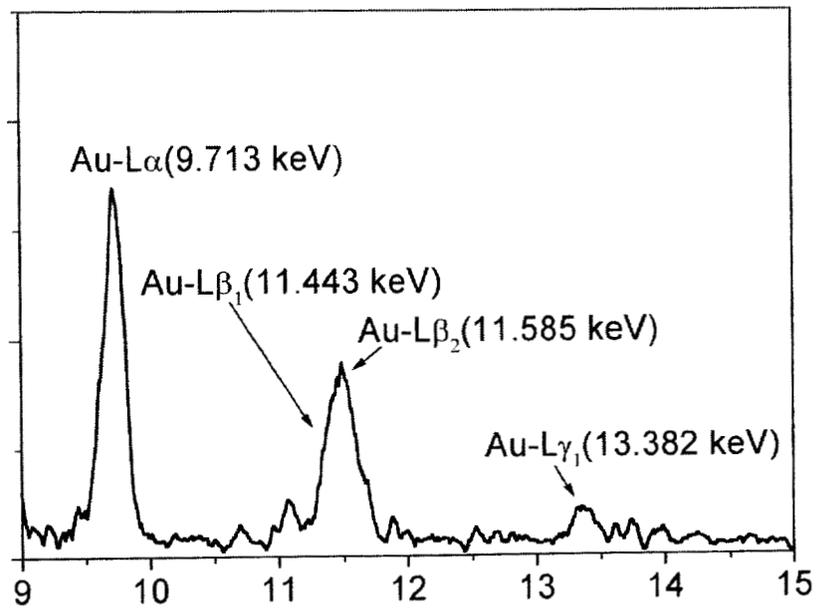
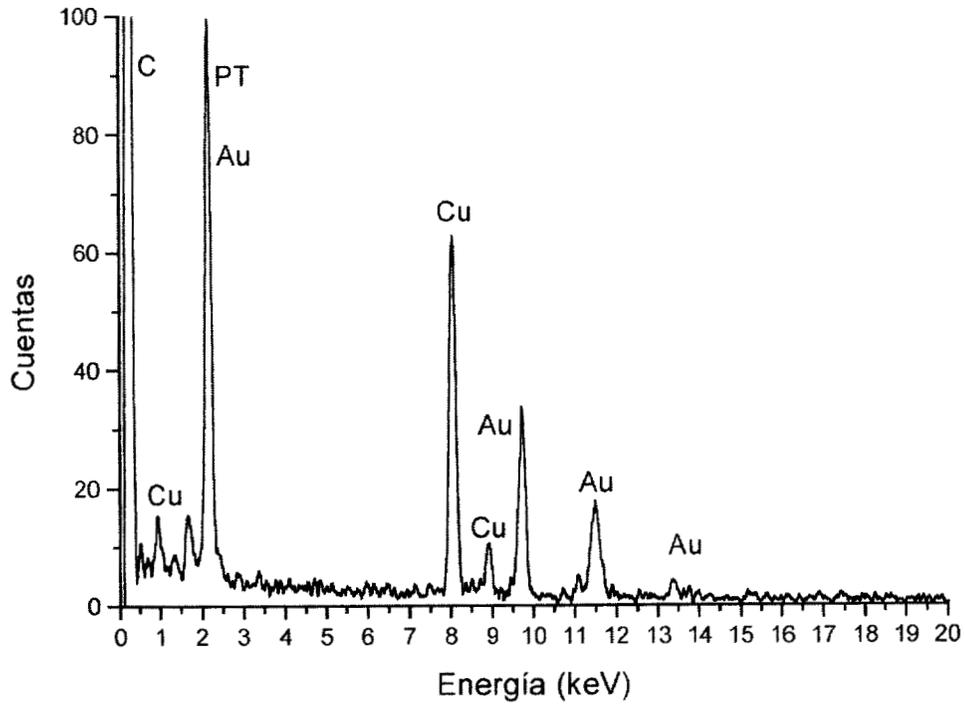


Fig.3.5b Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Au.

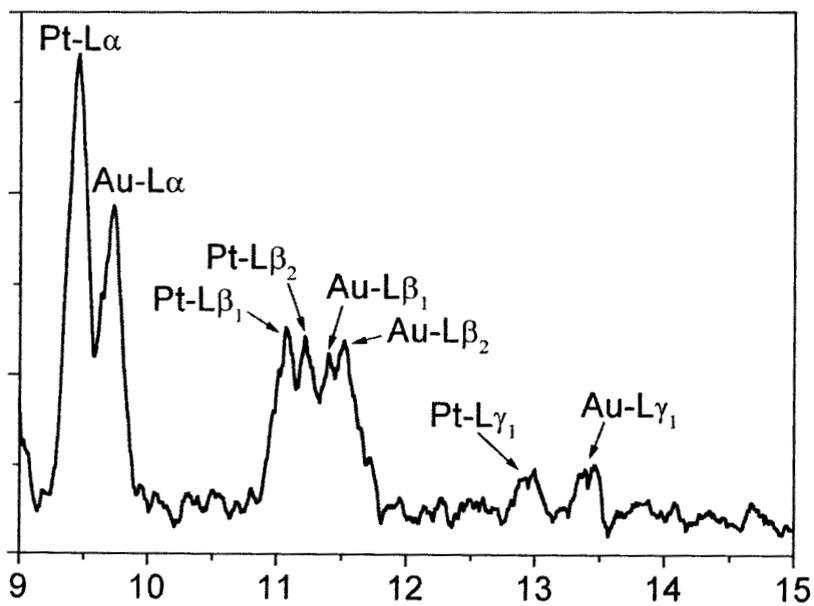
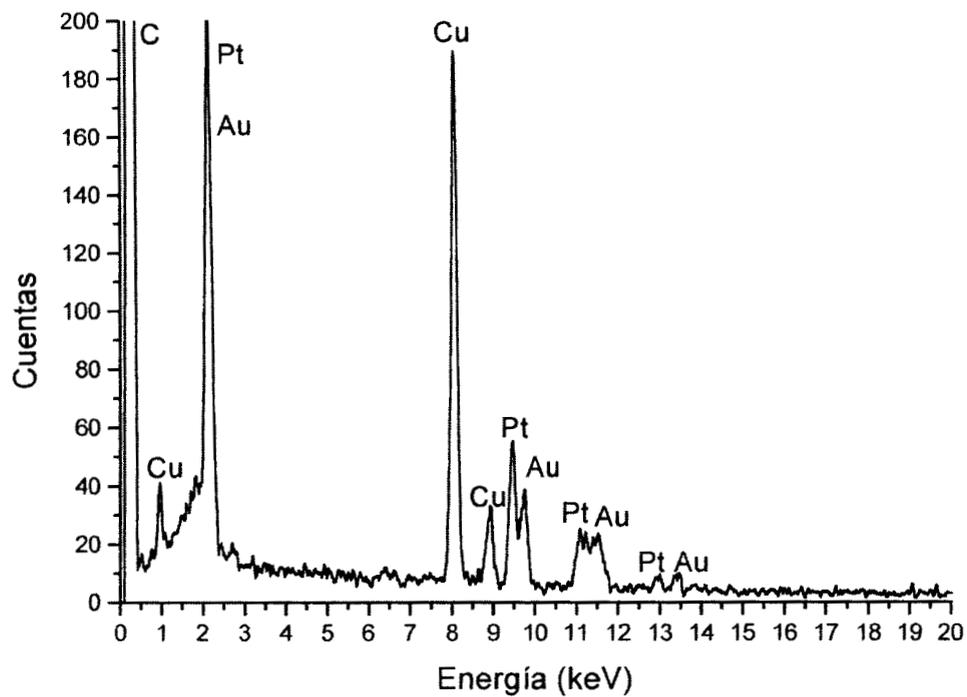


Fig.3.5c Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Pt-Au.

Las líneas de emisión Pt-L α con $E_{\text{Pt-L}\alpha} = 9.44$ keV y Au-L α con $E_{\text{Au-L}\alpha} = 9.71$ keV tienen una diferencia de sólo 270 eV entre máximos, lo cual se resuelve perfectamente con el detector EDAX, con una capacidad de resolución de 130 eV. El espectro de la Fig.3.5a corresponde al análisis de una partícula que contiene sólo platino (el recuadro muestra la región de interés con el pico de platino). Del mismo modo, la Fig.3.5b corresponde al análisis de una partícula metálica de oro. Finalmente, la Fig.3.5c corresponde al análisis de una partícula bimetálica Pt-Au donde se observa que pueden separarse perfectamente ambos elementos. Para el catalizador bimetálico Pt-Au/C (RE-BR) el análisis mostró que existen partículas de platino. También se encontraron partículas de oro sin platino, depositadas sobre el soporte de grafito. Sin embargo, los análisis indican que la mayor parte de las partículas analizadas corresponden a partículas que contienen ambos metales.

3.2.5 Microscopía electrónica de alta resolución.

Las imágenes de alta resolución se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 3010 con sonda analítica EDAX, operado con un voltaje de aceleración de 300 kV y cuya resolución puntual es de 0.21 nm (resolución de red 0.14 nm). Antes de la obtención de las imágenes de alta resolución, se realizó el análisis composicional en las zonas de interés, con el fin de asegurar la obtención de partículas bimetálicas Pt-Au.

Las imágenes se tomaron a una amplificación de 800 kX directamente en los negativos y las fotos en papel tuvieron ampliaciones de hasta 10 millones de veces.

El análisis de las imágenes de alta resolución se llevó a cabo de dos formas: 1) mediante la medición directa en las fotos de los planos atómicos, y 2) mediante el programa CRISP, con este programa se obtiene la transformada rápida de Fourier de las imágenes digitalizadas obtenidas por alta resolución.

En microscopía electrónica de alta resolución, la muestra a estudiar (objeto) puede representarse matemáticamente mediante una función $f(x,y)$, llamada función de transmisión del objeto (21). De manera general puede ser descrita como:

$$f(x, y) = \exp(-i\sigma\phi_t(x, y)) \dots\dots\dots 6$$

donde σ es la constante de interacción ($\sigma = \pi/\lambda V$) y $\phi_t(x,y)$ es el potencial proyectado que depende del grosor de la muestra. Para cristales delgados $\sigma\phi_t \ll \pi/2$ y haciendo un

desarrollo de Taylor en el que se desprecian los términos con exponente ≥ 2 , la ecuación 6 se puede escribir:

$$f(x, y) = 1 - i\sigma\phi_t(x, y) \dots\dots\dots 7$$

Aplicando la aproximación del objeto de fase débil, donde la función de onda está dada por

$$\psi(x, y) = [1 - i\sigma\phi_t(x, y)] \otimes h(x, y) \dots\dots\dots 8$$

$h(x,y)$ es la función de la contribución de la muestra en cada punto de la imagen y \otimes denota la operación de convolución. Si $h(x,y)$ se representa como $\cos(x,y) + i\text{sen}(x,y)$, entonces $\Psi(x,y)$ se convierte en:

$$\psi(x, y) = 1 + \sigma\phi_t(x, y) \otimes \text{sen}(x, y) - i\sigma\phi_t(x, y) \otimes \cos(x, y) \dots\dots\dots 9$$

entonces la intensidad está dada por

$$I = \psi\psi^* = |\psi|^2 \dots\dots\dots 10$$

realizando el producto y despreciando el término σ^2 , ya que σ es pequeño, se tiene

$$I = 1 + 2\sigma\phi(x, y) \otimes \text{sen}(x, y) \dots\dots\dots 11$$

si las condiciones de foco son óptimas, se tiene que

$$I = 1 + 2\sigma\phi(x, y) \dots\dots\dots 12$$

la imagen final obtenida en estas condiciones, se llama de potencial proyectado, ya que la intensidad es proporcional al potencial cristalino en dos dimensiones.

3.2.6 Quimisorción de Hidrógeno.

Las propiedades de ciertos metales de adsorber selectivamente gases tales como el hidrógeno, el oxígeno y el monóxido de carbono, ha permitido desarrollar la técnica de determinación de la superficie metálica accesible de un catalizador por quimisorción de estos gases.

La quimisorción es muy útil para apreciar el grado de dispersión de la fase metálica ya que otros métodos como la microscopía electrónica o la difracción de rayos X, presentan problemas de interferencia con el soporte.

La quimisorción se basa en la formación de un enlace químico fuerte entre las moléculas del adsorbato con la superficie metálica. La molécula de gas se quimisorbe bajo condiciones que permiten la formación de una monocapa de gas sobre la superficie metálica.

La cantidad de gas adsorbida en la monocapa se mide por métodos volumétricos (estático) o por pulsos (dinámico). En el método por pulsos el gas que se va a adsorber se envía como un pulso en una corriente de gas de arrastre y se mide con un detector de conductividad térmica. Conocido el volumen inyectado, la cantidad de gas adsorbido en la monocapa se obtiene por el número de volúmenes inyectados.

Una vez que la monocapa se ha estabilizado, puede conocerse la estequiometría de quimisorción, que se define como el número promedio de átomos de metal en la superficie asociados con la adsorción de cada molécula de adsorbato. Debe conocerse además, el número de átomos por unidad de área de superficie (n_s). El número n_s , para una superficie policristalina, depende de la estructura de la superficie y generalmente se supone que la superficie metálica está formada por proporciones iguales de los principales planos de índices bajos [(111), (110) y (100)]. La estequiometría de quimisorción para el hidrógeno es generalmente 2, dado que la molécula de hidrógeno se adsorbe disociativamente sobre los metales y cada átomo de hidrógeno se adsorbe sobre un átomo de metal.

El método por pulsos consiste normalmente de una reducción in-situ del catalizador, posteriormente se lleva a temperatura ambiente y se expone la muestra a un flujo de adsorbato mediante pulsos, la cantidad de gas quimisorbido se monitorea y se cuantifica con un detector de conductividad térmica. El total de H quimisorbido está dado por la suma de adsorciones de todos los pulsos anteriores a la saturación.

3.2.7 Voltametría Cíclica.

226000

La voltametría cíclica (VC) permite el estudio de especies electroactivas (solubles e insolubles), por lo cual tiene un uso muy extenso en el campo de la electroquímica. La efectividad de la voltametría cíclica resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento global redox en un amplio intervalo de potencia. La VC es un método electroquímico transitorio, permite la caracterización “in situ” de metales, la determinación del área metálica del catalizador (accesibilidad), controlar el depósito de diferentes especies sobre el metal y evaluar la cantidad de especie depositada. (23)

La VC consiste en aplicar al electrodo de trabajo (ET) una diferencia de potencial V , variándola linealmente con el tiempo entre dos límites, un límite inferior y un límite superior, obteniéndose así una respuesta de la variación de la corriente en función del potencial $i=f(V)$, denominado voltamograma. La técnica consiste en un barrido cíclico de potencial aplicado a un electrodo que se encuentra sumergido en una solución sin agitación y se mide entonces la corriente resultante.

La posición, la forma y la intensidad de los picos dependen de varios parámetros como la velocidad de barrido, la naturaleza del electrodo, la naturaleza y la concentración del electrolito, la presencia de especies electroactivas y la temperatura. Así, cuando se varía el potencial E y se mide la corriente i , se puede observar la aparición de ciertos picos lo cual indica una reacción electroquímica en la superficie del electrodo de trabajo.

Un voltamograma es entonces una información característica de la naturaleza del metal y de las especies adsorbidas en su superficie, de acuerdo con las condiciones experimentales dadas. (23)

3.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) y Reducción a temperatura programada (TPR).

Se utilizaron técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y de reducción a temperatura programada (TPR) con el fin de determinar las condiciones de reducción.

El análisis TPR de la muestra $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$ (10 °C/min en hidrógeno puro) indica que el principal consumo de hidrógeno ocurre entre 100 y 200 °C, indicando la reducción completa de la fase metálica en estas condiciones. También se obtuvo el TPR de una muestra reducida Pt/C (CM), en ella no se observa ningún consumo considerable de hidrógeno (24).

Por otro lado, estudios por TGA mostraron que a 200 °C la muestra $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{C}$ está casi completamente reducida. Estos resultados se muestran en la Fig. 3.6.

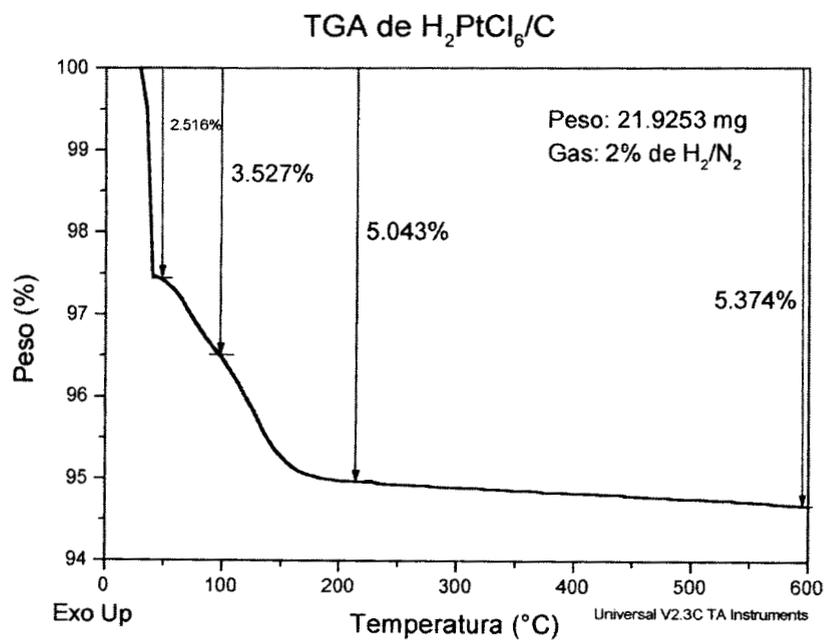
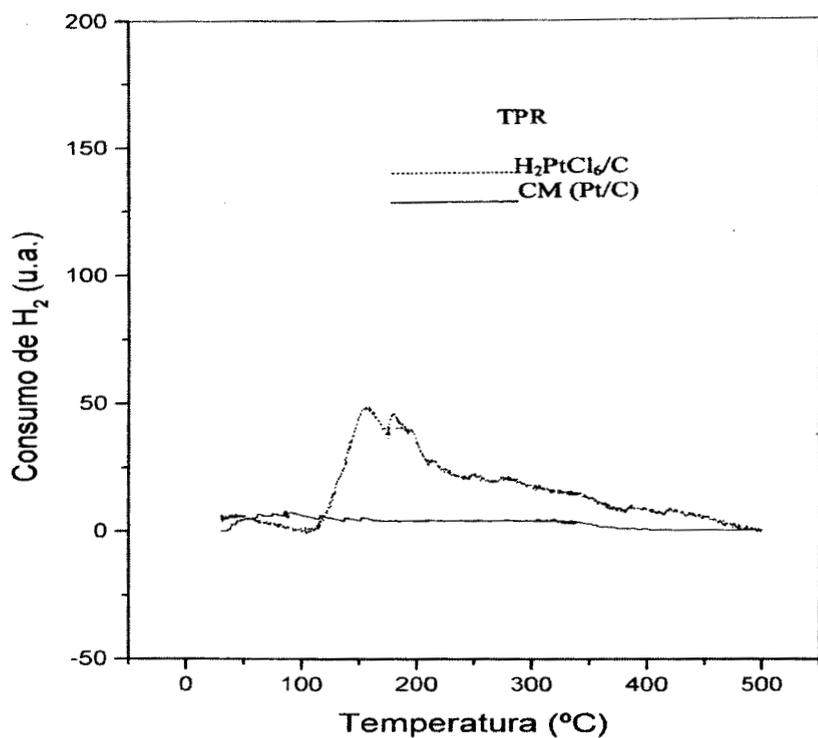


Fig. 3.6 a) TPR de las muestras H₂PtCl₆/C y Pt/C, b) TGA de la Muestra H₂PtCl₆.

3.3 REACCIONES CATALÍTICAS.

3.3.1 Hidrogenólisis de metilciclopentano.

En la hidrogenólisis de metilciclopentano (MCP) se utilizó un microrreactor de lecho fijo. El MCP (>98% de pureza, Aldrich) se dosificó a través de un saturador con corriente de hidrógeno. El análisis de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo Varian 3700 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de 25 m empacada con Metil-Fenil-5%-silicón.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Temperatura de reacción = 300 °C

Temperatura del saturador = -9 °C

Flujo de hidrógeno = 0.5 ml/seg

Masa del catalizador = 50 mg

Temperatura de activación del catalizador = 400°C en 40 ml/min de H₂

Tiempo de activación = 1 hora

P_{vap} = 20 Torr

El sistema de reacción se muestra en la Fig.3.7 y consta de:

Suministro de H₂, N₂ y aire.

Saturador.

Reactor diferencial de lecho fijo.

Válvulas de cuatro vías, que permiten el aislamiento del saturador o del reactor.

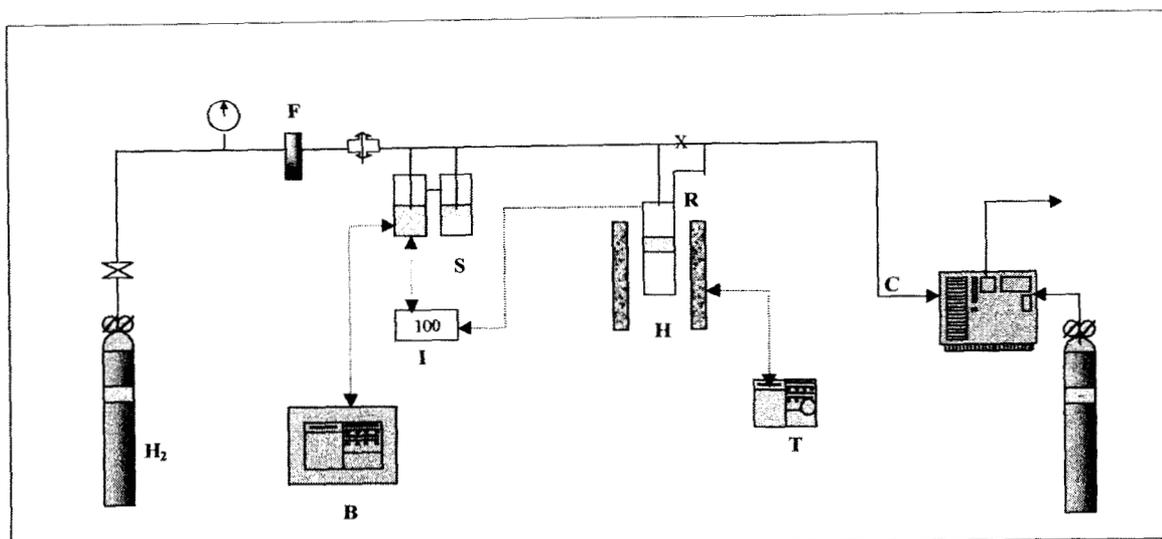
Reóstato.

Horno eléctrico.

Lector de temperatura.

Cromatógrafo de gases.

Integrador-registrador.



- | | |
|---|---------------------------------|
| B Baño controlador / recirculador del saturador | C Cromatógrafo de gases con TCD |
| I Indicador digital de temperatura | F Medidor de flujo másico |
| H Horno | R Reactor |
| S Saturador | T Controlador de temperatura |

Fig.3.7 Diagrama del equipo empleado para la evaluación de los catalizadores.

Velocidad de reacción.

La velocidad específica de reacción se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Está determinada por la ecuación

$$V_A = \frac{F}{22400} * \frac{P_V}{585} * \frac{1000}{M} * \frac{273}{T} * \frac{\%C_T}{100}$$

F = flujo de hidrógeno que pasa por el saturador (ml/seg).

P_V = Presión de vapor del reactivo en el saturador (Torr).

M = Masa del catalizador (gr).

T = Temperatura ambiente (K).

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total.

V_A = Velocidad de reacción en mol/g.cat.*seg.

Cálculos para la obtención de la actividad por sitio (TOF).

El TOF es un parámetro que expresa la relación de moléculas transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal. Para esto se utiliza la siguiente expresión:

$$TOF = \frac{V_A * N}{A.S.T.}$$

donde

V_A = velocidad de reacción (mol/g.seg).

N = Número de Avogadro.

$A.S.T.$ = Atomos totales en la superficie.

TOF = Molec./sitio*seg.

Cálculos para la obtención de la selectividad.

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, por lo que el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactivo transformado:

$$\%Se = \frac{F_i}{F_{tot}} * 100$$

donde :

F_i = Fracción molar del producto i.

F_{tot} = Fracción molar total transformada.

$\%Se$ = Porcentaje de Selectividad.

El metilciclopentano (MCP) es una molécula sonda importante en la exploración de las propiedades de la superficie del catalizador de platino (25-27). Los productos más probables de la reacción de hidrogenólisis de MCP con el hidrógeno son el n-hexano (n-

C6), el 2-metilpentano (2MP) y el 3-metilpentano (3MP). La hidrogenólisis del MCP depende de la microestructura del catalizador, es decir, del grado de dispersión del platino. Se ha encontrado que la distribución de los productos son sensibles a las propiedades de la superficie del catalizador.

Cuando el catalizador de platino está altamente disperso, no domina ningún mecanismo selectivo, produciéndose 2MP, 3MP y n-C6, con una razón estadística 2:1:2. Cuando los tamaño de las partículas de platino son mayores que 1.8 nm, prevalece el mecanismo selectivo produciendo principalmente 2MP y 3MP.

Otros autores (28-30) postulan que se llevan a cabo dos reacciones paralelas, una en la que el 2MP y el 3MP se producen principalmente en la superficie del platino y otra en la que el n-C6 se forma en la interface platino-soporte.

Por otro lado, la dependencia de la selectividad con la temperatura de reacción está limitada a un estrecho intervalo de temperatura ya que a baja temperatura (menos de 300°) la reacción no se lleva a cabo, mientras que a altas temperaturas se forma coque que inhibe la reacción. Similarmente, la variación de la presión de hidrógeno tiene relativamente poco efecto sobre la selectividad. Sin embargo, a presiones bajas de hidrógeno se observa un incremento de coque en el catalizador y a presiones muy altas los cambios en la distribución de productos son muy pequeños (28, 31).

3.3.2 Hidrogenación de o-xileno.

En la determinación experimental de la hidrogenación del o-xileno se utilizó un reactor diferencial de lecho fijo. El o-xileno (Aldrich, 99%) se dosificó a través de un saturador con corriente de hidrógeno. El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo Shimadzu modelo GC-14A conectado en línea, equipado con detector de ionización de flama y con una columna empacada con Carbowax 20M, al 8% en Cromosorb w, de acero inoxidable, con longitud de 2 m y diámetro 1/8 de pulgada. En la Fig.3.7 se muestra el diagrama del sistema de evaluación utilizado en la reacción.

Antes de llevarse a cabo la reacción, el catalizador se reduce a la temperatura de reacción. Ya que el interés en estos catalizadores es observar la influencia de los tratamientos de reducción realizados previamente, todas las muestras fueron reducidas in situ a 100°C antes de la reacción bajo un flujo de hidrógeno de 2 ml/seg durante una hora.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Temperatura del saturador 14° C.

Temperatura del reactor 100° C

Flujo del reactivo 2 ml/s

Masa del catalizador 20 mg

Temperatura de la columna 120° C

Temperatura del detector 170° C

Temperatura del inyector 170° C

$P_{\text{vap}} = 3.7 \text{ Torr}$

En la reacción de hidrogenación de dialquil-bencenos, como el o-xileno, el estudio de la selectividad de los estereoisómeros cis y trans-dimetilciclohexanos obtenidos, es de gran utilidad para obtener información sobre los posibles cambios en las propiedades intrínsecas de los metales soportados (32,33).

La selectividad en la hidrogenación de o-xileno es importante, porque permite correlacionar el tamaño de partícula con la reacción. Así, la formación del cis-1,2 dimetilciclohexano es favorecida por las partículas grandes, mientras que el trans-1,2 dimetilciclohexano es favorecida por las partículas pequeñas.

3.3.3 Reformación de n-heptano.

La reacción de reformación del n-heptano ha sido ampliamente estudiada para distintos sistemas catalíticos ya que es la reacción base en la reformación de la gasolina debido a que el n-heptano presenta un valor de cero en el número de octano, lo que hace que sea el compuesto idóneo para llevar a cabo estudios de reformación en diferentes sistemas catalíticos (34,35). En este caso los catalizadores bimetalicos estudiados son el Pt-Au/grafito, el sistema utilizado para la evaluación corresponde al que se muestra en la Fig.3.7.

Para llevar a cabo el estudio de la actividad y de la selectividad de este sistema se usó como reacción modelo el n-heptano a las siguientes condiciones:

Temperatura de reacción = 490°C

Temperatura del saturador = 0°C

Flujo de hidrógeno = 2 ml/seg

Masa del catalizador = 40 mg

Temperatura de activación del catalizador = 500°C en H₂

Tiempo de activación = 1 hora

P_{vap} = 11.03 Torr

Para la identificación de los productos se usó un cromatógrafo de gases Varian Star CX-3400 equipado con una columna PONA (Crosslinked Methyl Siloxane) 50 m de longitud y 0.5 µm de diámetro interno. El flujo de nitrógeno como gas de arrastre en la columna fue de 1 ml/min, esta columna está conectada a un inyector con sistema de Split y a un detector de tipo FID. El tiempo de corrida para la identificación de los productos fue de 25 min por inyección, iniciando las inyecciones a los 10 min de haber iniciado la reacción.

3.3.4 Hidrogenación de crotonaldehído.

La hidrogenación de crotonaldehído se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en fase gas (Fig.3.7). Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian 3300 CX GC (36,37).

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Temperatura de reacción = 80 °C

Temperatura del saturador = 0 °C

Flujo de hidrógeno = 0.5 ml/seg

Masa del catalizador = 50 mg

Temperatura de activación del catalizador = 400°C en 40 ml/min de H₂

Tiempo de activación = 1 hora

P_{vap} = 9.11 Torr

3.4 CALCULOS MOLECULARES.

Se realizaron cálculos de simulación molecular con el fin de estudiar la interacción del segundo metal (Au) con caras cristalográficas específicas del Pt, esto se llevó a cabo por medio de métodos de simulación Monte Carlo (38,39). Para ello se utilizó la mecánica molecular “Solid Docking” de la compañía Molecular Simulations Inc., MSI (38), minimizando los cálculos de energía en cada una de las introducciones de Au. Los cálculos permitieron predecir la localización mas probable de los átomos de Au sobre las partículas de Pt así como la interacción con el soporte (grafito). Los parámetros utilizados están definidos en el programa, y son consistentes con los campos de fuerza de valencia. Se hicieron algunas suposiciones respecto a la relajación de la estructura, la cual se suprimió en el presente caso, de acuerdo con estudios previos reportados. Tampoco se incluyen las interacciones Coulombianas entre el Au y el Pt, y se suponen especies no-polares en los cálculos.

Los estudios de la Mecánica Molecular se llevaron a cabo a temperatura ambiente, escogiendo 300 conformaciones dentro de una caja, con dimensiones a lo largo de los ejes x, y, z de 32, 19, 32 Å, respectivamente. Este proceso se llevó a cabo a 2500 ciclos o hasta que una de las estructuras llegara a tener una energía de interacción de menos de 1500 Kcal/mol. A pesar de que este valor parece alto, toma en cuenta la parte repulsiva del potencial de Lennard-Jones, que es importante aún para una superposición modesta. La razón aceptación-recepción es de 0.1 para este sistema particular y la minimización de la energía se efectuó usando el método del gradiente conjugado con una derivación “rms” de menos de 0.01 Kcal/mol.

226000

3.5 REFERENCIAS

1. a) J. T. Richardson, Principles of Catalyst Development, 1989 Plenum Press, New York. b) M. Komiyama, Catal. Rev. Sci. Eng. **1985**, 27, 341.
2. H. E. Kluksdahl, US Patent 3 415 737, assigned to Chevron Corp. **1968**.
3. V. Ponec, Catal. Rev. Sci. Eng. **1975**, 11, 41.
4. J. H. Sinfelt, US Patent 3 953 368, assigned to Exxon. **1976**.
5. J. H. Sinfelt, Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts and applications, John Wiley and Sons, New York, **1983**.
6. J. Barbier, Advances in Catalyst Preparation, Study Number 4191 CP, Catalytica Studies Division. Mountain View, 1992.
7. J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, S. Göbölos, M. Hegedüs, in G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Editors), Preparation of catalysts III, Proc. 3rd International Symposium, Louvain-la-Neuve, 6-9 September 1982 (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 16), Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 473.
8. S. Szabó, F. Nagy, D. Mogor, Acta Chim. Hung. **1977**, 93, 33.
9. I. Bakos, S. Szabó, J. Electroanal. Chem. **1993**, 344, 303.
10. J.C. Menezo, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, Appl. Catal. **1985**, 15, 353.
11. J. Barbier, J.C. Menezo, C. Montassier, J. Naja, G. Del Angel, J.M. Domínguez, Catal. Lett. **1992**, 14, 37.
12. J. Barbier, J.P. Boítiaux, P. Chaumette, S. Leporq, J.C. Menezo, C. Montassier, Eur. Patent 380 402 (1990), assigned to Institut Français du Pétrole.
13. P. Marecot, J. Barbier, G. Mabilon, D. Durand, M. Prigent Eur. Patent 92 90516-2 (1992), assigned to Institut Français du Pétrole.
14. J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, P. Marécot, J. Barbier, J. Mol. Catal. **1992**, 77, 87.
15. J.C. Menezo, L.C. Hoang, C. Montassier, J. Barbier, React. Kinet. Catal. Lett. **1992**, 46 (1), 1.
16. J. Barbier, J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, Appl. Catal. **1990**, 67, L1.
17. a) J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boítiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, Appl. Cat. A: Gral. **1994**, 116, 179. b) J. Barbier, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Edit. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
18. G. Perego, Cat. Today **1998**, 41, 251-259.
19. H.P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", Wiley, New York, 1974.
20. H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **1969**, 2, 65.
21. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, N.Y. 1996.

22. J. M. Dominguez, G. W. Simmons, K. Klier, *J. Mol. Catal.* **1983**, 20, 369.
23. R. Woods, "Chemisorption at electrodes: hydrogen and oxygen on noble metals and their alloys", *Electroanal. Chem.*, ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, V9, 1, 1974.
24. N. M. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982**, 24, 233.
25. G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, *J. Catal.* **1965**, 4, 556.
26. B. Coq, A. Chaqroune, F. Figueras, B. Nciri, *Appl. Catal. A: Gral.* **1992**, 82, 231.
27. J. R. Van Schaik, R. P. Dessing, V. Ponec, *J. Catal.* **1975**, 38, 273.
28. R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.* **1983**, 80, 446.
29. R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.* **1984**, 85, 330.
30. Z. Paàl, *Catal. Today* **1988**, 2, 595.
31. Y. Zhuang, A. Frennet, *Appl. Catal. A: Gral.* **1999**, 177, 205.
32. R. Gomez, G. Del Angel, V. Bertin, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991**, 44, 517.
33. G. Del Angel, V. Bertin, A. Pérez, R. Gomez, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, 48, 259.
34. H. Zmmer, V.V. Rozanov, A.V. Sklyarov, Z. Paal, *Appl. Catal.* **1982**, 2, 51.
35. J. Beltramini, D.I. Trim, *Appl. Catal.* **1987**, 32, 71.
36. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A: Gral.* **1996**, 136, 231.
37. M. Englisch, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Catal.* **1997**, 166, 25.
38. Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 USA.
39. L. Q. Chen, C. Wolverton, V. Vaithyanathan, Z. K. Liu, *MRS Bulletin* **2001**, 26, 198, y todo el volumen.

CAPITULO 4

RESULTADOS

CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Au/GRAFITO, PREPARADOS EN FASE ACUOSA.

4.1 Introducción.

Se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores bimetalicos Pt-Au/grafito, preparados en solución acuosa a pH=1.

En el presente trabajo, se prepararon catalizadores bimetalicos Pt-Au soportados sobre grafito, mediante el depósito selectivo de Au sobre el catalizador monometálico soportado Pt/C. Para ello se utilizó la técnica de óxido-reducción de superficies, que consiste en la reacción “in situ” del precursor AuCl_4^- , específicamente sobre el platino. Para ello se utilizaron dos métodos de preparación: a) la reacción de “Oxido-reducción Directa”, denotado por “RD” (1-15), donde el metal de base (Pt) se usó como agente reductor, y b) el método de “Recarga”, “RE” (1-15), que consiste en la adsorción previa de hidrógeno sobre el metal de base (Pt) y la reducción subsecuente de la especie AuCl_4^- por contacto con la interface Pt-H.

Los métodos y las condiciones de preparación están descritos en detalle en el Capítulo 3.

La Tabla 4.1 contiene la lista de catalizadores preparados, su composición química y las condiciones de preparación. El catalizador monometálico Pt/grafito (CM) se utilizó como catalizador de base; los catalizadores bimetalicos RD-A y RD-AR son el mismo catalizador, sin embargo, la muestra denominada con R al final fue sometida a un tratamiento adicional de reducción a 300°C en hidrógeno una hora. Los catalizadores RE-B y RE-BR presentan el mismo caso, la muestra con R al final indica un tratamiento de reducción a 300°C una hora en hidrógeno.

Los resultados del análisis elemental se obtuvieron por espectroscopía de absorción atómica (AAS) y se reportan como porcentajes en peso.

Con el fin de comparar las técnicas de óxido-reducción directa (RD) y de recarga (RE), con el método clásico de coimpregnación (CI), se preparó un catalizador bimetálico Pt-Au/grafito por este método.

Tabla 4.1 Preparación de catalizadores Pt-Au/grafito por Oxido-reducción Directa (RD), Recarga (RE) y Coimpregnación (CI).

Catalizador	Pt (% en peso)	Au (% en peso)	Reducción H ₂
CM	3.61	-	300°C, 3 hrs.
RD-A	3.72	0.46	Sin reducir
RD-AR	3.54	0.32	300°C, 1 hr.
RE-B	3.61	0.42	Sin reducir
RE-BR	3.47	0.33	300°C, 1 hr.
CI	3.80	0.17	300°C, 3 hrs.

4.2 Resultados.

Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pt-Au/Grafito.

4.2.1 Propiedades estructurales.

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes al catalizador monometálico (Pt/C) y a los catalizadores bimetalicos (Pt-Au/C) de la Tabla 4.1, se reportan en la Fig.4.1. Se observan los picos del platino correspondientes a los planos cristalograficos (111), (200) y (220), y también se observan las reflexiones correspondientes al grafito (C). Los picos de difracción del Pt son anchos, lo cual es típico de las partículas metálicas entre 2 y 25 nm. De la Fig.4.1 se observa que el patrón de difracción de rayos X correspondiente al catalizador RD-AR muestra un pico pequeño alrededor de 38.2° (2θ), claramente separado del pico de Pt(111). Este pico pequeño corresponde al plano cristalografico (111) del oro con distancia interplanar $d=0.2355$ nm. Como se observa, este pico es más pronunciado con respecto a los demás catalizadores bimetalicos preparados por óxido-reducción de superficies. La línea vertical y las flechas indican la posición del plano Au(111). Por el contrario, para el catalizador RE-BR, preparado por el método de recarga (RE), no se observa el mismo efecto, sino sólo un pequeño hombro en la misma posición. Estos resultados indican que las muestras tratadas a alta temperatura después del depósito del segundo metal RD-AR y RE-BR (reducidas a 300°C en H_2 , ver Tabla 4.1), forman cristales de oro, que contribuyen a la formación del pico de difracción de rayos X correspondiente al Au(111) como se observa en la Fig.4.1b. Los sólidos RD-A y RE-B, no reducidos después del depósito del segundo metal, también presentan un pequeño abultamiento en la posición del plano Au(111). El hecho de que se observen estos picos, indica que se formaron cristales de oro. Los métodos de Rietveld permitieron calcular el tamaño promedio de cristal, tanto de oro como de platino (Tabla 4.2).

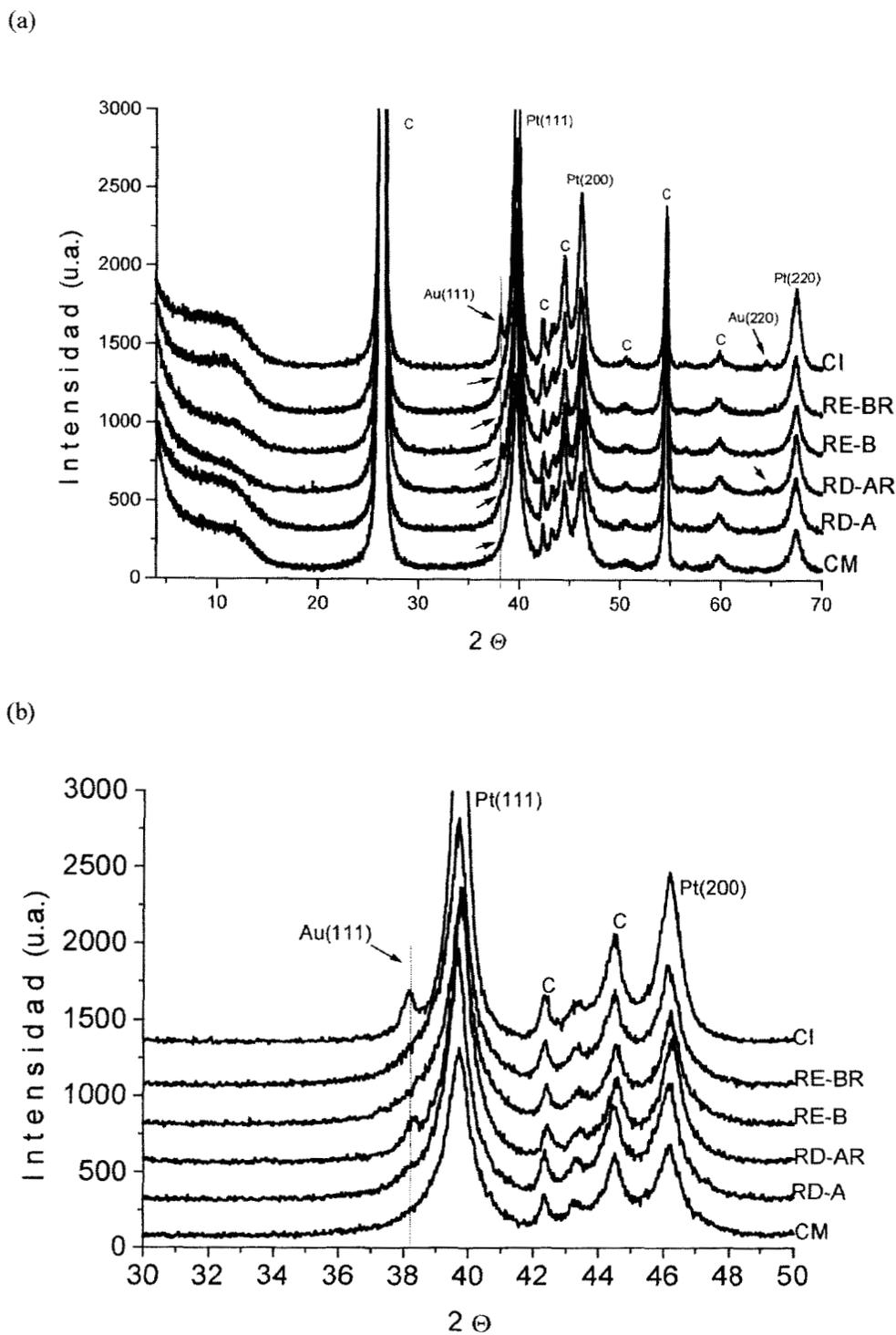


Fig.4.1 (a) Patrones de difracción de rayos X del catalizador monometálico Pt/C (MC), de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C(DR-A, DR-AR, RE-B, RE-BR) preparados por redox y del catalizador bimetalico Pt-Au/C preparado por el método de coimpregnación (CI). Los patrones de difracción de la parte inferior (b) corresponden a una ampliación de la zona de interés. Para los picos de C ver Fig.2.2.

Un blanco que consistió en un catalizador monometálico Pt/C (CM en la Fig.4.1) no mostró ningún pico de difracción del platino cercano a la posición correspondiente al plano Au(111).

En el catalizador bimetalico preparado por el método de coimpregnación (CI) se detectó una menor cantidad de Au (0.17% en peso), sin embargo, el tamaño de cristal fue de 16 nm, lo que indica la sinterización de los cristales de Au. Los cálculos efectuados por el método de Rietveld indican que, con este método de preparación, se consigue un tamaño promedio más grande.

4.2.2 Morfología, textura y composición elemental de los materiales catalíticos.

4.2.2.1 Imágenes de Campo Claro.

En la Fig.4.2 se encuentran algunas imágenes de campo claro típicas del catalizador monometálico Pt/C (CM). En ellas se observa la distribución de las partículas metálicas de platino sobre el grafito. La morfología de los cristales de Pt consiste en hexágonos regulares, otros alargados, en rombos, etc. Los cristales alargados y regulares corresponden a dos orientaciones cristalográficas con estructura FCC, con ejes de zona [111] y [110] paralelos al haz electrónico respectivamente. Se observan varios patrones de Moiré, provenientes de la superposición entre las hojas de grafito y las partículas de platino, formando sistemas de cristal doble.

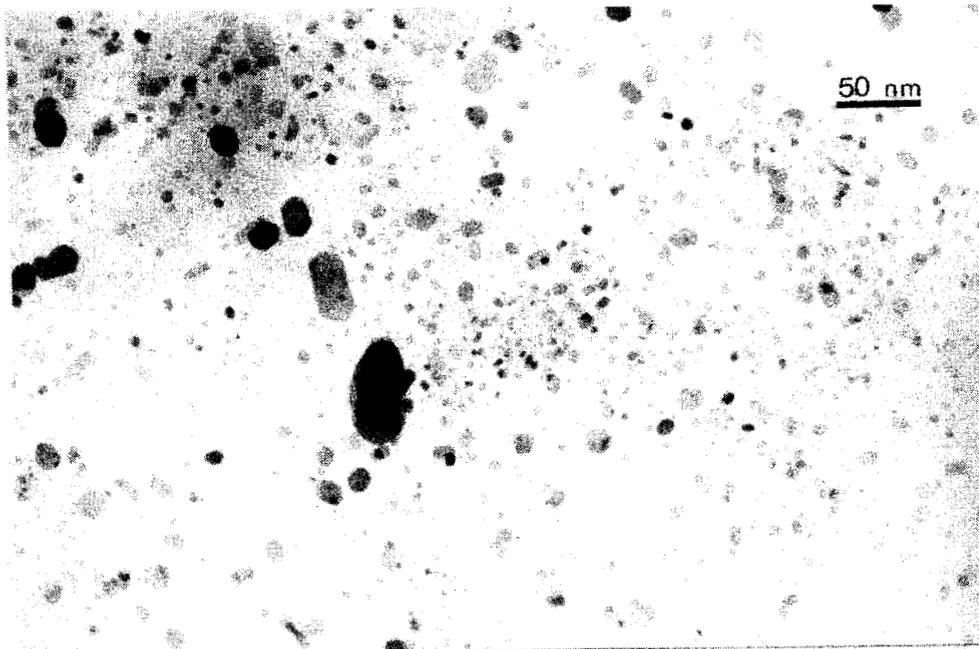
Por otro lado, las Figs.4.3 a 4.6 muestran una serie de imágenes de campo claro, típicas de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C preparados por los métodos de óxido-reducción directa (RD) y recarga (RE), de acuerdo con la Tabla 4.1. No se observa una diferencia sustancial entre las imágenes de campo claro, sin embargo se presentan imágenes típicas con el fin de mostrar las diferentes regiones analizadas; con algunas excepciones, generalmente se observó que la partículas se encuentran distribuidas homogéneamente sobre el soporte. Tampoco se observó una diferencia de morfología, al comparar con el catalizador monometálico CM.

De manera particular, la muestra RE-BR, Fig.4.6b indica un crecimiento preferencial de las partículas metálicas alrededor de los bordes del grafito, lo cual fue observado, tanto en catalizadores monometálicos como bimetalicos. Por otro lado, la partícula señalada con flechas en el centro de la micrografía (Fig. 4.6b), muestran una aparente variación de su densidad (por contraste de amplitud) que puede conducir a información falsa en los sistemas bimetalicos. Por fortuna, este hecho puede confirmarse por medio del análisis químico EDS, a nivel del tamaño de la partícula.

De las imágenes de campo claro mostradas en las Fig.4.2 a 4.6, se obtuvo la distribución de tamaños de las partículas metálicas (Fig.4.7)

La Fig.4.7a muestra el histograma correspondiente a la distribución de tamaños de partícula del catalizador monometálico CM, mientras que las Figs.4.7b a 4.7e contienen los histogramas para la serie de catalizadores bimetálicos Pt-Au/C. Como se observa, existe una tendencia hacia la coalescencia de las partículas metálicas, en la distribución del tamaño de partícula para las muestras tratadas a 300°C bajo hidrógeno, mientras que los sólidos no tratados mostraron un comportamiento similar al catalizador monometálico. Se calculó el diámetro promedio de las partículas metálicas mediante la ecuación estadística de superficie (D_s) y los resultados se reportan en la Tabla 4.2. Las mediciones realizadas por MET, se llevaron a cabo en microregiones de 1 μm de diámetro en promedio, por lo que los tamaños de partícula medidos no corresponden exactamente a los diámetros determinados por difracción de rayos X. Los resultados de DRX, corresponden al “promedio” de una gran cantidad de partículas. En cambio la microscopía electrónica de transmisión permite observar la morfología de las partículas de platino y de oro. Es importante mencionar que la difracción de rayos X nos da información de las entidades monocristalinas, mientras que por microscopía electrónica de transmisión se observan partículas metálicas que pueden estar formados por varios monocristales.

a



b

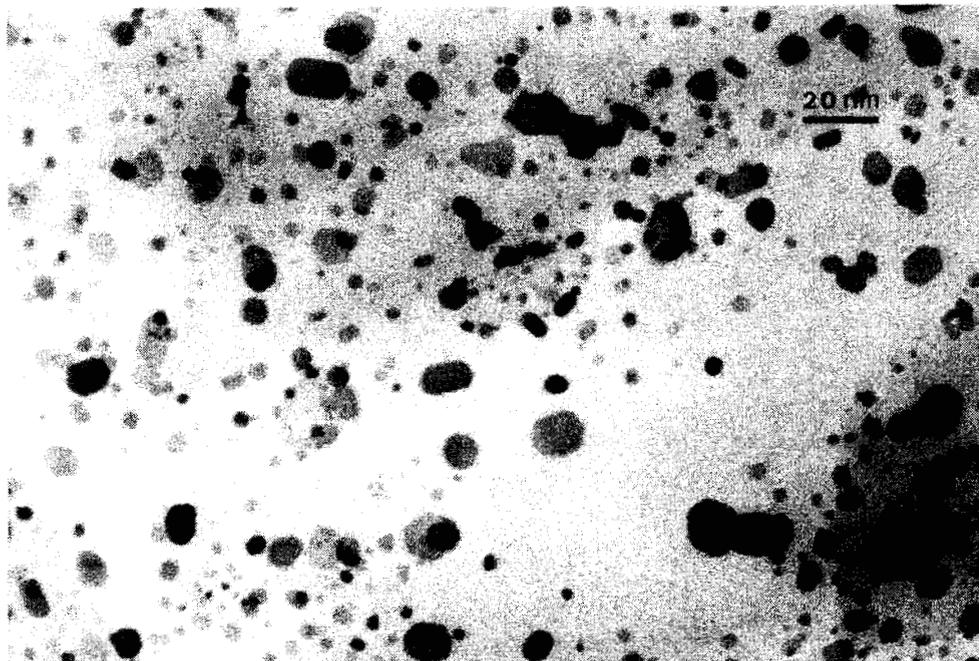
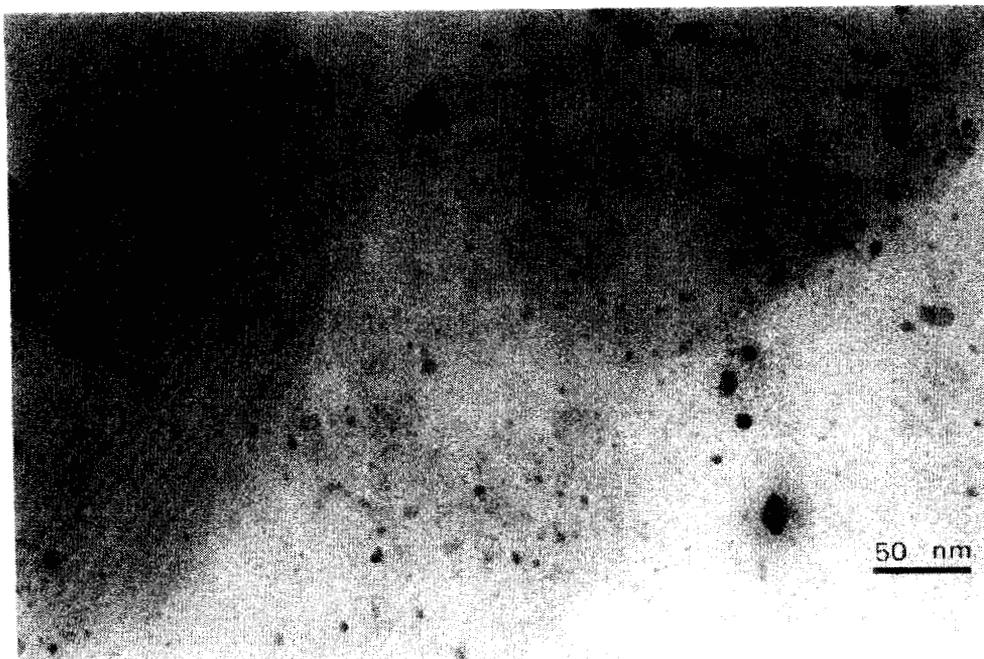


Fig.4.2 Imágenes de campo claro del catalizador monometálico Pt/grafito (CM).
Se observan cristales de platino con diferente orientación cristalográfica.

a



b

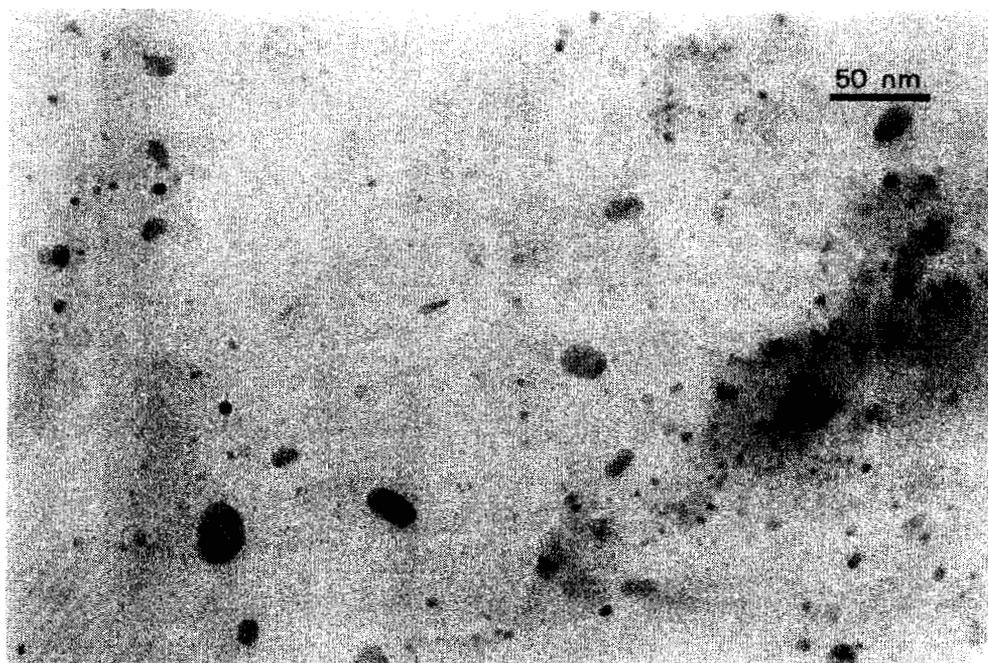
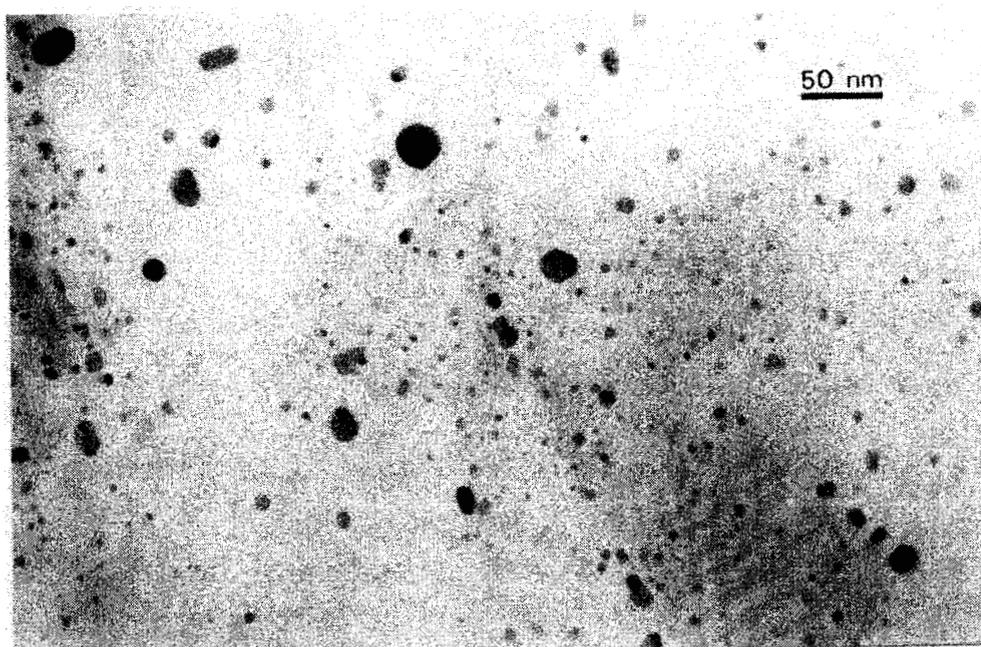


Fig. 4.3 Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/grafito (RD-A)

a

226000



b

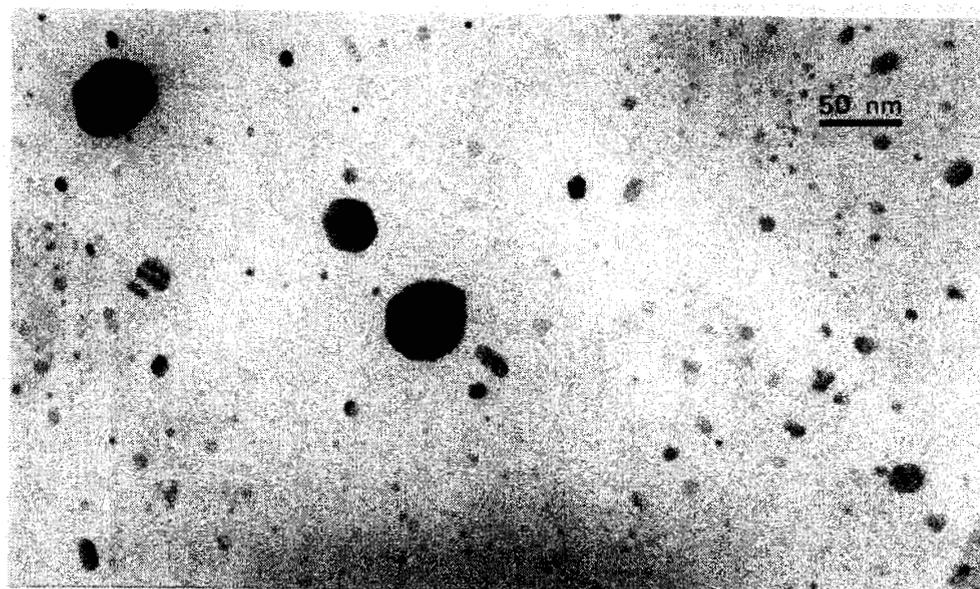
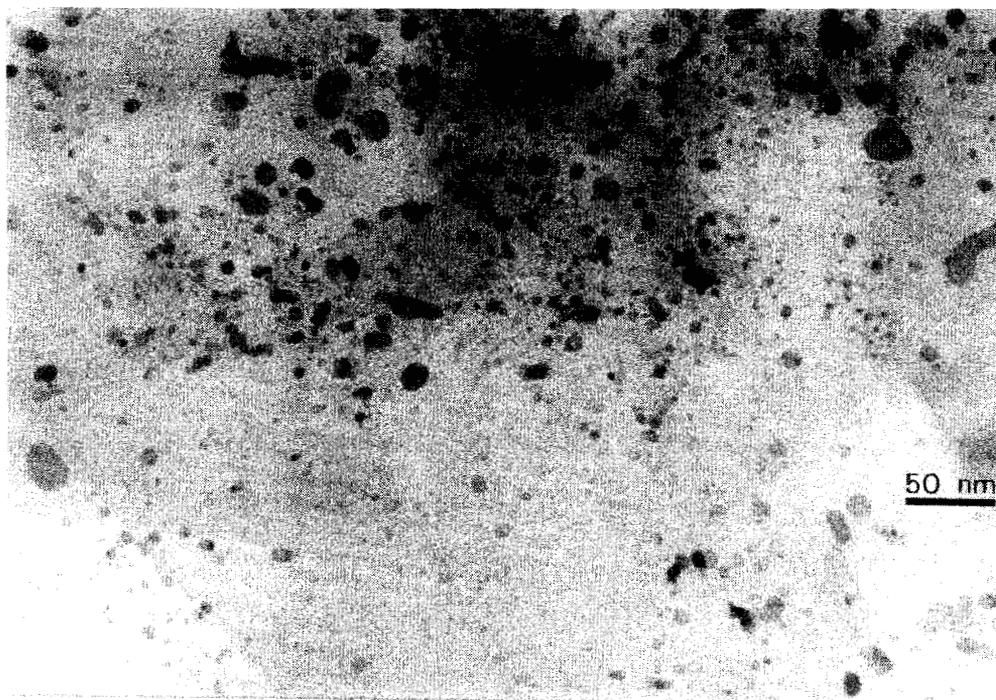


Fig.4.4 Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/C (RD-AR)

a



b

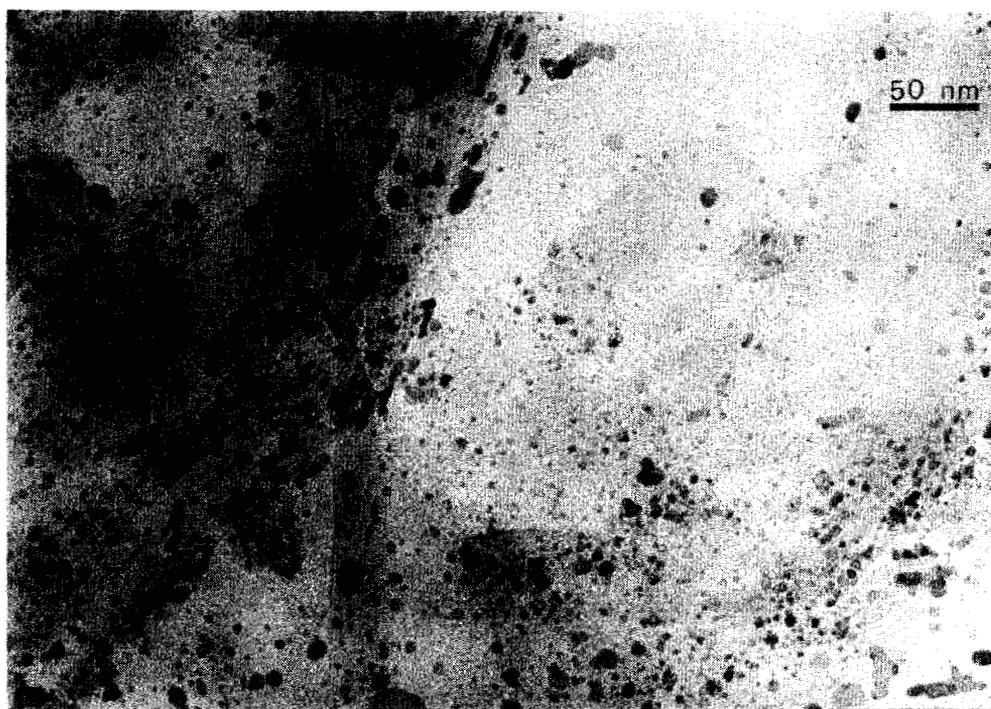
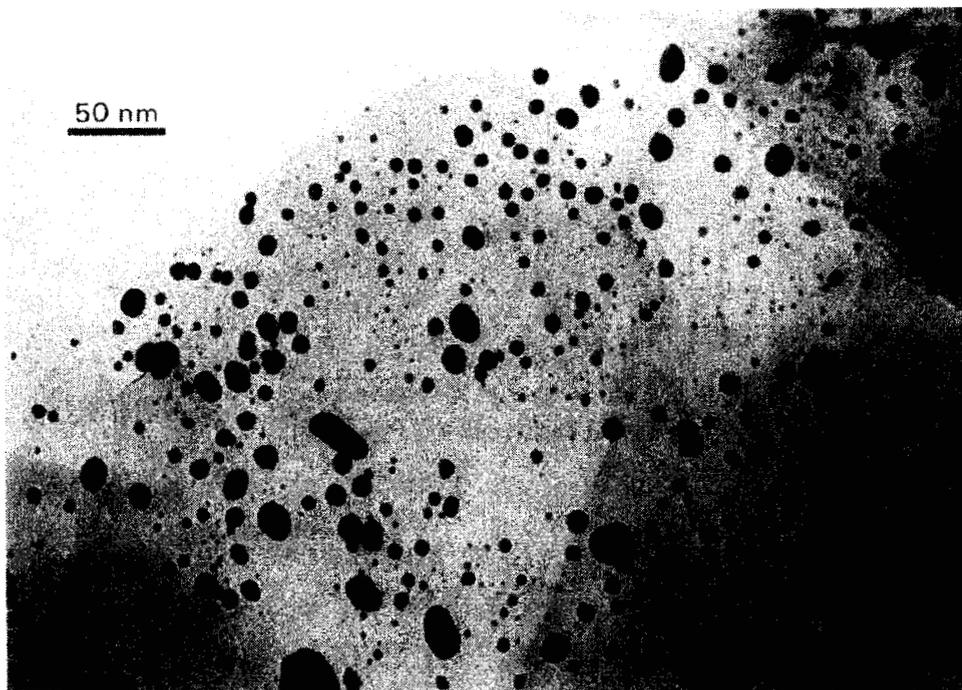


Fig. 4.5 Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/C (RE-B).

a



b

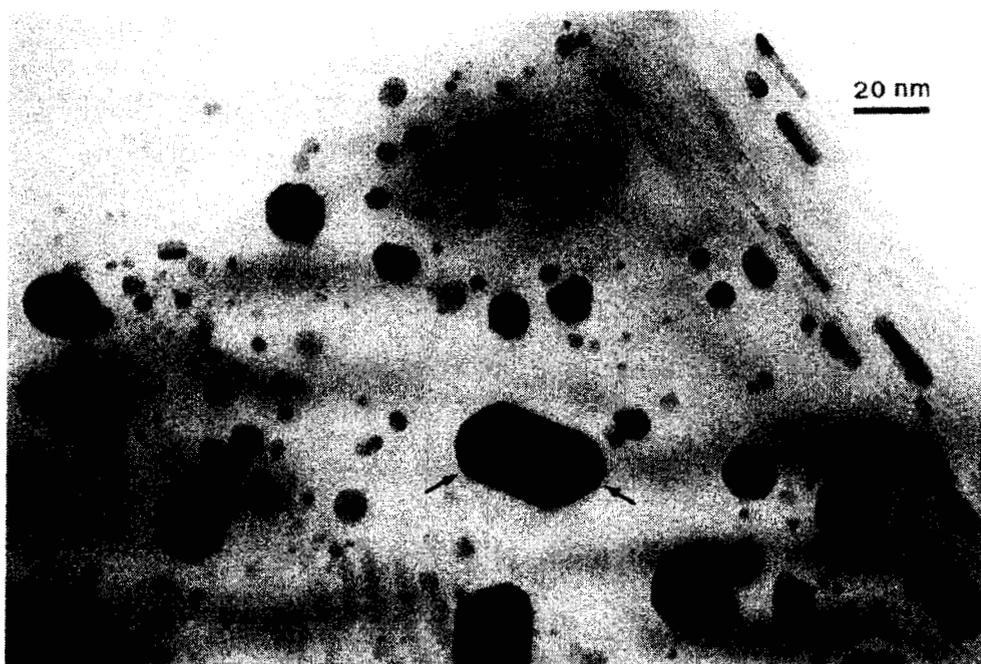


Fig. 4.6 Imágenes de campo claro del catalizador bimetálico Pt-Au/grafito RE-BR.
En la Fig.4.6b se observa un crecimiento preferencial en los bordes del grafito,
por lo que los cristales de Pt son alargados.

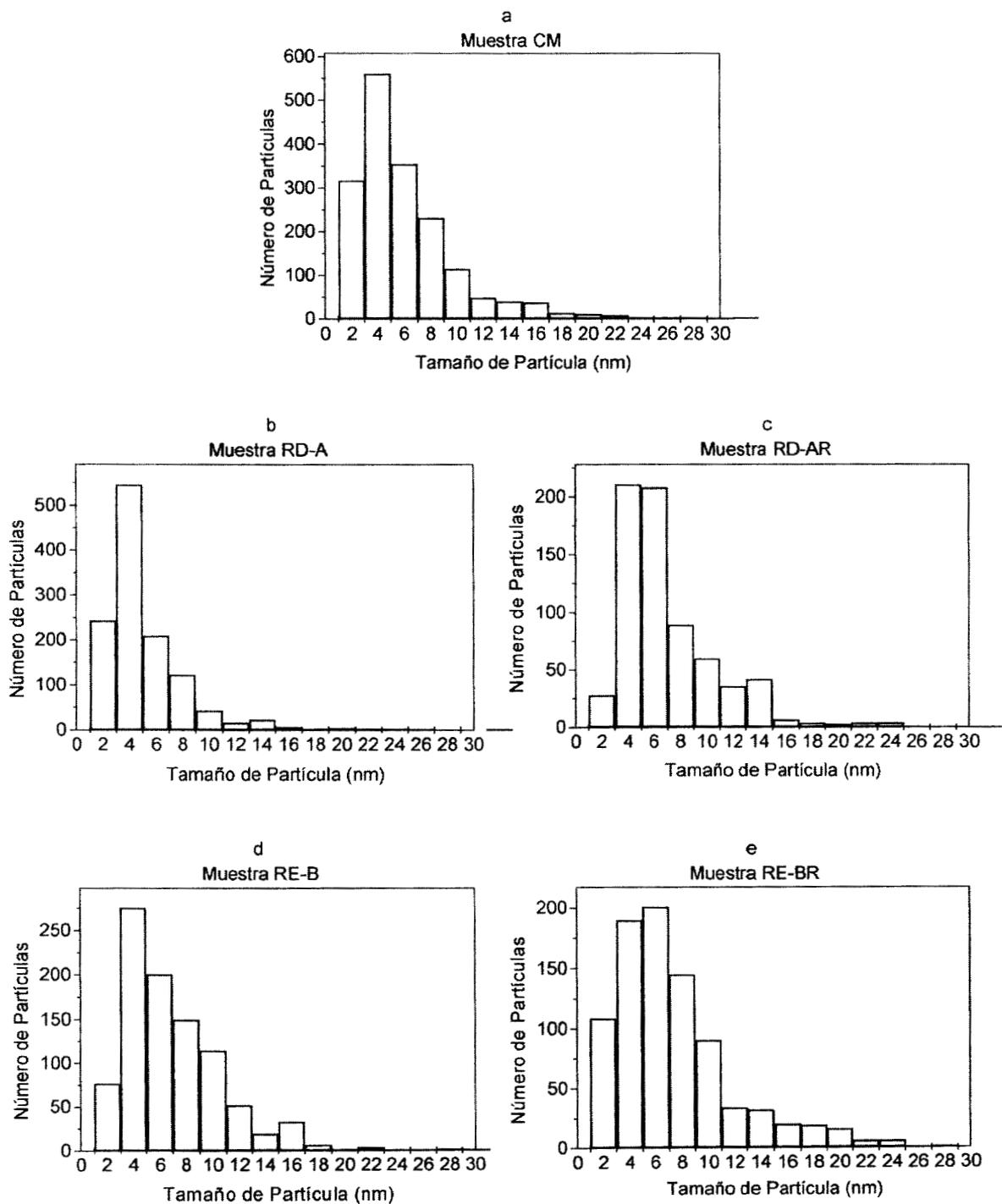


Fig.4.7 Distribución de tamaño de partícula obtenida por MET del catalizador monometálico Pt/C (CM) y de los catalizadores bimetálicos Pt-Au/C (RD-A, RD-AR, RE-B y RE-BR)

Tabla 4.2 Determinación del tamaño de partícula promedio por MET y de cristal por DRX.

Catalizador	MET	Pt (nm)	DRX
	D _s (nm)		Au (nm)
MC	11	8	-
DR-A	8	10	7
DR-AR	10	11	16
RE-B	9	10	6
RE-BR	10	12	5
CI		30	16

4.2.2.2 Análisis químico elemental EDS de los materiales catalíticos.

Los análisis composicionales por EDS se muestran en las Figs. 4.8 al 4.11. En dichas figuras se presentan los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas por el método redox. Se observa que los catalizadores RD-A y RE-B muestran un mayor contenido de Pt que de Au. Sin embargo, los mismos catalizadores analizados después del tratamiento de reducción en hidrógeno a 300°C, RD-AR y RE-BR, mostraron un incremento sustancial en el contenido de Au. Esto se observa claramente en el análisis del catalizador RE-BR (Fig.4.11), el cual está constituido de dos tipos de partículas, la primera consistiendo de partículas metálicas redondas y pequeñas, con un diámetro entre 5 y 7 nm, y un contenido principalmente de Au (Fig.4.11, región de "Partículas pequeñas"). El segundo tipo de partículas son de tamaño medio (> 10 nm), presentando formas hexagonales elongadas, constituidas principalmente por Pt.

La principal diferencia composicional entre los sólidos no reducidos (RD-A y RE-B) y los reducidos (RD-AR y RE-BR), es un contenido mayor de Au en las últimas muestras. Aparentemente, la etapa final de reducción, provoca una modificación importante del contenido metálico de las partículas, el cual está relacionado a la alta movilidad de las especies de Au y a su menor punto de fusión ($T_{mp} = 1064^{\circ}\text{C}$) con respecto al Pt ($T_{mp} = 1772^{\circ}\text{C}$).

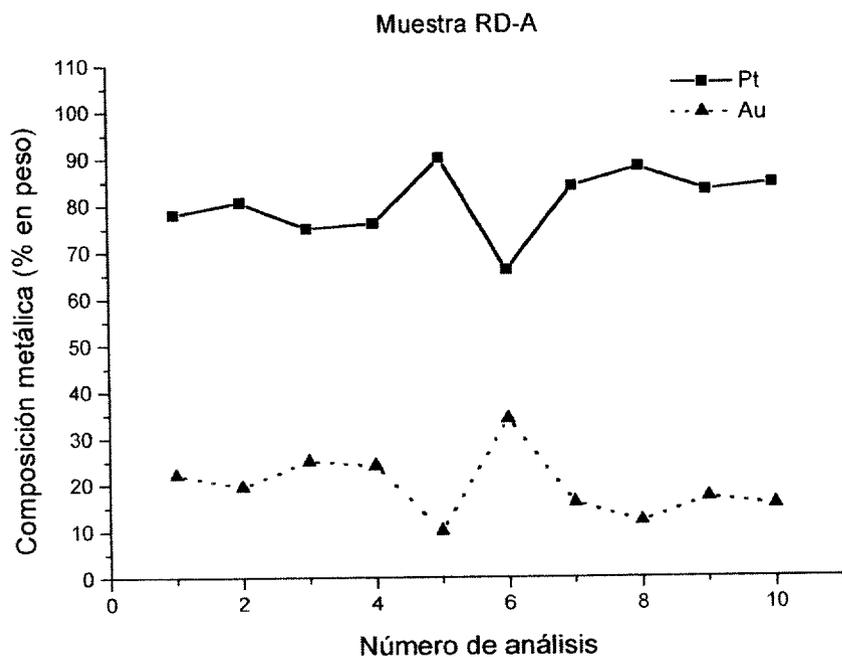


Fig.4.8 Análisis EDS del catalizador RD-A

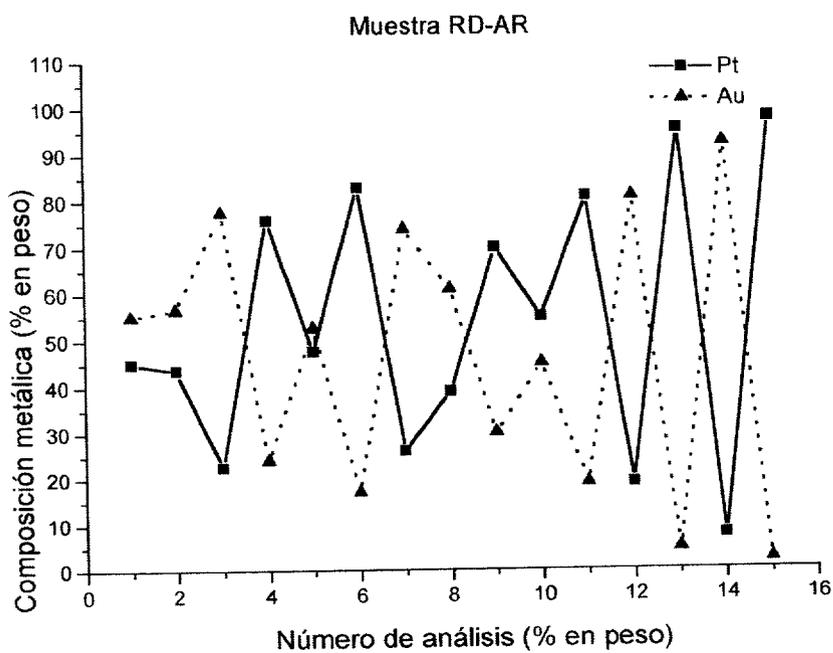


Fig.4.9 Análisis EDS del catalizador RD-AR

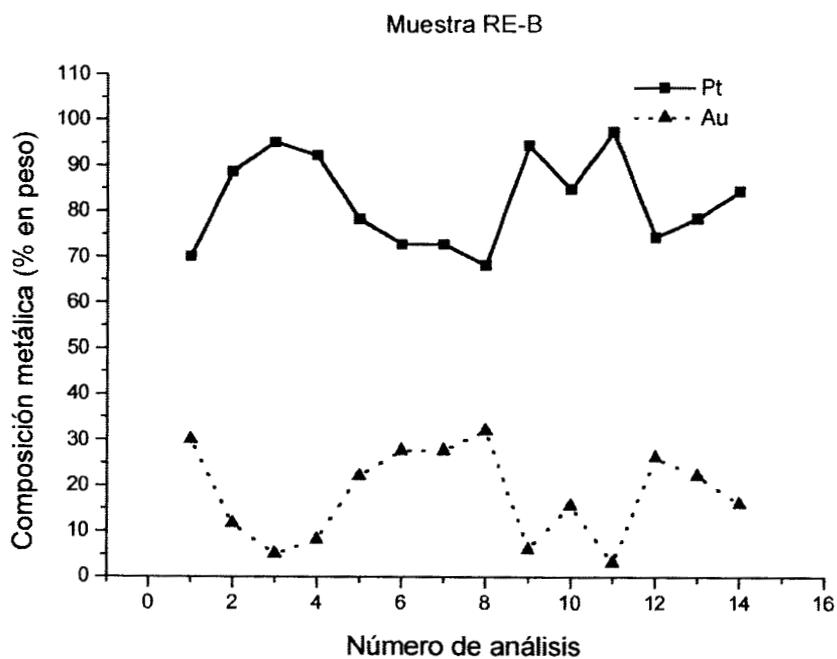


Fig.4.10 Análisis EDS del catalizador RE-B.

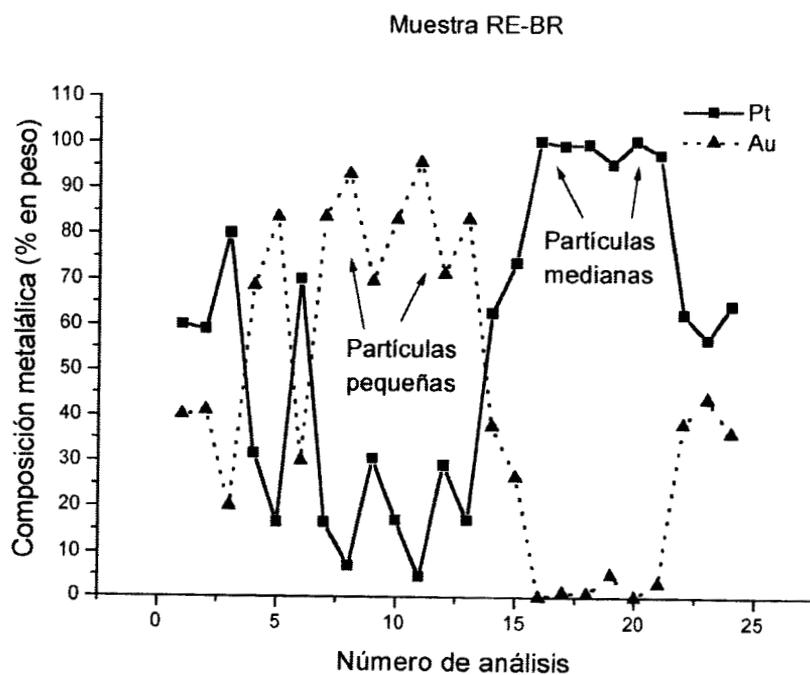


Fig.4.11 Análisis EDS del catalizador RE-BR.

Los análisis indican que cierta proporción de las partículas metálicas analizadas corresponden únicamente al Pt (alrededor del 15%), mientras que hay una menor proporción de partículas conteniendo solamente Au (alrededor de 5%). Esto indica que no toda la fase de oro está en contacto con la fase de platino, probablemente debido a la hidrofobicidad del soporte de grafito, lo que influye en la difusión de las especies en la solución acuosa. La mayor movilidad de las especies de Au podría promover la formación de partículas aisladas durante la reducción térmica, especialmente en el sólido RD-AR.

En la Tabla 4.3 se comparan los valores composicionales obtenidos por absorción atómica (AAS) y EDS. Los resultados obtenidos por AAS son análisis globales (volumen) y son similares unos con otros, no importando el tratamiento de reducción. Sin embargo, los resultados obtenidos por EDS son diferentes. Por ejemplo, el contenido de Au en los sólidos RD-AR (46.1%) y RE-BR (43.8%), fue aproximadamente más del doble, con respecto a las muestras RD-A (19.5%) y RE-B (18%), respectivamente. Esto es más evidente en la comparación de la relación Au/Pt para la muestra RD-A, que mostró una relación de 0.24, mientras que por el método de AAS se obtuvo 0.12, es decir, por EDS se detectó el doble respecto al resultado obtenido por AAS. Lo mismo se observa con la muestra RE-B. En cambio, los resultados de RD-AR y RE-BR muestran que sus cocientes Au/Pt, determinados por EDS, se incrementan alrededor de 8 veces con respecto a las razones obtenidas por AAS. Estos valores son extremadamente altos y pueden explicarse en términos de las características del análisis EDS.

Tabla 4.3 Análisis químico composicional del Au y Pt por medio de los métodos de AAS y EDS (% en peso)

Catalizador	AAS		EDS*		AAS	EDS
	Contenido Metálico		Contenido Metálico		Au/Pt	Au/Pt
	Au(%)	Pt(%)	Au(%)	Pt(%)		
RD-A	0.46	3.72	19.5	80.5	0.12	0.24
RD-AR	0.32	3.54	46.1	53.9	0.09	0.85
RE-B	0.42	3.61	18.0	82.0	0.12	0.22
RE-BR	0.33	3.47	43.8	56.2	0.09	0.78

*No se incluyó el carbón.

Finalmente, los análisis EDS de la muestra preparada por el método de coimpregnación (CI), no detectaron la presencia de los dos metales en una misma partícula.

4.2.3 Imágenes de alta resolución.

Las muestras RD-A y RE-BR fueron analizadas por microscopía electrónica de alta resolución. Las imágenes de alta resolución de la muestra RD-A mostraron que la mayoría de las partículas están constituidas de platino. Para lograr una caracterización cristalográfica completa se realizó la transformada rápida de Fourier (TRF) a las imágenes de alta resolución y el programa CaRIne permitió la simulación de patrones de difracción electrónica. La Fig.4.12 corresponde a una región con varias partículas metálicas de “platino-oro” verificado mediante el análisis por EDS; las medidas directas de la distancia entre planos cristalinos de las partículas metálicas y la aplicación de la transformada rápida de Fourier indican que las partículas corresponden al platino. En la Fig.4.13 se muestra con detalle el análisis de una partícula metálica, la medición de la distancia entre planos cristalinos indica la presencia de platino metálico, mientras que EDS indica también la presencia de oro. La Fig.4.13a es la ampliación de la partícula etiquetada con la letra H de la Figura anterior, correspondiendo a la imagen de alta resolución de la coalescencia de dos partículas de platino en la misma orientación cristalina. La Fig.4.13b muestra la transformada rápida de Fourier (TRF) obtenida a partir de la digitalización de la imagen de las “dos partículas” mostradas en la Fig.4.13a, el eje de zona correspondiente es $[0,-1,1]$. La Fig.4.13c, es la TRF simulada, obtenida a partir de las posiciones atómicas y el grupo espacial del platino, utilizando el programa CaRIne. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos experimentalmente (Fig.4.13b).

A pesar de que los análisis por EDS indicaron que la partícula contiene ambos metales, Pt y Au, las imágenes analizadas de alta resolución no muestran ninguna influencia de este último metal. El contenido de oro relativamente pequeño no es suficiente para la formación de cristales de gran tamaño y las condiciones térmicas no son demasiado severas para modificar los parámetros de red del platino, por ejemplo por intercalación de átomos de Au entre los planos cristalinos del Pt, formando soluciones sólidas.

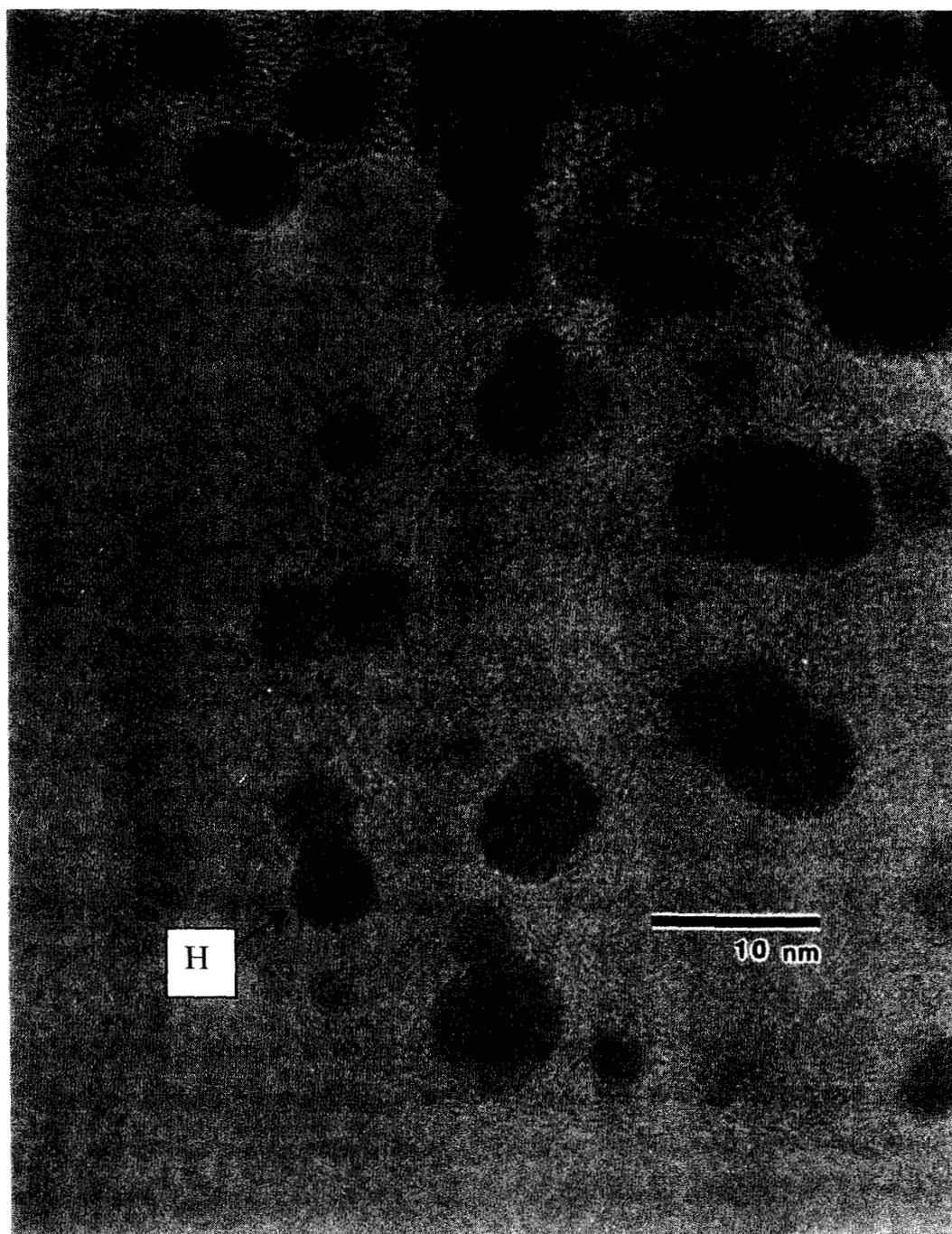


Fig. 4.12 Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A.

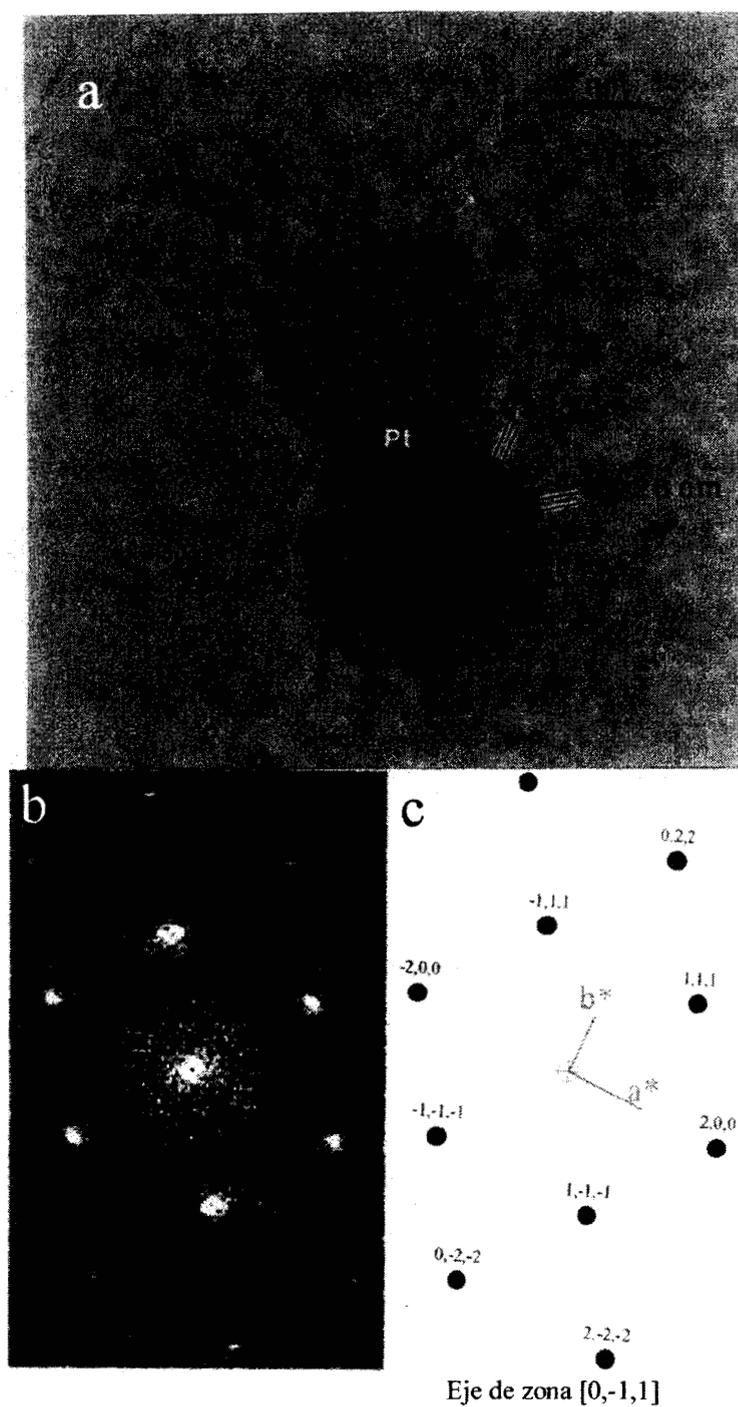


Fig.4.13 a) Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A, b) TRF de la imagen de alta resolución, eje de zona $[0,-1,1]$, c) TRF simulada para el Pt. El eje de zona concuerda con el experimental.

Entonces, los planos paralelos al haz electrónico tienen la distancia interplanar indicada en la Fig.4.13. La Fig.4.14a corresponde a otra zona de la muestra RD-A, donde se encontró un cristal de Au y varios cristales de Pt, observándose las formas alotrópicas del carbón en forma de agregados concéntricos, etiquetados con la letra C. La Fig.4.14b corresponde a una ampliación de la partícula de oro a partir de la figura anterior, observándose agregados de carbón.

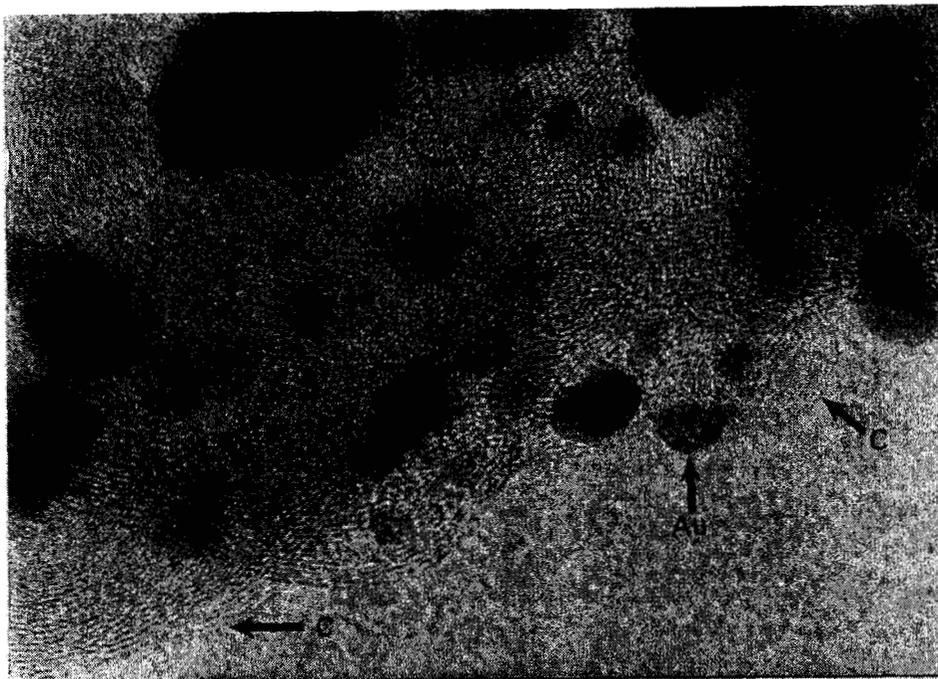
Las imágenes de alta resolución de la muestra RE-BR mostraron evidencia sobre una mayor interacción entre los dos metales, como se muestra en la Fig.4.15, donde dos partículas interaccionan una con otra; la primera conteniendo sólo Pt ($d = 0.222$ nm, en la parte izquierda) y la otra conteniendo solamente Au ($d = 0.235$ nm, en la parte derecha), la frontera de grano se indica con flechas. Esta muestra se redujo a 300°C en hidrógeno durante 1 hr. después del depósito del segundo metal (Au), por lo que la interacción entre los dos metales es más fuerte con respecto a la muestra que no recibió el tratamiento de reducción. Sin embargo, en ninguno de los dos casos existe la evidencia de la formación de soluciones sólidas de platino-oro, y los parámetros de red del Au y del Pt permanecen invariables. La caracterización de las soluciones sólidas no puede llevarse a cabo, especialmente cuando se comparan las distancias interplanares entre Pt y Au_3Pt , como se muestra en la Tabla 4.4, ya que las diferencias pueden caer dentro del error experimental.

La Fig.4.16a corresponde a otra zona de la muestra RE-BR, en donde se observa una partícula metálica de platino. Los planos cristalinos del borde de la “hoja de grafito”, se señalan con flechas. La Fig.4.16b corresponde a otra zona típica del material, donde puede observarse una partícula alargada, identificada como platino.

Tabla 4.4 Distancias interplanares (d) para el Au, Pt y Au_3Pt (Tomados de la base de datos JCPDS)

(hkl)	Au d(nm)	Pt d(nm)	Au_3Pt d(nm)
111	0.235	0.226	0.225
200	0.204	0.196	0.196
220	0.144	0.138	0.139

a



b

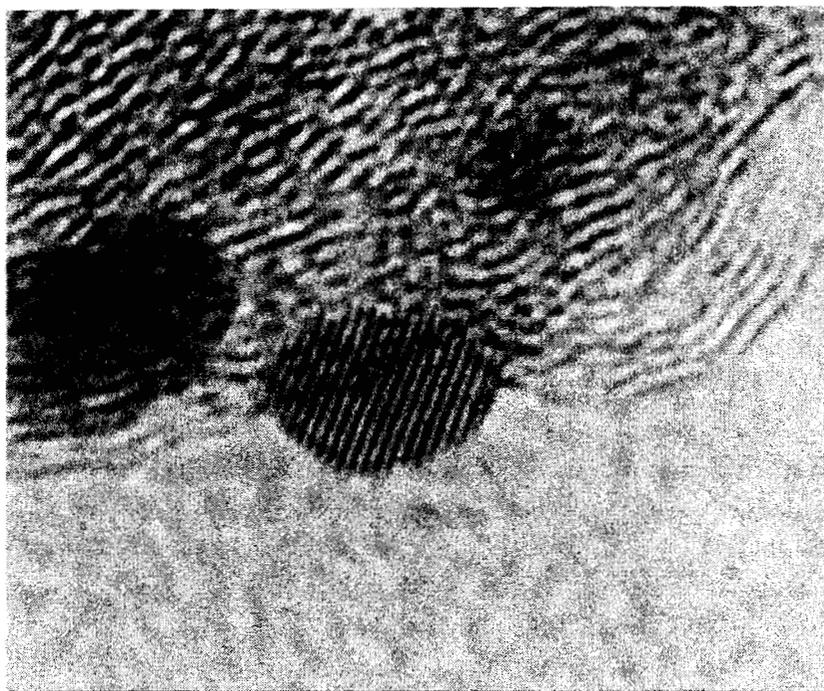


Fig.4.14 Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A. a) Además de la partícula de Au se observan agregados concéntricos de grafito, los cuales están señalados con C ($1\text{ cm}=4.3\text{ nm}$).
b) Corresponde a una ampliación de región de la partícula de Au ($1\text{ cm}=1.61\text{ nm}$).

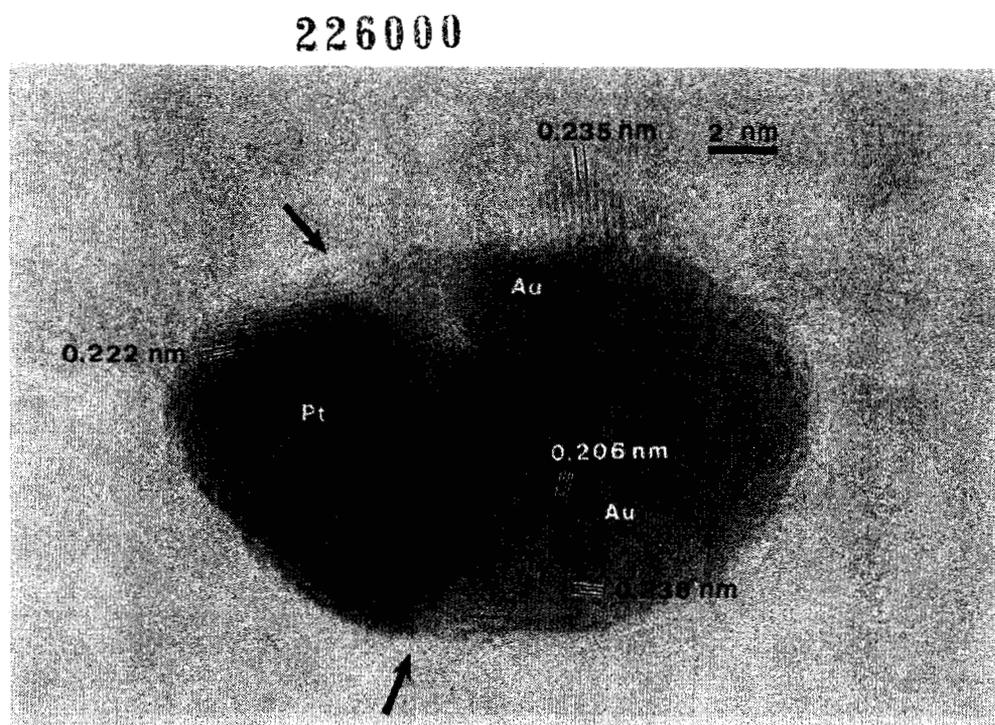
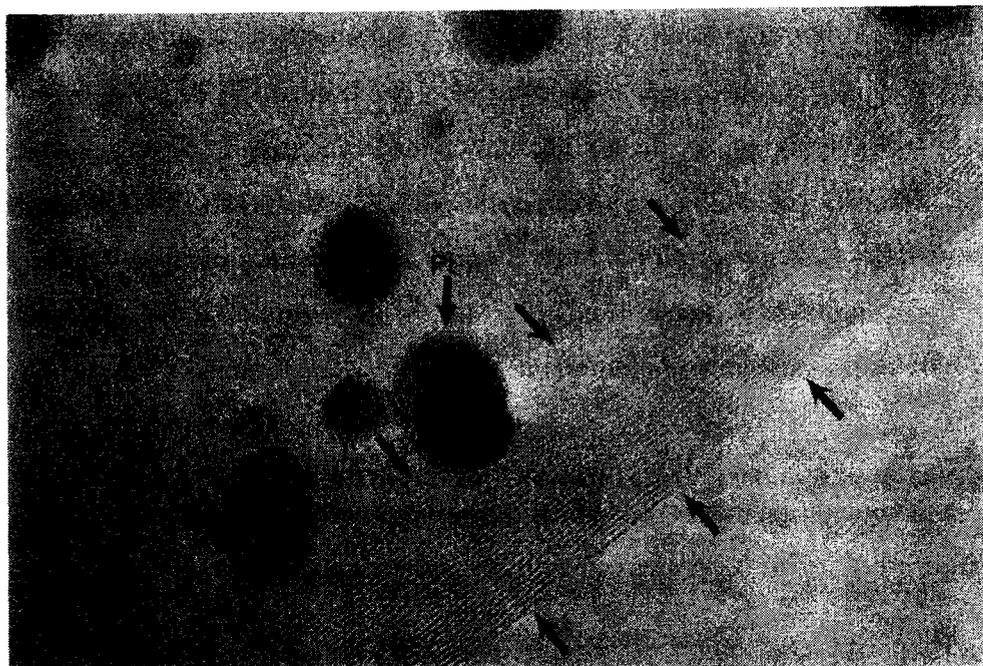


Fig.4.15 Imagen de alta resolución del catalizador RE-BR. Se observa una partícula bimetalica Pt-Au. Las flechas indican la frontera entre un elemento y otro.

a



b

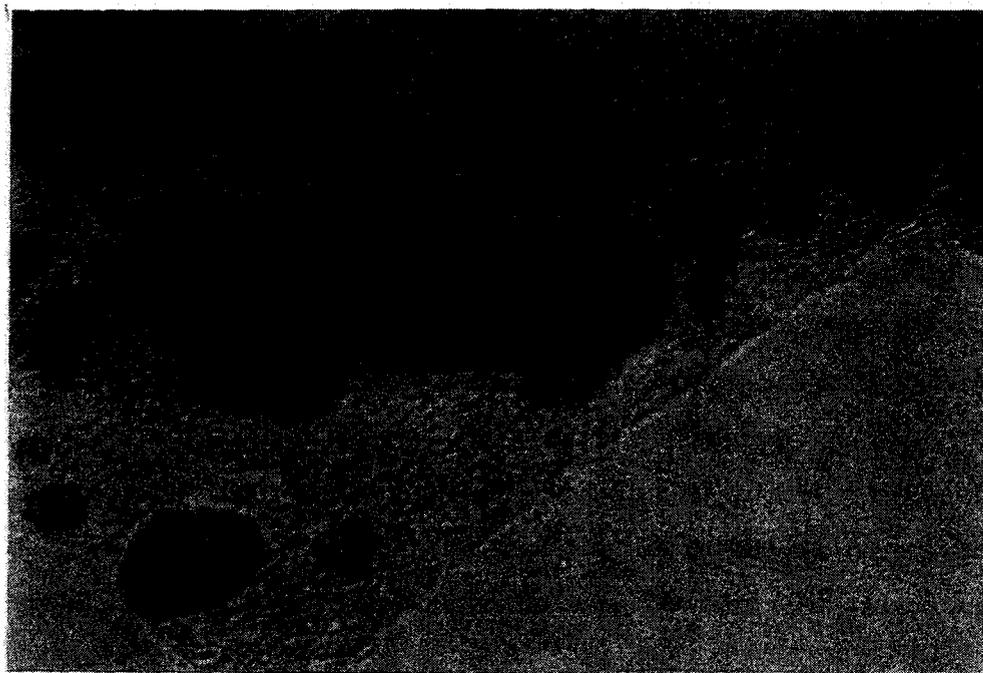


Fig.4.16 Imágenes de alta resolución del catalizador RE-BR. En la imagen a) una partícula de Pt se encuentra en el borde de un cristal del grafito. Las flechas muestran el borde laminar del cristal de grafito. En la imagen b) se observa un cristal de Pt. (1 cm=4.3 nm)

4.2.4 Medida de la accesibilidad del metal por voltametría cíclica y quimisorción.

La accesibilidad del platino se llevó a cabo por medio de las técnicas de voltametría cíclica y quimisorción de hidrógeno por el método de pulsos. Los resultados obtenidos por estas técnicas se reportan en la Tabla 4.5, se observa que la diferencia en la accesibilidad determinada por ambas técnicas es constante, esto es, la accesibilidad obtenida por el método de pulsos siempre es menor que aquella obtenida por medio de voltametría cíclica. Esto puede deberse, entre otras cosas, a que en el método de quimisorción de pulsos es necesario reducir en H₂ a 400°C 1 hora, mientras que por la técnica de voltametría cíclica no es sometido a dicho tratamiento de reducción, sino que se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Tabla 4.5 Accesibilidad (%) del platino en los catalizadores Pt-Au/grafito obtenida por voltametría cíclica y quimisorción de hidrógeno.

Catalizador	Accesibilidad (%)	Accesibilidad (%)
	Voltametría cíclica	Quimisorción
CM	13 %	9.65 %
RD-A	10 %	7 %
RD-AR	7.5 %	4.3 %
RE-B	11 %	8 %
RE-BR	9.5 %	7 %

4.2.5 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenólisis de Metilciclopentano.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de las velocidades específicas, los valores de TOF y la selectividad de los catalizadores mono y bimetalicos. De acuerdo con la distribución estadística (no selectiva), favorecida por las partículas pequeñas, la relación entre el 2MP y el n-C6 debe ser igual a la unidad (2MP : 3MP : n-C6, 2:1:2 ó 40:20:40), de esta forma, cuanto mayor sea la relación 2MP/n-C6, mayor es el número de partículas grandes (18).

La Fig.4.17 muestra el grado de conversión con respecto al tiempo, para los catalizadores mono y bimetalicos.

Finalmente, en la Fig.4.18 se encuentran los resultados de la selectividad de esta serie de catalizadores, donde se puede apreciar que, a excepción de la muestra RD-A, no hay cambios importantes entre los catalizadores bimetalicos.

Tabla 4.6 Hidrogenólisis de MCP en los catalizadores mono y bimetalicos.

Catalizador	Accesibilidad (%)	$V_0 \cdot 10^6$ (mol/s·g)	TOF (molec/sitio·seg)	% Se 2MP	%Se 3MP	%Se n-C6	2MP/n-C6
CM	9.6	4.97	0.278	59.16	25.94	14.89	3.97
RD-A	7	1.66	0.124	57.00	24.20	18.80	3.03
RD-AR	4.3	2.37	0.303	61.93	24.10	13.97	4.43
RE-B	8	3.39	0.229	60.00	25.15	14.85	4.04
RE-BR	7	2.66	0.214	60.28	25.22	14.50	4.16

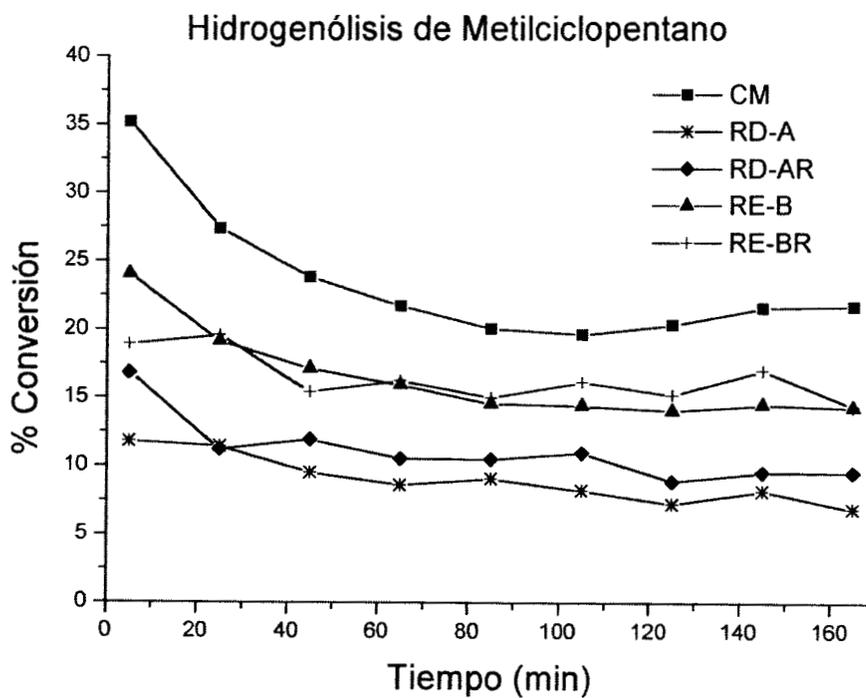


Fig.4.17 Conversión de hidrogenólisis de Metilciclopentano en función del tiempo.

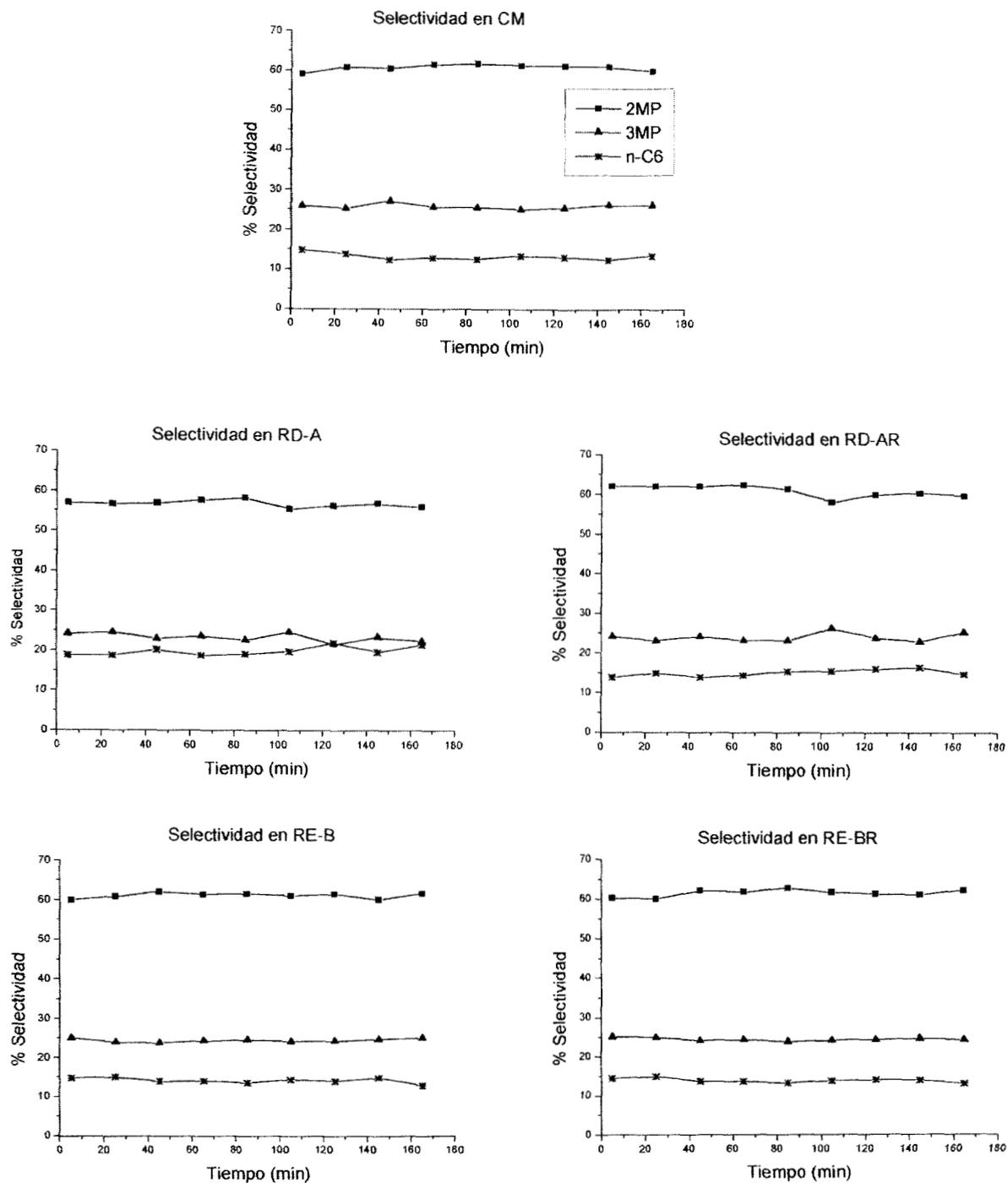


Fig.4.18 Selectividad a 2-metilciclopentano (2MP), 3metilciclopentano (3MP) y n-hexano (n-c6) en la Hidrogenólisis del Metilciclopentano de los catalizadores mono y bimetalicos.

4.3 DISCUSION.

4.3.1 Preparación del catalizador Pt-Au/C por el método de óxido-reducción directa (RD).

La reacción de óxido-reducción directa consiste (1-15) en una reducción de la forma oxidada del oro introducido en solución, dependiendo de la oxidación de una cantidad estequiométrica del platino.

Se observó que cuando se depositó oro sobre el grafito (es decir utilizando el soporte sin platino) en condiciones similares a las preparaciones de los catalizadores bimetalicos preparados por reducción directa (RD), el depósito de oro fue muy pobre, prácticamente nulo (menos del 1%, tomando como 100% el total de Au en la solución introducida). Sin embargo, cuando esto se realizó utilizando el catalizador monometalico Pt/grafito, el depósito del oro se llevó a cabo generalmente en su totalidad (>98%).

Por otro lado, existen diversos problemas en la preparación de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/grafito utilizando los métodos descritos anteriormente. Uno de ellos es que el agua no moja completamente el grafito. Esto se debe principalmente a la polaridad del agua y a la estructura laminar del grafito, lo que conduce a que la interacción entre ellos tenga que ver con las propiedades eléctricas a nivel molecular.

Esto provocó por lo tanto, que la interacción platino-oro no se llevara a cabo de manera homogénea en todo el catalizador, como se vio en los resultados de caracterización presentados .

4.3.2 Preparación del catalizador Pt-Au/C por el método de recarga (RE)

El método de recarga, de acuerdo con las condiciones estequiométricas de la ecuación 1 del Capítulo 3, permite a priori depositar al máximo una cantidad de oro correspondiente a una monocapa de hidrógeno sobre el platino (1-15). Sin embargo, el contenido de oro (0.30 %) es superior al valor de la monocapa (0.15 %).

Una explicación sería que una vez que el método de recarga se ha llevado a cabo, la reacción de óxido-reducción directa toma su lugar. En efecto, en catalizadores Pt-Au/SiO₂, Barbier et al. realizaron un estudio cinético para definir las velocidades de reacción (10). La velocidad de reacción de recarga es 100 veces más rápida que la reacción de óxido-reducción directa, de este modo el depósito del segundo metal en exceso puede llevarse a cabo por óxido-reducción directa una vez que la reacción por recarga se ha terminado.

De la misma manera que para las preparaciones llevadas a cabo por el método de óxido-reducción directa, el depósito del oro se llevó a cabo generalmente en su totalidad (>98%, en las condiciones mencionadas anteriormente).

Se presenta el mismo problema en el depósito del segundo metal, es decir, el agua “no moja” correctamente el grafito y por lo tanto el depósito no es homogéneo. Como se mencionó con anterioridad, esto se debe a las propiedades eléctricas tanto del agua como del grafito. El agua es un solvente de alta polaridad, entonces, cuando se hace uso de otros solventes de menor polaridad (polaridad intermedia) el depósito del segundo metal puede controlarse mejor, esto se verá en el siguiente capítulo.

4.3.3 Caracterización de catalizadores bimetalicos Pt-Au/C.

Se llevó a cabo el análisis composicional y estructural de partículas metálicas pequeñas de Pt y de Pt-Au, de una serie de muestras preparadas por los métodos de reacción de óxido-reducción de superficies, usando los métodos de reducción directa (RD) y de recarga (RE). La difracción de rayos X mostró claramente la presencia de los planos cristalográficos principales del Pt, esto es (111), (200) y (220), que indican la formación de partículas de platino altamente cristalinas. Por otro lado, un pico de difracción pequeño correspondiente al plano Au(111) apareció principalmente en los patrones de difracción de rayos X de los sólidos reducidos, esto es RD-AR y RE-BR, dando una evidencia importante de la movilidad de las especies de Au metálico sobre la superficie del grafito. Los cristales de Au⁰ son lo suficientemente grandes para poder contribuir en el patrón de difracción de rayos X.

Los estudios de caracterización de los sólidos no reducidos, esto es RD-A y RE-B, mostraron una interacción pobre entre los dos metales. La DRX de éstas muestras mostraron un pico pequeño alrededor de 38.2° (2 θ), el cual corresponde a la posición del plano Au(111), cercana a la posición del plano Pt(111) el cual aparece en 39.8°. Sin embargo, el pico pequeño del Au no se encuentra tan bien definido como el correspondiente a del sólido RD-AR. Entonces, basándose en los resultados de DRX, parece ser que el número y tamaño de los cristales de Au en los sólidos no reducidos, es menor con respecto a el sólido reducido RD-AR. Este resultado es compatible con las determinaciones realizadas por EDS, que excluyó en la mayoría de las veces la presencia de partículas monometálicas aisladas, y mostró generalmente la presencia de partículas con ambos metales, como se indicó en las Figs.4.9 y 4.11. Además, los estudios de HREM en el

sólido no reducido RD-A, no mostró una interacción particular entre ambos metales, esto es, no hay una distorsión de la red, ni aparecen crecimientos sobre las partículas de platino, contrariamente a lo observado por EDS. En lugar de ello, en la Fig.4.13a se observan las redes atómicas del sólido RD-A y las mediciones nos indican que corresponden a los planos $d_{(111)} = 0.226$ nm y $d_{(200)} = 0.196$ nm de la fase del platino metálico (JCPDS 4-0802). Como se observa en esta imagen típica, no hay redes adicionales superpuestas en la red de Pt original, indicando que los átomos de Au no forman estructuras periódicas en la parte superior de las partículas de platino.

Los métodos EDS indicaron la presencia de Au en la mayoría de las partículas analizadas en los sólidos RD-A y RE-B, probablemente no forman orden de largo alcance o estructuras específicas en la superficie de las partículas de Pt. Entonces, no se puede descartar la presencia de átomos de Au adsorbidos en la superficie de las partículas de Pt; en efecto, las imágenes de alta resolución como la mostrada en la Fig.4.13a se observa un alto contraste en algunos puntos de las partículas de platino, señalados con flechas en dicha figura, y puede tratarse de pequeños agregados de Au, esto es dímeros, trímeros, etc. de Au.

La formación de una aleación Pt-Au con una estructura definida en un sólido no reducido, RD-A y RE-B, se descarta de la evidencia mostrada por las imágenes de la red y su correspondiente Transformada de Fourier (Figs.4.13a a 4.13c); entonces, es claro que no existen esfuerzos en la red, ni la variación de distancias interplanares que podrían ser atribuidas a la formación de soluciones sólidas. Este resultado coincide con estudios previos en el sistema Pt-Au/SiO₂ (16), donde se reporta que para catalizadores con 1% en peso de Pt y 0.3% en peso de Au no hubo formación de aleaciones. Entonces, la formación de una solución sólida entre el Pt y el Au en una sola partícula parece difícil de conseguir en los niveles de concentración reportados aquí.

Los análisis EDS de las partículas pequeñas en el rango entre 5 y 7 nm de los sólidos RE-BR, siempre mostraron la presencia del Pt y de Au (parte izquierda de la Fig.4.11), mientras que las partículas hexagonales que tienen diámetros más grandes, esto es $D > 10$ nm, mostraron una composición basada en Pt casi únicamente. Entonces se observó que, en el catalizador RE-BR las partículas pequeñas están constituidas de ambos metales (Fig.4.11), mientras que las partículas más grandes están casi libres de Au. En contraste con estos resultados, los análisis EDS del sólido RD-AR siempre indicaron la presencia de ambos metales en las partículas individuales, formando agregados bimetálicos Pt-Au, pero los resultados de DRX (Fig.4.1) indican que el Au forma

cristales independientes también. Por otro lado, en el sólido RE-BR el Au se encuentra asociado con las partículas de Pt más pequeñas, mientras que las más grandes se encuentran libres de Au. También, los análisis EDS de los sólidos RE-BR mostraron un contenido de Au en las partículas más pequeñas demasiado alto, ya que la cantidad nominal de Au depositado en el sólido fue de sólo 0.3% en peso del Au. Esto nos lleva a concluir que la presencia de varias capas de Au cubriendo las partículas de platino, podrían afectar fuertemente las señales de rayos X característicos resultantes de la penetración del haz de electrones. El haz incidente pasa a través de las capas de Au y genera la emisión de la radiación de rayos X característicos por debajo de las capas superficiales de Au, hasta el núcleo del Pt, entonces la radiación difícilmente puede escapar del interior de la partícula hacia el detector, debido a la fuerte absorción de las capas densas de Pt y de Au, la intensidad de las señales de rayos X característicos disminuye y no alcanza el detector. En resumen, las capas de Au atenúan la señal de rayos X característicos del Pt proveniente del núcleo de la partícula, mientras que la señal de rayos X característicos del Au proveniente de las capas superiores de la partícula aumenta, debido a que no son filtradas totalmente, dando una señal de Au más alta que la señal de Pt. Esto hace parecer que las partículas metálicas contienen más Au que Pt como se muestra en las Figs.4.9 y 4.11. También, en el sólido RE-BR, las partículas más grandes presentan solamente pequeñas cantidades de Au (Fig.4.11), lo que podría indicar que estas partículas están cubiertas por una capa delgada de Au solamente en ciertas caras, como en la (200) pero no en otras como la (111) o la (220). Entonces, el haz incidente de electrones llega tanto a las facetas cubiertas de Au como a las no cubiertas, generando así las señales de Pt y de Au, donde ahora la señal de Pt es mayor que la del Au debido a que solamente ciertas facetas de la partícula de Pt se encuentran cubiertas (Fig.4.11). En cambio las partículas metálicas pequeñas presentes en el sólido RE-BR están completamente recubiertas, lo cual está de acuerdo con el hecho de que las partículas metálicas pequeñas tienen una proporción más alta de sitios de la superficie no saturados con respecto a las partículas más grandes. Así, estas partículas tendrían más capas de Au cubriendo su superficie, de aquí el por qué de que la señal de Pt que sale de estas partículas sea menos importante (Fig.4.11) (15,17).

Los resultados de accesibilidad obtenidos a partir de la quimisorción de hidrógeno muestran una disminución de la accesibilidad del platino por el depósito de Au, independientemente del modo de preparación empleado, oxidoreducción directa o recarga, Tabla 4.5. Esto puede tener dos interpretaciones, la primera, consiste en el crecimiento de las partículas de Pt (sinterización)

y, por lo tanto, la disminución del número de átomos de Pt sobre la superficie de dichas partículas. Otra interpretación, es que los sitios de Pt hayan quedado bloqueados por el Au y por lo tanto menos hidrógeno se preadsorba en las partículas bimetalicas, es pues un efecto geométrico del Au al bloquear sitios de Pt.

Esta disminución en la accesibilidad del platino indica que el Au se encuentra bloqueando sitios activos del platino. De acuerdo con la reacción de reducción, un átomo de Au^{+3} requiere 3 átomos de platino accesible (una monocapa). Por lo tanto, se esperaría una disminución de una tercera parte de la superficie del platino.

La disminución en el número de sitios del platino por el depósito de átomos de Au en los catalizadores RE-B, RE-BR, RD-A, representa un 16, 27 y 27 % respectivamente.

Sólo el catalizador RD-AR presentó una disminución en la accesibilidad de un 45%, ligeramente mayor a la esperada. Por lo tanto en los primeros catalizadores no todo el Au reaccionó en la superficie del platino y parte del mismo se depositó en el soporte.

La cantidad de oro adicionada y determinada por absorción atómica corresponde a dos veces el valor de la monocapa, es decir que existe un exceso de oro en los catalizadores. Por lo tanto es probable que dicho exceso se encuentre depositado en forma aislada en el soporte. En el catalizador RD-AR la reducción de Au por el platino (óxido-reducción directa) fue mas allá de la formación de la monocapa.

La accesibilidad calculada por voltametría cíclica, presenta la misma tendencia que los resultados obtenidos por quimisorción de hidrógeno, es decir, que la accesibilidad es menor en los catalizadores bimetalicos. La ventaja de esta técnica es que las determinaciones se realizan a temperatura ambiente, en cambio en las determinaciones realizadas por quimisorción de hidrógeno es necesario dar tratamientos térmicos de reducción con el fin de limpiar la superficie metálica del Pt, y esto puede provocar modificaciones tanto en la superficie del catalizador como en el tamaño de las partículas metálicas.

La velocidad específica así como la selectividad en la reacción del metilciclopentano se encuentra reportada en la Tabla 4.6. Podemos observar, en todas las muestras, que la velocidad específica disminuye con el depósito de Au en la superficie del platino.

Se mencionó anteriormente que la muestra RD-A no sufrió ningún tratamiento térmico después de la preparación y que la muestra RD-AR se redujo a 300 °C después de la preparación. Sin embargo, hay que hacer notar que estos sólidos se activan en flujo de hidrógeno a una

temperatura de 400°C antes de llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis del metilciclopentano. Por lo tanto no es posible hacer una distinción entre las dos muestras, pudiéndose considerar que las muestras son equivalentes. Esto mismo sucede con los catalizadores RE-B y RE-BR que sufrieron el mismo tratamiento antes de la reacción de hidrogenólisis de metilciclopentano por lo que ambas muestras pueden considerarse análogas.

El estudio por EDS de las dos series mostró que los catalizadores RD-A y RE-B presentan una concentración superficial cercana a la concentración esperada en superficie (relación Pt:Au, 3:1), Figs. 4.8 y 4.10. El análisis realizado en estas muestras corresponde a partículas de Pt-Au individuales de diferentes tamaños, que se analizaron después de la preparación, sin ningún tratamiento térmico posterior. Este resultado confirma que el depósito de Au en la superficie del platino se logró en ambos métodos de preparación: óxido-reducción directa y recarga.

Las Figs. 4.9 y 4.11 muestran los análisis por EDS de las muestras RD-AR y RE-BR que se redujeron en hidrógeno a 300 °C, como en el caso anterior. El análisis se hizo en partículas individuales, salvo los dos primeros análisis que corresponden a un análisis de zona.

En el catalizador RD-AR se observa que la composición del análisis por zonas corresponde aproximadamente a la composición del Au introducido y del Pt en la superficie mientras que en el análisis por partícula se observan partículas enriquecidas en Au y partículas enriquecidas en Pt, hay que mencionar que el análisis por partícula se llevó a cabo sin un control del tamaño de partícula por lo que no podemos asociar la composición superficial con el tamaño de partícula.

En el análisis de la muestra RE-BR, de igual manera, los dos primeros análisis corresponden a zonas donde se encuentran varias partículas. El análisis de partículas individuales se realizó de manera sistemática, teniendo cuidado de medir el tamaño de la partícula analizada. Se observó que las partículas pequeñas (alrededor de 7 nm) se encuentran enriquecidas en Au mientras que las más grandes (>7 nm) se encuentran enriquecidas en Pt.

Es probable que la muestra RD-AR presente una composición superficial muy similar a la de la muestra RE-BR.

Considerando que las muestras RD-A y RD-AR son el mismo catalizador, la pequeña diferencia en la velocidad específica de estas dos muestras puede deberse a que la muestra es heterogénea y por otro lado a que variaciones de velocidad de un factor de 1-2 no pueden considerarse de gran relevancia ya que pueden estar en el límite del error experimental.

Lo mismo se observa en las muestras RE-B y RE-BR donde las velocidades específicas de las muestras son muy parecidas, en este caso un argumento similar podría aplicarse.

Como se puede ver, la actividad expresada en velocidad específica para las diferentes preparaciones es muy parecida si se compara con la del monometálico. Un depósito de Au, de acuerdo con la relación estequiométrica llevaría a una caída importante de la actividad, algo que no se comprueba en los catalizadores bimetalicos. Esto podría explicarse asumiendo que el tratamiento con hidrógeno a temperatura de 300-400 °C puede llevar a la modificación de la composición superficial obtenida en la preparación (sin tratamientos térmicos). Una propuesta es que el Au se agregue en la superficie del platino formando islas que dejan libres átomos de platino en donde se lleva a cabo la reacción, esto podría explicar la poca variación de la actividad y la constancia de la selectividad hacia los diferentes productos de reacción (2MP, 3MP, n-C₆) que como se puede ver, no existe variación importante con respecto al catalizador monometálico.

Otra explicación podría ser una segregación del Au de tal manera que las partículas estén formadas por cúmulos de Pt y Au teniendo una frontera en donde estén en contacto. Es probable también que ambas formas de partículas bimetalicas estén presentes como se pudo comprobar en la caracterización por EDS en las muestras reducidas.

La comparación entre las Figs. 4.8 y 4.9 y las Figs. 4.10 y 4.11 es una fuerte evidencia de que los tratamientos generan fenómenos de segregación de metales y por lo tanto destruyen la partícula bimetalica inicialmente obtenida.

En la Fig. 4.17 se presenta la conversión en función del tiempo. Los catalizadores bimetalicos Pt-Au presentan una estabilidad mayor que el catalizador monometálico de Pt, prueba de que ambos metales están en contacto.

El TOF (actividad por sitio y por segundo) para la hidrogenólisis de MCP se encuentra también reportado en la Tabla 4.6, para el catalizador monometálico y para los catalizadores bimetalicos, como se puede apreciar, el TOF prácticamente no varía con el depósito de Au. A partir de los resultados podemos también decir que no existen efectos electrónicos entre el Au y el Pt, y que únicamente efectos geométricos están presentes en este sistema Pt-Au/C.

4.4 CONCLUSION.

- 1) Los métodos de oxidoreducción de superficies utilizados en este trabajo, reducción directa “RD” y recarga “RE”, permitieron una interacción selectiva entre los metales de los catalizadores soportados Pt-Au, como se observó por EDS y microscopía electrónica de alta resolución.
- 2) En el catalizador RD-A, el Au se deposita sobre las partículas de Pt formando pequeños agregados como dímeros, trímeros, etc. Sin embargo, cuando el catalizador se somete a condiciones de reducción (RD-AR), los átomos de Au presentan movilidad sobre las partículas de Pt y forman cristales de Au⁰.
- 3) La accesibilidad metálica de los catalizadores iniciales disminuye en un valor cercano al 33%, valor esperado para la formación de la monocapa de Au sobre la superficie del Pt. Este resultado confirma que por cualquiera de los dos métodos RD o RE la estequiometría propuesta que requiere tres átomos de platino para reducir un Au³⁺ se cumple.
- 4) En los catalizadores preparados por el método de recarga (RE), el Au cubre preferencialmente las partículas más pequeñas de Pt, esto es, aquellas que se encuentran en el rango de $5 \leq D \leq 7$ nm, mientras que las más grandes, esto es para $D > 10$ nm, permanecen parcialmente cubiertas. Esto podría indicar que el Au⁰ cubre selectivamente ciertos planos cristalinos de las partículas de Pt, lo que abre la posibilidad de diseñar de manera específica las propiedades catalíticas y de adsorción de los catalizadores basados en Pt.
- 5) Los resultados de actividad catalítica indican que la conversión en los catalizadores bimetalicos disminuye con respecto al catalizador monometálico. Esto indica un efecto geométrico en la adición del segundo metal. Sin embargo, los resultados de selectividad se mantienen en la misma proporción en todos los catalizadores (mono y bimetalicos), indicando el depósito del segundo metal.

4.5 REFERENCIAS.

1. J. Barbier, *Advances in Catalyst Preparation*, Study Number 4191 CP, Catalytica Studies Division. Mountain View, 1992.
2. J.C. Menezo, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal.* **1985**, 15, 353.
3. J. Barbier, J.C. Menezo, C. Montassier, J. Naja, G. Del Angel, J.M. Donúñez *Catal. Lett.* **1992**, 14, 37.
4. J. Barbier, J.P. Boitiaux, P. Chaumette, S. Leporq, J.C. Menezo, C. Montassier, *Eur. Patent* 380 402 (1990), assigned to Institut Français du Pétrole.
5. P. Marécot, J. Barbier, G. Mabilon, D. Durand, M. Prigent *Eur. Patent* 92 90516-2 (1992), assigned to Institut Français du Pétrole.
6. C. Montassier, J.C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, J. Barbier, J. P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.* **1991**, 70, 65.
7. J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, P. Marécot, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1992**, 77, 87.
8. J.C. Menezo, L.C. Hoang, C. Montassier, J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, 46 (1), 1.
9. J. Barbier, J.M. Dumas, C. Geron, H. Hadrane, *Appl. Catal.* **1990**, 67, L1.
10. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A: Gral.* **1994**, 116, 179.
11. J. Barbier, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Edit. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
12. C. Micheaud, M. Guérin, P. Marécot, C. Geron, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1996**, 93, 1394.
13. C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1997**, 94, 1897.
14. C. Micheaud, P. Marécot, M. Guérin, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gral.* **1998**, 171, 229.
15. P. Del Angel, J. M. Dominguez, G. Del Angel, J. A. Montoya, E. Lamy-Pitara, S. Labruquere, J. Barbier, *Langmuir* **2000**, 16, 7210.
16. A. Sachdev, J. Schwank, *J. Catal.* **1989**, 120, 353.
17. G. Del Angel, R. Melendrez, J.M. Domínguez, P. Marécot, J. Barbier, *Studies of Surface Science and Catalysis*, V78, 171, 1993.
18. R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.* **1983**, 80, 446.

CAPITULO 5

RESULTADOS

CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Au/GRAFITO, PREPARADOS CON SOLVENTES POLARES.

5.1 Introducción.

En este capítulo se presentan los resultados de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/grafito, preparados en un medio de solventes polares constituido por solventes orgánicos, en particular alcohol etílico (etanol).

Debido principalmente a la hidrofobicidad superficial del grafito (mojado no homogéneo del grafito con el agua), se exploraron nuevas rutas de preparación de los catalizadores Pt-Au/C, consistentes en el uso de un solvente orgánico polar (alcohol etílico) (1), el cual facilita el mojado del grafito dando como resultado un mejor contacto entre la sal metálica en solución y el soporte. Por otro lado, el cambio de fase acuosa a fase orgánica en la preparación de los sistemas bimetalicos se llevó a cabo también, con el fin de obtener diferencias en la formación de las partículas bimetalicas y en la interacción entre ambos metales, objetivo que se logró ya que la composición de las partículas difiere tal y como se determinó por EDS, como se verá mas adelante.

El depósito del segundo metal se llevó a cabo siguiendo un método similar al reportado en el capítulo anterior, es decir mediante la óxido-reducción de superficies, utilizando para ello los métodos de a) la óxido-reducción directa mediante solventes, denotado por RDS, y b) el método de recarga mediante solventes, denotado por RES. En lo sucesivo, la notación RDS y RES, corresponderá a los catalizadores preparados con solventes polares, en particular mediante el alcohol etílico, para diferenciarlos de aquellos que se prepararon en medio acuoso (Capítulo 4).

Los métodos y condiciones de preparación se describen con detalle en el Capítulo 3.

La Tabla 5.1 contiene la lista de catalizadores preparados, su composición química y los tratamientos a los que se sometió cada uno de los sólidos durante la última etapa de la preparación.

El análisis elemental se llevó a cabo mediante la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y son expresado como porcentajes en peso.

Los números denotados al final de la clave, indican la temperatura de reducción en hidrógeno 1 hora, a que fueron sometidas las muestras después de haber depositado el segundo metal por óxido-reducción de superficies.

Tabla 5.1 Condiciones de preparación de los sólidos Pt-Au/grafito por medio de Oxido-reducción Directa (RDS) y Recarga (RES).

Catalizador	Pt (% peso)	Au (% peso)	Reducción (H ₂).
CM	4.3%	-	300°C, 3h.
RDS	4.2%	0.30%	Sin reducir
RDS-150			150°C por 1h
RDS-300			300°C por 1h
RDS-500			500°C por 1 h
RES	4.4%	0.42%	Sin reducir
RES-150			150°C por 1 h
RES-300			300°C por 1 h
RES-500			500°C por 1 h

5.2 Caracterización de los Catalizadores Bimetálicos Pt-Au/Grafito.

5.2.1 Propiedades Estructurales.

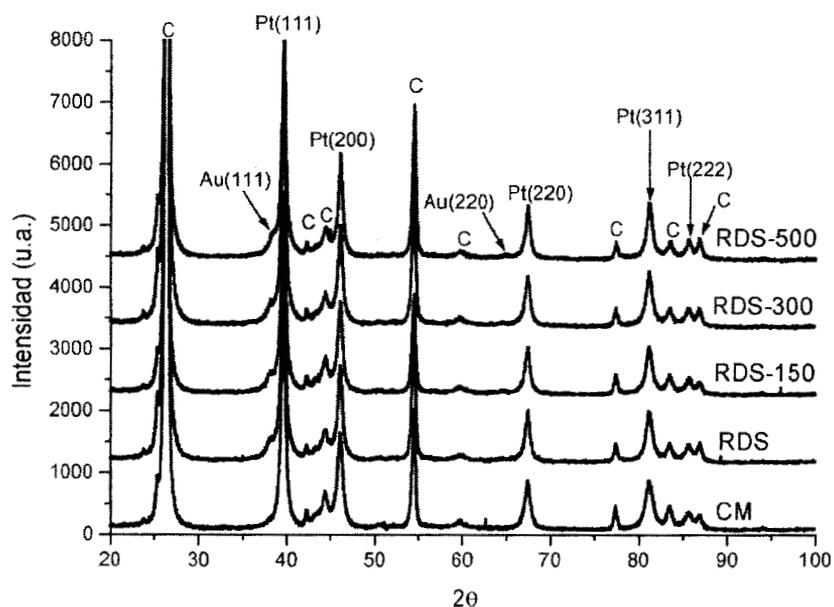
Los patrones de difracción de rayos X correspondientes al catalizador monometálico Pt/C y a los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C de la Tabla 5.1, se comparan en las Figs. 5.1 y 5.2. Se observan los picos del platino metálico correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222), también se observan las reflexiones (00.2) y otras correspondientes al grafito (C). En cuanto a las reflexiones de la fase metálica de oro, sólo se observa claramente el plano Au(111) y tenuemente el plano Au(220). Los picos de difracción del Pt metálico son anchos, lo cual es típico de las partículas metálicas con diámetros entre 2 y 25 nm.

La Fig.5.1 presenta la serie de sólidos preparados mediante el método de reducción directa (serie RDS), y también se muestra la ampliación de la zona de interés, entre 30 y 50° (Fig.5.1b). Se observa que al depositar el oro aparece un pico pequeño alrededor de 38.2° (2 θ), que corresponde a la fase de oro metálico (plano cristalográfico (111)), $d=0.2355$ nm. Los cálculos obtenidos por el método de Rietveld indican que a medida que la temperatura de reducción aumenta, el tamaño de cristal del oro se mantiene, Tabla 5.2. La línea vertical indica la posición de la reflexión del plano Au(111).

Los sólidos preparados por el método de recarga (Fig.5.2 serie RES) presentan el mismo efecto que la serie anterior (RDS). Los cálculos de Rietveld indican que no hay una variación importante del tamaño promedio de las partículas del oro, Tabla 5.2.

Los resultados indican que tanto las muestras preparadas por el método de óxido-reducción directa (RDS) como aquellas preparadas por el método de recarga (RES), presentan un hombro en la posición del plano Au(111); los tratamientos de reducción no modifican substancialmente el tamaño de cristal del oro, Tabla 5.2. En las Figs. 5.1b y 5.2b se observa que en las muestras tratadas a 500°C, se presenta un corrimiento hacia la región de d pequeñas con respecto al pico de difracción Au(111), indicando que átomos de oro fueron substituidos por átomos de platino, modificando el parámetro de la red del oro.

a



b

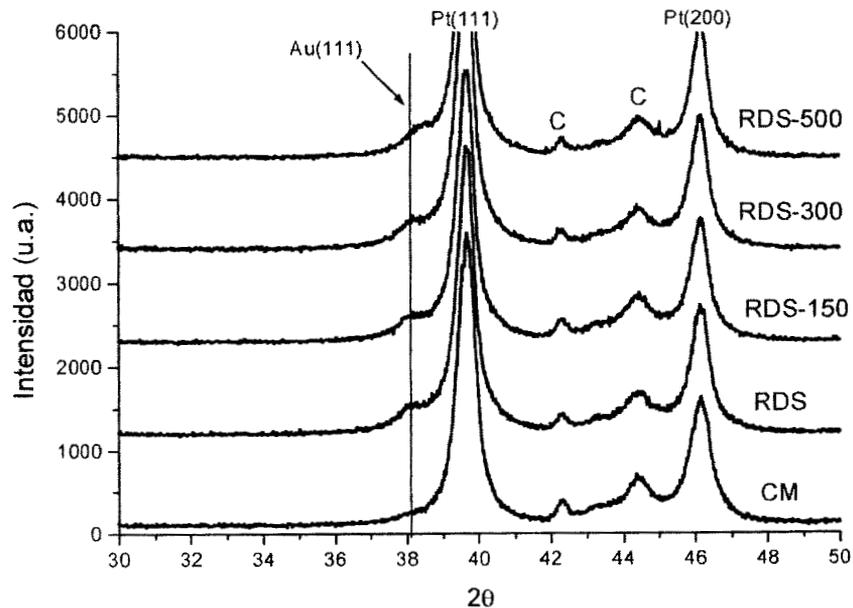
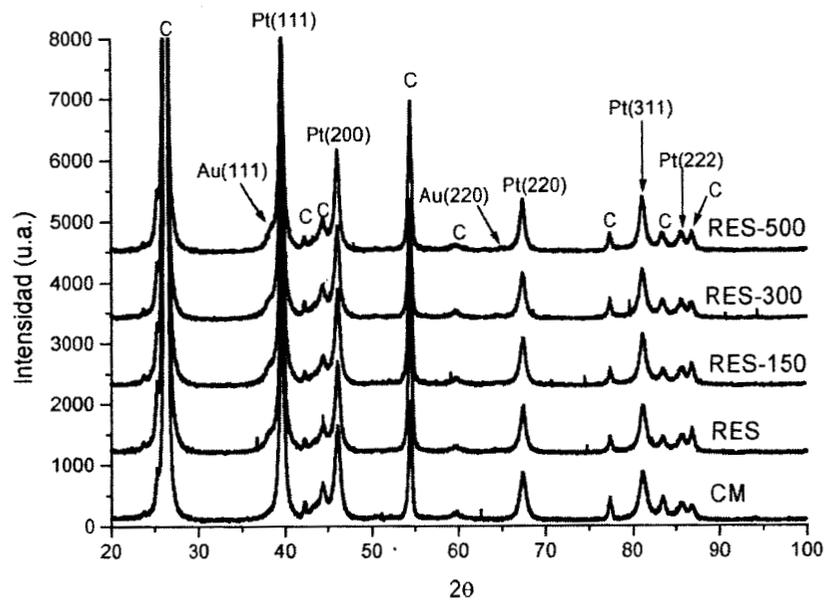


Fig.5.1 Patrones de difracción de rayos X de la serie RDS. La imagen superior corresponde a los patrones de difracción entre 20 y 100° (2θ), observándose los picos característicos del Pt, del Au y del C. La imagen inferior corresponde a la región de interés: entre 30 y 50° (2θ).

a



b

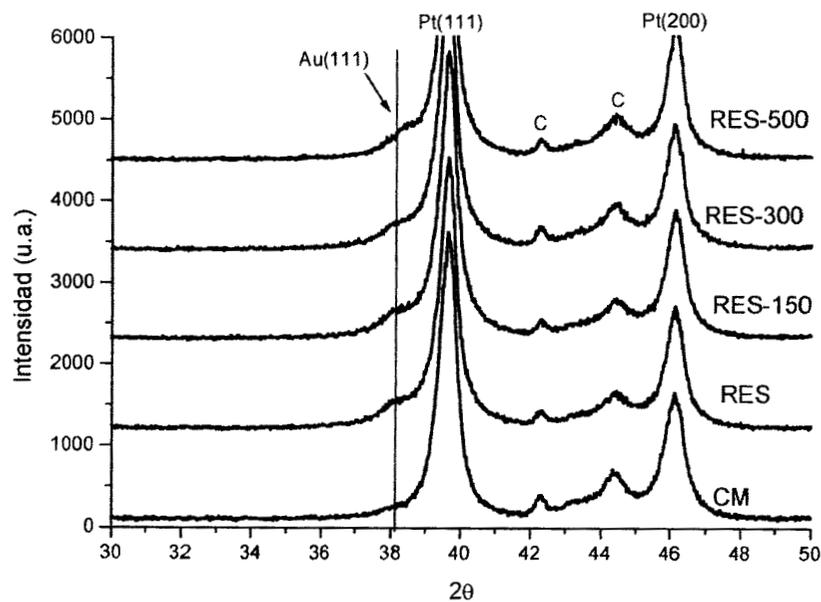


Fig. 5.2 Patrones de difracción de rayos X de la serie RES. La parte superior presenta los picos de difracción característicos del Pt, del Au y del C. La parte inferior corresponde a la región de interés ampliada entre 30 y 50° (2θ), donde se observan los picos más intensos del Pt y del Au.

5.2.2 Morfología, textura y composición elemental de los materiales.

El diámetro promedio de las partículas metálicas y su composición química fueron determinados por medio del Microscopio electrónico de transmisión y barrido TEMSCAN Philips CM120 equipado con microsonda analítica EDAX, a 120 kV.

Tanto el diámetro de las partículas metálicas, las imágenes de campo claro y los análisis EDS se determinaron de la misma forma que en el Capítulo 4.

5.2.2.1 Imágenes de Campo Claro.

Las imágenes de campo claro, obtenidas para las series RDS y RES, esencialmente son equivalentes a las que se presentan en el capítulo 4; por esta razón sólo se muestran algunas imágenes típicas obtenidas en ambas series.

La Fig.5.3 corresponde a una imagen de campo claro de una zona típica de los sólidos RES, en las que la muestra no fue sometida a tratamientos de reducción, mientras que la Fig.5.4 corresponde al sólido RES-500. De la misma forma, la Fig.5.5 corresponde al sólido RDS-150 y la Fig.5.6 al sólido RDS-300, correspondientes a la serie RDS.

Si se comparan con las imágenes de campo claro mostradas en el Capítulo 4, puede observarse una gran similitud entre ellas.

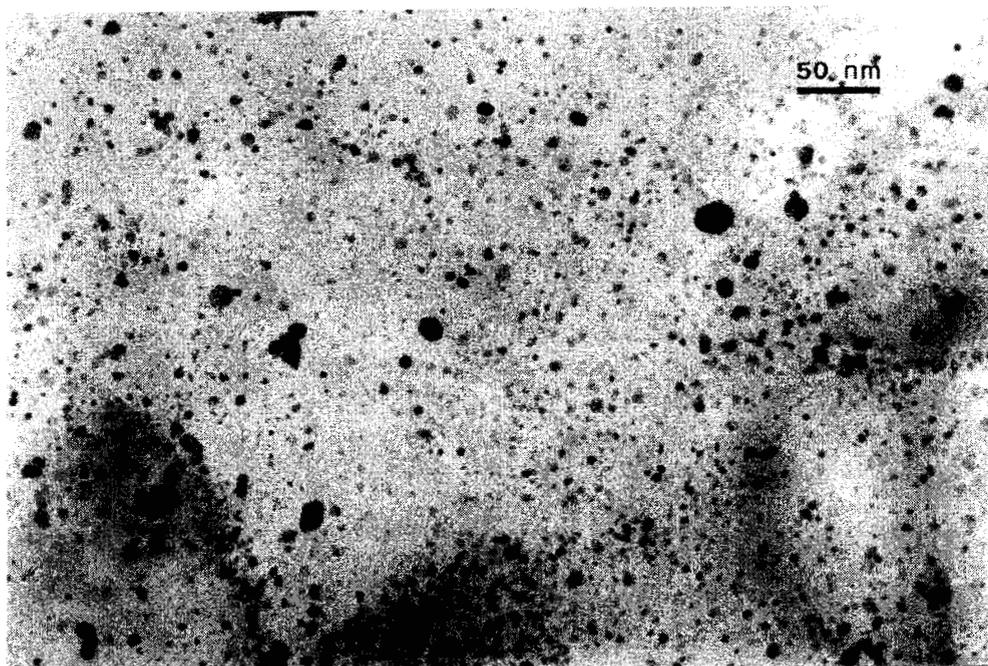


Fig. 5.3 Imagen de campo claro de RES.

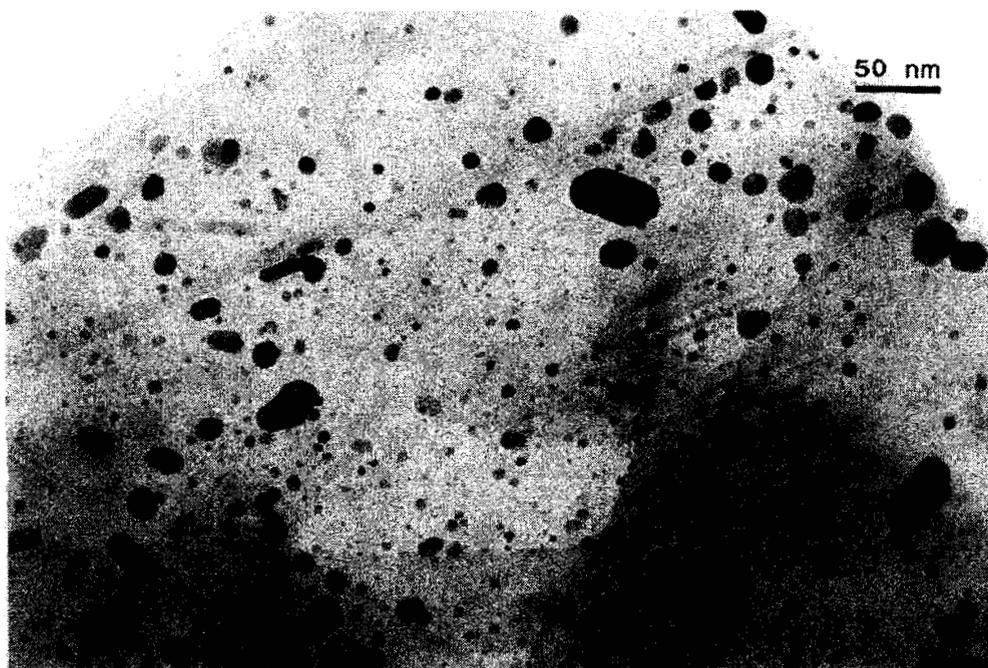


Fig. 5.4 Imagen de campo claro de RES-500.

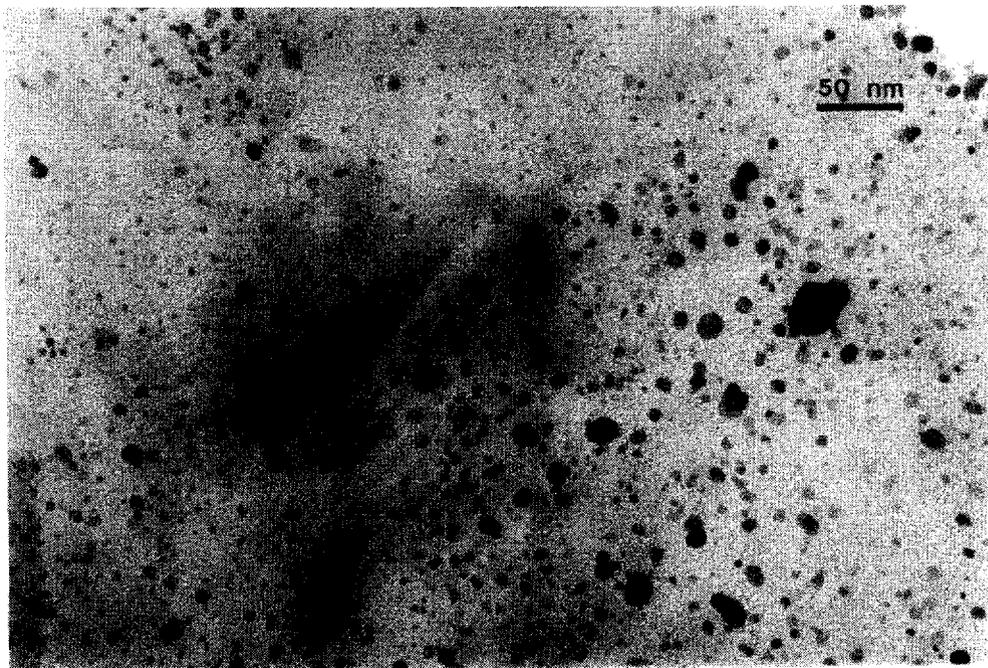


Fig.5.5 Imagen de campo claro de RDS-150.

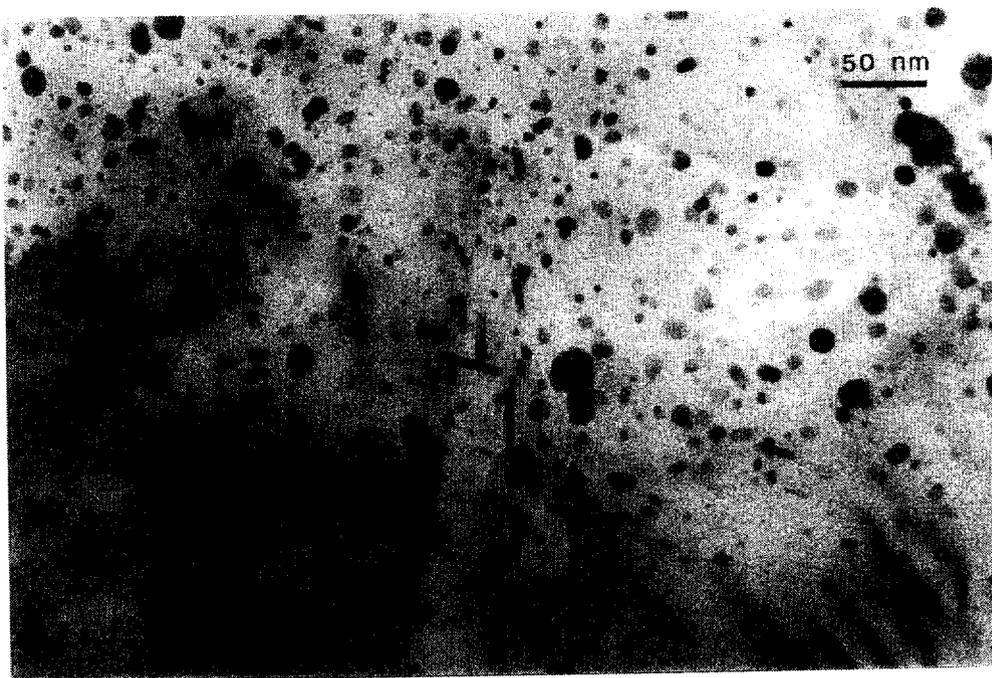


Fig.5.6 Imagen de campo claro de RDS-300.

Tabla 5.2 Tamaño de partícula promedio obtenida por medio de MET y DRX.

Catalizador	MET	DRX	
	D _s (nm)	D _V Pt (nm)	D _V Au (nm)
CM	11	14	-
RDS	11	17	9
RDS-150	12	17	9
RDS-300	12	17	9
RDS-500	15	19	8
RES	10	17	7
RES-150	11	17	9
RES-300	12	18	8
RES-500	14	19	6

5.2.2.2 Análisis químico elemental EDS de Pt-Au/C.

Los análisis composicionales, cualitativo y cuantitativo, de las partículas bimetálicas se realizaron por medio de la técnica de EDS (Figs. 5.7 y 5.8), en donde se presentan los resultados para los catalizadores bimetálicos Pt-Au/C que se prepararon por los métodos de reducción directa (serie RDS) y recarga (serie RES), respectivamente.

Los análisis EDS consistieron en analizar regiones “grandes”, que contenían una gran cantidad de partículas metálicas; el diámetro de estas regiones fue de entre 1 y 10 micras (μm), significando que en cada “análisis global”, se analizaron miles de partículas. El segundo tipo de análisis se llevó a cabo reduciendo el diámetro del haz de electrones al tamaño de la partícula analizada, midiendo “in situ” el tamaño de la partícula metálica. Así, las gráficas de las Figs. 5.7 y 5.8 muestran los análisis EDS de las regiones grandes (etiquetadas con la letra “G”), mientras que las partículas metálicas individuales están ordenadas en función de su tamaño, de izquierda a derecha y de mayor a menor; los números en la parte superior de las gráficas indican el tamaño de las partículas metálicas, expresado en nanómetros (nm).

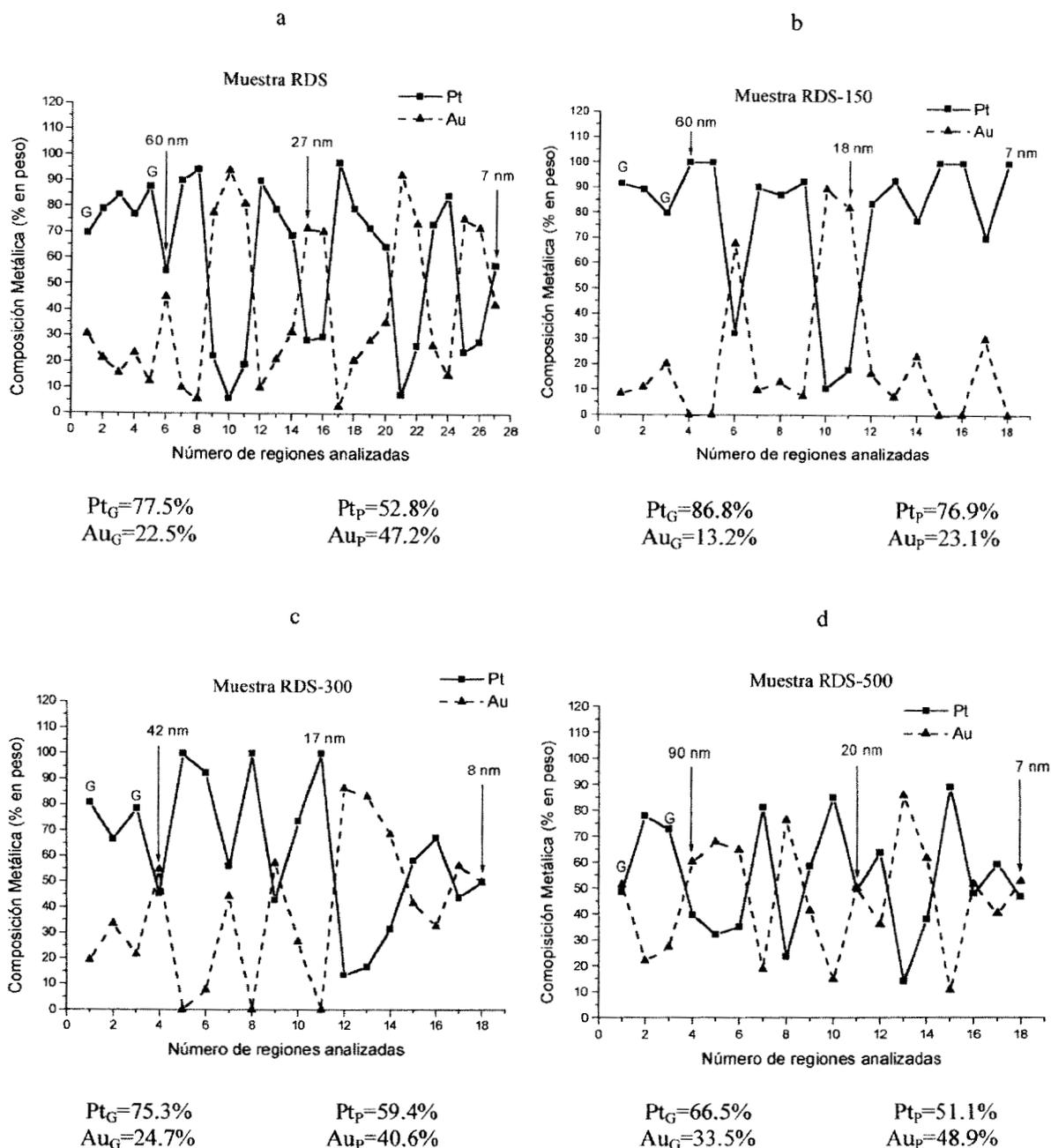


Fig. 5.7 Microanálisis EDS de los sólidos preparados por el método de óxido-reducción directa (serie RDS). La letra G dentro de las gráficas indica análisis globales (1-10 μm). Los números en la parte superior de las gráficas indican el tamaño de la partícula expresado en nanómetros (nm), estando ordenados de izquierda a derecha y de mayor a menor tamaño.

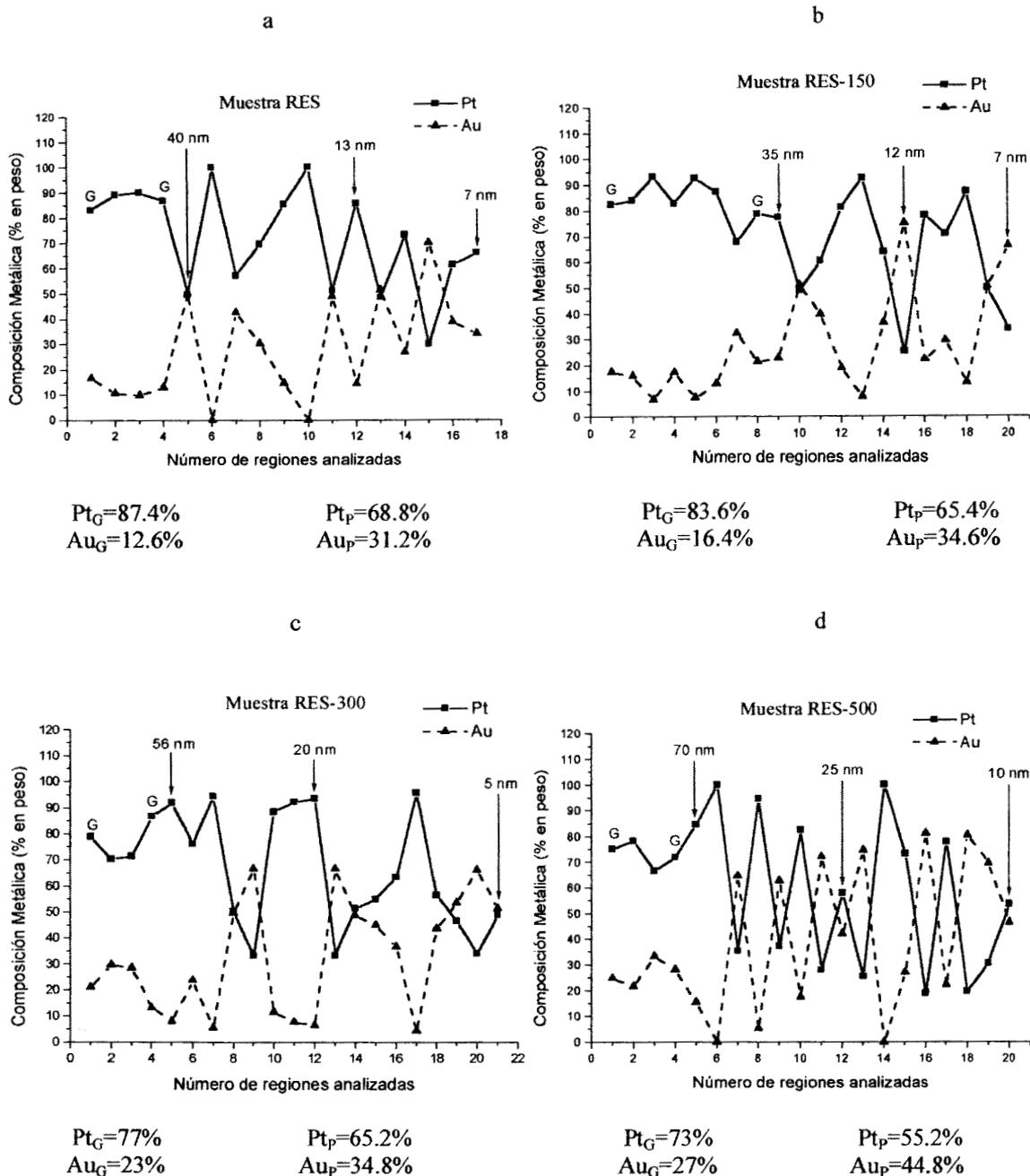


Fig. 5.8 Microanálisis EDS de los sólidos preparados por el método de recarga (serie RES). La letra G dentro de las gráficas indica los análisis globales (1-10 μm). Los números en la parte superior de las gráficas indican el tamaño de la partícula (nm), estando ordenados de izquierda a derecha y de mayor a menor tamaño.

Al pie de cada espectro se encuentran los valores promedio correspondientes a los análisis globales (Pt_G , Au_G) así como los correspondientes a los análisis puntuales (Pt_p , Au_p). Se observa que los análisis globales siempre presentan un mayor contenido de platino, cuando se compara con los análisis puntuales. Estos análisis son importantes, porque el primero de ellos (Pt_G , Au_G) corresponde a una gran cantidad de partículas metálicas y puede considerarse como un promedio, aunque corresponde a diámetros de algunas micras. El segundo tipo de análisis (Pt_p , Au_p) corresponde a partículas metálicas individuales, esto es, a nivel nanométrico (varios nanómetros) y puede considerarse como un análisis “local o puntual”.

A excepción del análisis global correspondiente a la muestra RDS-150 en la serie RDS, los catalizadores analizados después del tratamiento de reducción con hidrógeno mostraron un incremento en el contenido de Au; por otro lado, cuando comparamos los análisis puntuales, se observa este efecto de la misma forma.

En la serie RES los análisis elementales tienen un comportamiento más regular, es decir, tanto los análisis globales como los puntuales muestran el decremento del contenido de platino y el consecuente incremento del contenido de oro, en función del incremento de temperatura de reducción.

Por lo tanto, se observa una diferencia composicional de tal modo que el contenido de Au aumenta en función de la temperatura de reducción. Se confirman entonces los resultados obtenidos anteriormente, esto es, que en la etapa de reducción con hidrógeno, ocurre una modificación importante en el contenido metálico relativo de las partículas. Los análisis indican que cierta proporción de las partículas metálicas analizadas están compuestas únicamente por Pt (alrededor del 10% en la serie RDS y 5% en la serie RES), mientras que no se observaron partículas que contuvieran solamente Au. Esto nos indica, que aunque no toda la fase de oro está en contacto con la fase de platino, el uso de un solvente orgánico (alcohol etílico) permitió un mayor depósito del oro que cuando se utilizó agua como solvente (Capítulo 4). Otro punto importante con el uso del alcohol etílico fue que no se formaron partículas aisladas de oro.

En la Tabla 5.3 se comparan los valores composicionales obtenidos por absorción atómica (AAS) y EDS de cada una de las muestras. Los resultados obtenidos por AAS son análisis globales (volumen) y lógicamente son similares unos con otros no importando el tratamiento de reducción. Por otro lado, los resultados obtenidos por EDS indican una variación de la composición en función del tratamiento de reducción. La introducción del alcohol etílico genera

un cambio en el contenido de Au, incrementándose más lentamente con respecto al medio acuoso (Capítulo 4), indicando una migración moderada de las especies de oro sobre el platino, comparado con las muestras preparadas con agua.

Comparando las relaciones Au/Pt de la serie RDS, se observa que, a excepción de la muestra RDS-150, las relaciones detectadas por EDS se incrementan de 3 a 7 veces más con respecto a aquellas obtenidas por AAS. Por otro lado, con respecto a la serie RES, las relaciones detectadas varían más lentamente, es decir, desde 1 a 4 aproximadamente con respecto a aquellas obtenidas por AAS. Estos valores no son tan altos si se comparan con los análisis obtenidos a partir de las muestras preparadas en medio acuoso.

Tabla 5.3 Análisis químico elemental del Au y del Pt por medio de los métodos de AAS y EDS (% en peso).

Catalizador	AAS		EDS*		AAS Au/Pt	EDS Au/Pt
	Au(%)	Pt(%)	Au(%)	Pt(%)		
RDS	0.3	4.2	22.5	77.5	0.07	0.29
RDS-150			13.2	86.8		0.15
RDS-300			24.7	75.3		0.33
RDS-500			33.5	66.5		0.50
RES	0.42	4.4	12.6	87.4	0.095	0.14
RES-150			16.4	83.6		0.20
RES-300			23.0	77.0		0.30
RDS-500			27.0	73.0		0.37

*No se incluyó el carbón.

5.2.3 Accesibilidad metálica por voltametría cíclica.

La accesibilidad del platino se midió por medio de la técnica de voltametría cíclica a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos por esta técnica se reportan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Accesibilidad (%) del platino en los catalizadores Pt-Au/grafito obtenida por voltametría cíclica (VC).

Catalizador	Accesibilidad (%) Voltametría cíclica
CM	8 %
RDS	4.4 %
RDS-150	2.33 %
RDS-300	2.28 %
RDS-500	1.11 %
RES	5.45 %
RES-150	4.3 %
RES-300	1.95 %
RES-500	1.9 %

5.2.4 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de o-Xileno

La gráfica de conversión vs. tiempo para cada una de las muestras de la Tabla 5.1 se encuentran en las Figs. 5.9 y 5.10. Las conversiones de los catalizadores CM, RDS, RDS-150, como puede observarse en la Fig.5.9, son parecidas y es de alrededor del 17%. Luego, para el catalizador RDS-300 la conversión disminuye (abajo del 14%). Finalmente, para el catalizador RDS-500, la conversión es menor del 8%, manteniéndose estable.

En cuanto a la serie RES, Fig.5.10, el comportamiento es similar. Los catalizadores CM, RES, RES-150 y RES-300 presentan una conversión más o menos parecida, sobresaliendo ligeramente el catalizador monometálico (CM). Sin embargo, la conversión del catalizador RES-500, vuelve a encontrarse por debajo del 8%, con un comportamiento estable.

TOF y la selectividad para la hidrogenación de o-xileno correspondientes a la serie RDS, se encuentran en la Tabla 5.5, mientras que en la Tabla 5.6 se encuentran los resultados correspondientes a la serie RES.

La actividad por sitio (TOF) para la hidrogenación del o-xileno en los catalizadores Pt-Au/C de la serie RDS (Tabla 5.5) muestran un valor ligeramente mayor que el catalizador monometálico de base CM (Pt/C). La actividad se incrementa conforme aumenta la temperatura de reducción de los catalizadores bimetálicos, observándose un máximo en el catalizador RDS-150 reducido a 150°C. Los productos de reacción de la hidrogenación del o-xileno son el Cis y Trans, 1,2 dimetilciclohexano. Como se observa en la Tabla 5.5 la selectividad del catalizador monometálico CM es de 81 con respecto al Cis y de 19 para el Trans; con el depósito de Au en la superficie de Pt no se presenta una modificación importante en los valores de la selectividad. Así, los catalizadores bimetálicos presentan una selectividad muy semejante a la del monometálico.

Los catalizadores de la serie RES muestran resultados muy parecidos a los observados con la serie RDS, la actividad por sitio se ve ligeramente incrementada en los catalizadores en función de la temperatura de reducción, observándose en este caso el máximo en el catalizador RDS-300 de temperatura de reducción de 300°C. La selectividad apenas se modifica por la adición de Au al Pt a excepción del catalizador RES-500 reducido a 500°C, en donde la selectividad a Trans pasa de 19 en el catalizador monometálico CM a 25 en el catalizador bimetálico RES-500.

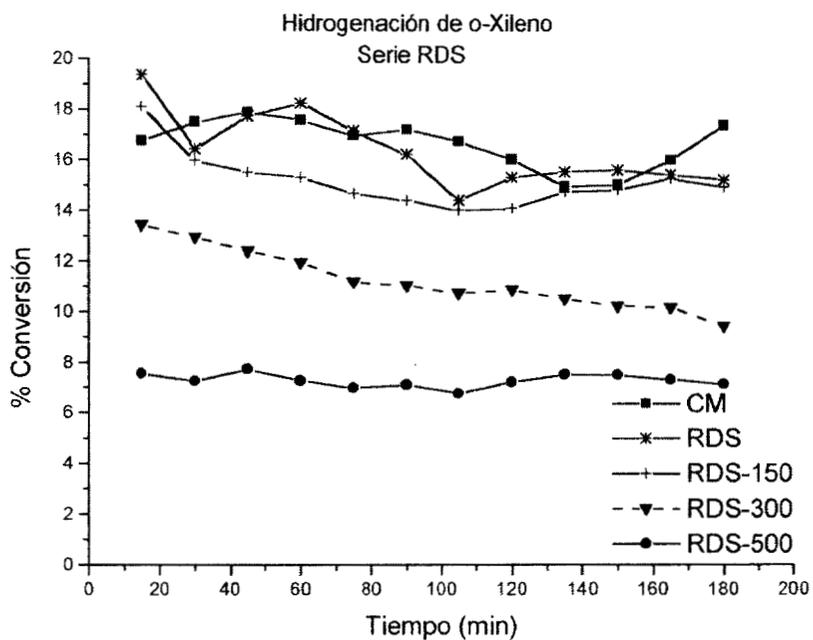


Fig. 5.9 Conversión de Hidrogenación del o-xileno en función del tiempo. Serie RDS.

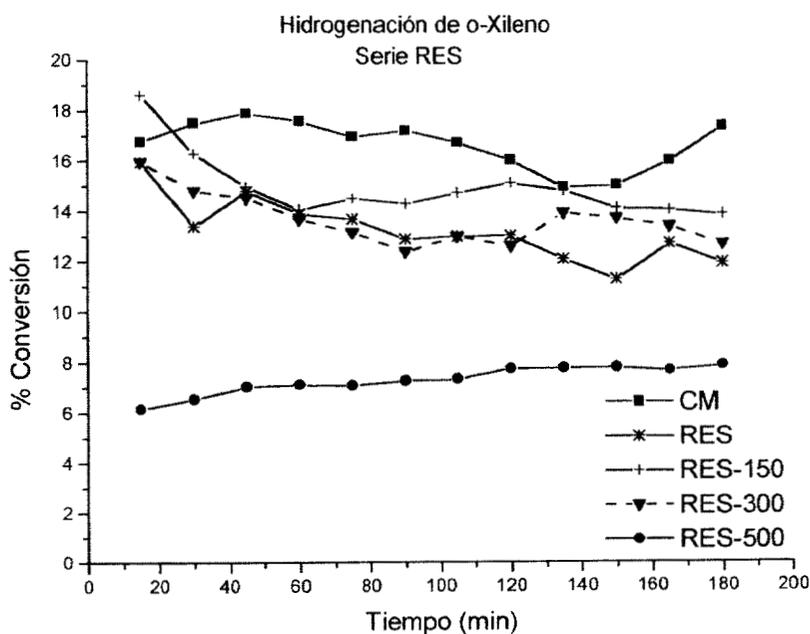


Fig.5.10 Conversión de la Hidrogenación del o-xileno en función del tiempo. Serie RES.

Tabla 5.5 Hidrogenación del o-Xileno (serie RDS).

Catalizador	$V_0 \cdot 10^6$ (mol/s-g)	TOF (molec/ Sitio-seg)	% Se Cis	% Se Trans
CM	4.38	0.248	81	19
RDS	5.06	0.534	79.6	20.4
RDS-150	5.13	1.023	79.6	20.4
RDS-300	3.30	0.697	79	21
RDS-500	1.97	0.826	79	21

Tabla 5.6 Hidrogenación del o-Xileno (serie RES).

Catalizador	$V_0 \cdot 10^6$ (mol/s-g)	TOF (molec/ Sitio-seg)	% Se Cis	% Se Trans
CM	4.38	0.248	81	19
RES	4.16	0.339	80	20
RES-150	4.87	0.502	79	21
RES-300	4.17	0.948	79	21
RES-500	1.61	0.376	75	25

De los resultados de conversión puede deducirse que solamente los catalizadores reducidos a alta temperatura (500°C) muestran la influencia del oro depositado. En efecto, las Figs. 5.9 y 5.10 muestran este efecto, donde los catalizadores RDS-500 y RES-500 presentan una menor conversión.

5.2.5 Actividad catalítica en la reacción de reformación de n-Heptano.

La conversión de n-heptano (Aldrich 99.9 %) fue realizada a presión atmosférica en fase vapor, usando un reactor de lecho fijo a una temperatura de 490°C.

La conversión de n-heptano sobre los catalizadores monometálicos Pt/C (CM) y bimetálicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500) se llevó cabo a la escala de micro-reacción, en un reactor de cuarzo. Los valores de la velocidad de reacción, TOF y selectividad se encuentran reportados en la Tabla 5.7.

La variación de la conversión total del n-heptano en función del tiempo se reporta en la Fig.5.11 para los tres catalizadores. En la primera curva (muestra CM) se observa que la conversión de n-heptano decrece con el tiempo, con ligeras variaciones locales. En cambio, la conversión de n-heptano con el sistema Pt-Au/C (muestras RDS-500 y RES-500) muestra un comportamiento diferente, no lineal, consistente en una oscilación, que pudiera estar asociada con variaciones locales a nivel de la superficie de las partículas metálicas. Estas oscilaciones se han observado previamente en la conversión de hidrocarburos sobre películas metálicas orientadas (4,5) y metales soportados preparados por otros métodos (6,7), pero en el último caso estas oscilaciones no se asociaron con variaciones específicas de la superficie de las partículas metálicas.

La actividad por sitio para la reacción del n-heptano (TOF) se encuentra reportada en la Tabla 5.7; se observa que la actividad se incrementa al depositar Au sobre el Pt en las muestras reducidas a 500°C, independientemente del modo de preparación, es decir óxido-reducción directa (RDS) o recarga (RES). La variación es de un factor 5.6 y 3.6 respectivamente.

En la misma Tabla 5.7 se encuentra reportada la distribución de los productos de esta reacción. Con la adición de Au al platino se observa una disminución de los productos de craqueo y se forma benceno. Los productos que se ven favorecidos en estos 2 catalizadores son las olefinas y el tolueno.

En las Figs. 5.12, 5.13 y 5.14 se presenta la evolución de la selectividad de los productos de la reacción de n-heptano en función del tiempo.

Tabla 5.7 Reformación de n-heptano de las muestras CM, RDS-500 y RES-500.

Catalizador	$V_0 \cdot 10^7$ (mol/s·g)	TOF (molec/ Sitio·seg)	% Se C1-C6	% Se C7	% Se Benceno	% Se Tolueno
CM	7.658	0.0434	32.28	38.69	7.53	21.50
RDS-500	5.822	0.244	28.83	46.93	5.95	18.29
RES-500	6.667	0.156	22.17	44.45	6.67	26.71

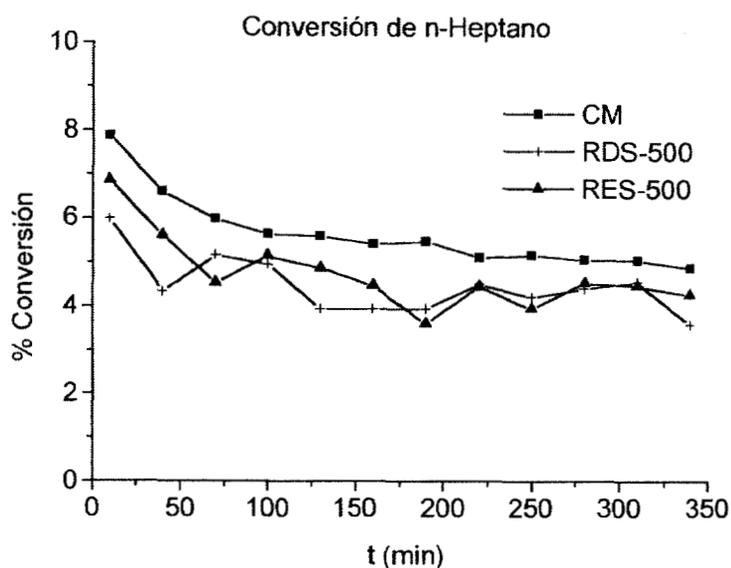


Fig.5.11 Conversión del n-heptano con el catalizador monometálico Pt/C (CM) y los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500).

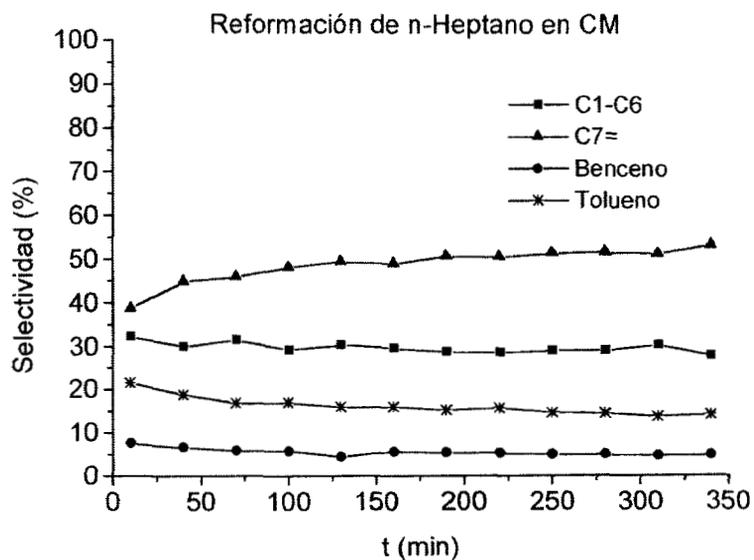


Fig.5.12 Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador monometálico Pt/C (CM).

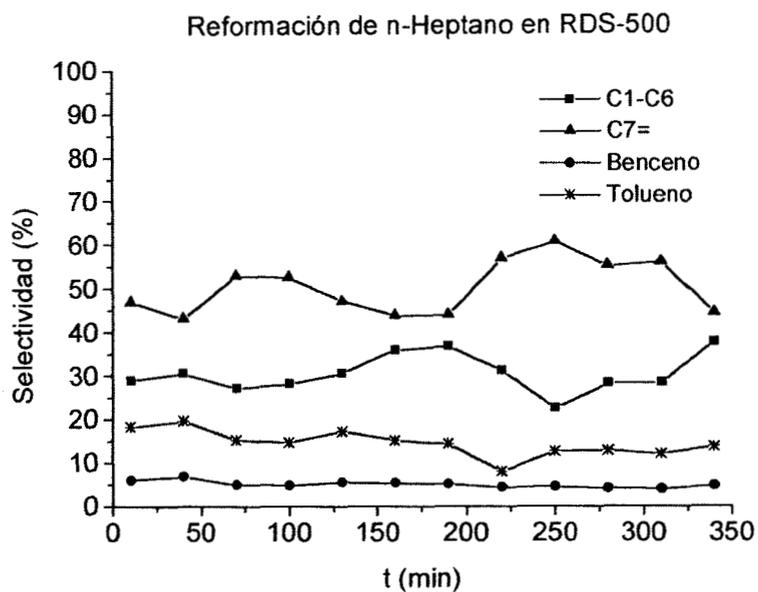


Fig.5.13 Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RDS-500).

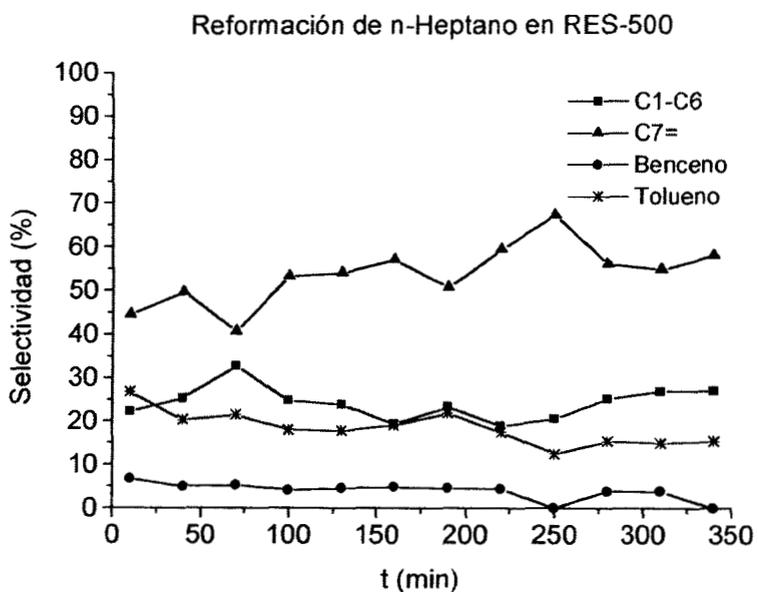


Fig.5.14 Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RES-500).

5.2.6 Actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del Crotonaldehído.

La conversión de crotonaldehído con los catalizadores monometálicos Pt/C (CM) y bimetalicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500) se llevó a cabo a la escala de micro-reacción en un reactor de cuarzo. Se seleccionaron tres catalizadores idénticos a los que se estudiaron en la reacción de reformación de n-Heptano. Los valores de TOF y la selectividad se encuentran en la Tabla 5.8.

La variación de la conversión total del crotonaldehído se reporta en la Fig.5.15. Se observa que la conversión de crotonaldehído muestra un comportamiento similar en los tres casos, incluyendo un comportamiento oscilatorio.

La actividad por sitio para la reacción de hidrogenación de crotonaldehído en las muestras bimetalicas RDS-500 y RES-500 muestra un incremento de esta actividad con la adición de Au al Pt en ambos métodos de preparación, óxido-reducción directa y recarga, estas variaciones representan un factor de 6 y 4 para uno y otro método respectivamente. Los productos de reacción de la hidrogenación del crotonaldehído son butiraldehído, alcohol crofílico y n-butanol. La selectividad que presenta el catalizador monometálico es principalmente hacia la formación de butiraldehído, 93.5 % y algo de butanol, 6.5 %. Mientras que para los catalizadores bimetalicos Pt-Au la selectividad es prácticamente hacia el butiraldehído, 100 % para el RDS y de 97.5% en el RES. En ninguno de los catalizadores, monometálico Pt y bimetalicos Pt-Au, se observó la formación de alcohol crofílico.

En las Figs. 5.16, 5.17 y 5.18 se presenta la evolución de la selectividad de los productos de la reacción de crotonaldehído en función del tiempo.

Tabla 5.8 Hidrogenación de crotonaldehído utilizando las muestras CM, RDS-500 y RES-500.

Catalizador	TOF (molec/ Sitio-seg)	% Se Butiralde	% Se n-Butanol	% Se A. Crofílico
CM	0.0243	93.46	6.53	0
RDS-500	0.138	100	0	0
RES-500	0.107	97.55	2.45	0

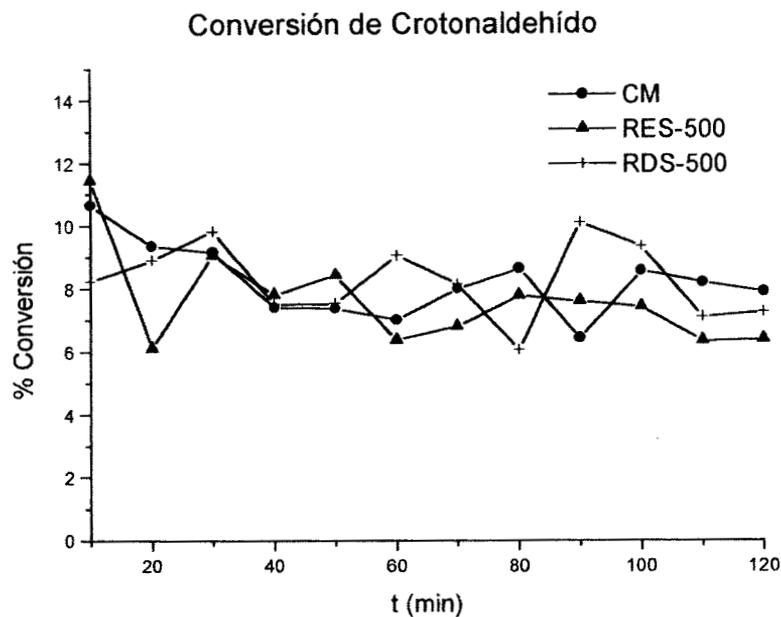


Fig. 5.15 Conversión del Crotonaldehído con el catalizador monometálico Pt/C (CM) y con los catalizadores bimetalógicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500).

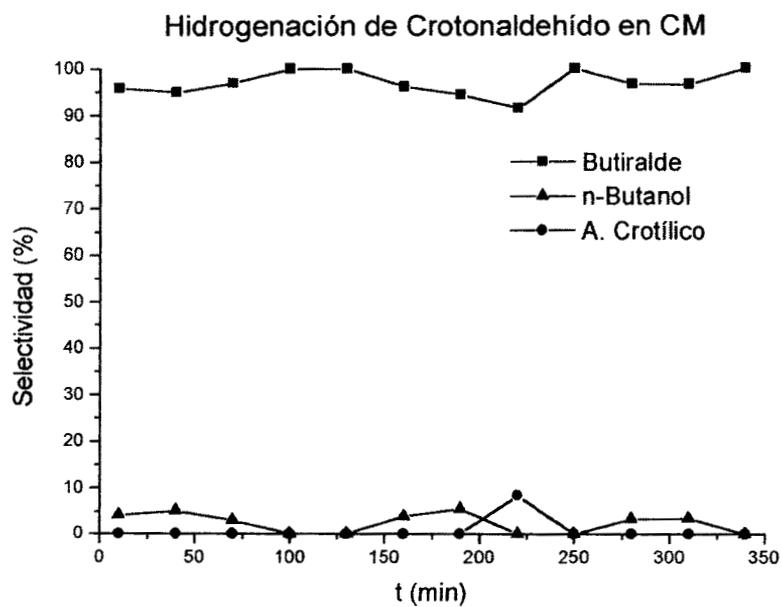


Fig. 5.16 Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador monometálico Pt/C (CM).

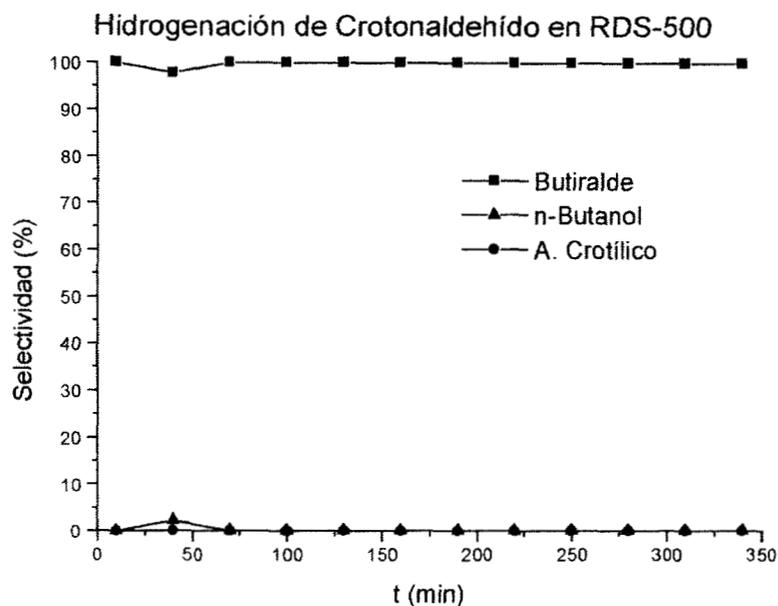


Fig. 5.17 Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RDS-500).

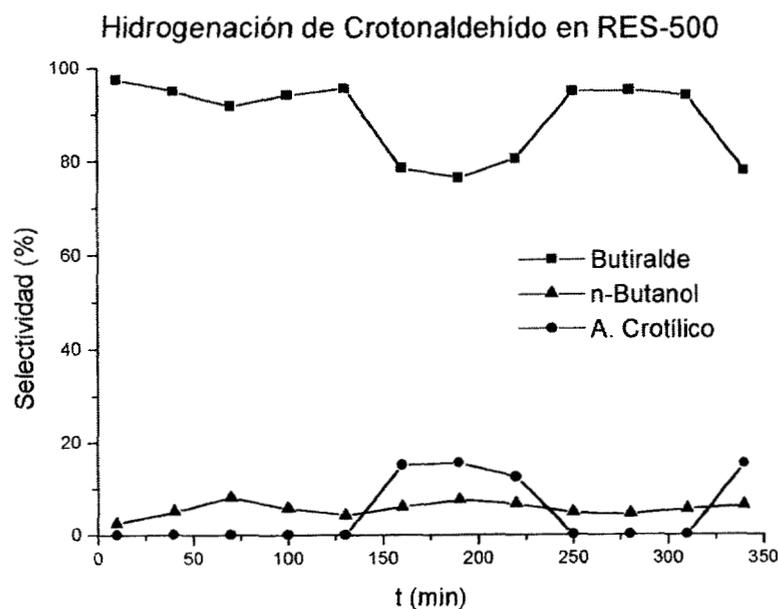


Fig. 5.18 Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RES-500).

5.3 DISCUSIÓN.

Se llevó a cabo el análisis composicional y estructural de partículas metálicas pequeñas de Pt y de Pt-Au de una serie de muestras preparadas por los métodos de reacción de óxido-reducción de superficies mediante el uso de solventes, usando los métodos de reducción directa (RDS) y de recarga (RES). Se utilizaron métodos físicos como la espectroscopía dispersiva de energía (EDS) para llevar a cabo el análisis composicional a nivel micro (varias micras) y nano (varios nanómetros) con un haz electrónico de diámetro de hasta 2 nm, permitiendo analizar partículas individuales de menos de 10 nm. La difracción de rayos X mostró la presencia de los planos cristalográficos del Pt, esto es (111), (200), (220), (311) y (222) que indican la formación de partículas de platino cristalinas (Figs. 5.1 y 5.2). Un pico de difracción pequeño correspondiente al plano Au(111) apareció en los patrones de difracción de rayos X en todos los sólidos Pt-Au/C (Figs. 5.1 y 5.2), los patrones de difracción de rayos X indican que el tamaño de cristal del oro no presenta cambios significativos con el incremento de la temperatura de reducción.

Los patrones de difracción de rayos X para las dos series de muestras (RES y RDS) mostraron un pico pequeño alrededor de 38.2° (2θ), correspondiente a la posición del plano Au(111), cercana a la posición Pt(111) que aparece en 39.8° . El cálculo del tamaño promedio de la partícula del oro (Tabla 5.2) indica que su crecimiento se lleva a cabo de manera lenta, con respecto al incremento de la temperatura de reducción, tanto para las muestras preparadas por reducción directa (RDS) como para las muestras preparadas por recarga (RES). Resultado opuesto al que se encontró en las preparaciones con agua, donde se observó que en las muestras preparadas por óxido-reducción directa el tamaño de cristal del Au creció más que en aquellas preparadas por recarga. Este resultado es compatible con las determinaciones realizadas por EDS, que excluyó la presencia de partículas monometálicas aisladas de Au, y generalmente mostró la presencia de partículas con ambos metales, como se indicó en las Figs. 5.7 y 5.8.

Se descarta la formación de una aleación Pt-Au con una estructura definida en un sólido no reducido, muestras RDS y RES, para este caso es claro que no existen esfuerzos en la red, ni la variación de distancias interplanares que podrían atribuirse a la formación de soluciones sólidas, sin embargo, para las muestras RDS-500 y RES-500 (tratadas a 500°C en H_2) la reflexión Au(111) se desplaza hacia la derecha, indicando la contracción de la red, lo que significa que átomos de Pt están entrando en la red de los cristales de Au y por tanto, la red de Au se contrae (Ley de Végard). El posible recubrimiento de la superficie de las partículas de Pt por una capa o

película delgada de Au es más homogéneo con el uso del alcohol etílico, como se observa en los patrones de difracción de rayos X de las Figs. 5.1 y 5.2, la fijación de la fase Au⁰ en el platino se lleva a cabo formando cristales pequeños más que la formación de cristales grandes de Au. También, los análisis EDS de los sólidos reducidos a altas temperatura mostraron un alto contenido de Au, lo que no está de acuerdo con los resultados obtenidos por AAS, ya que la cantidad de Au depositado en el sólido fue de 0.3% en peso del Au. Al igual que se mencionó en el capítulo anterior, la presencia de varias capas de Au cubriendo las partículas de platino, podrían afectar fuertemente las señales de rayos X característicos resultantes de la penetración del haz de electrones. En resumen, las capas de Au atenúan la señal de rayos X del Pt proveniente del núcleo de la partícula, mientras que la señal de rayos X del Au proveniente de las capas superiores de la partícula aumenta, debido a que no se filtran totalmente, dando una señal de rayos X del Au más alta respecto a la señal de Pt. Esto hace parecer que el contenido de oro de las partículas metálicas sean mayor que el de Pt, como se muestra en las Figs. 5.7 y 5.8.

En la Fig. 5.7 se presentan los resultados de los análisis por EDS de los catalizadores preparados por óxido-reducción directa, RDS. En la Fig. 5.7a, se observa que el método de preparación llevó a la formación de partículas bimetalicas con la relación Au/Pt de 1/3 que es la esperada para la formación de la monocapa, debido a que como se dijo anteriormente se requieren tres átomos de Pt para reducir un Au⁺³. Un tercio de la superficie expuesta de Pt por lo tanto queda cubierta por el Au. Esto implica una disminución de la accesibilidad de 1/3 (33%). Los resultados de EDS se acercan a los valores de la Tabla 5.4, ya que la accesibilidad disminuye un 40%. Desde luego, existe cierta accesibilidad en los valores de las partículas analizadas, pero esto se debe a las limitaciones propias que se encuentran cuando se comparan dos técnicas como son la técnica de quimisorción de hidrógeno y el EDS. Cuando la muestra se reduce a 150 °C en flujo de hidrógeno se observa un inicio de la sinterización del platino y una migración del Au sobre la superficie del platino, Fig. 5.7b. A 300°C de reducción, se observa en la zona de las partículas pequeñas un enriquecimiento en Au, éste recubre más la superficie del platino de acuerdo con modelo sugerido anteriormente, la probable coalescencia de las partículas de Pt ocurre llevándose a cabo una reconstrucción de la composición superficial Pt-Au. A 500 °C se observa una superficie más heterogénea donde un gran número de partículas se encuentran enriquecidas en Au. A esta temperatura, el modelo "cereza" en donde el Au cubre una mayor superficie del platino es el modelo adecuado ya que explica la enorme disminución en la

accesibilidad reportada en la Tabla 5.4. Un efecto muy parecido se encuentra en los catalizadores de Pt-Au/C preparados por el método de recarga (RES), donde se observa que con el incremento de la temperatura de reducción se obtiene una mayor estabilidad del oro, llegando a una mayor cobertura de la superficie del platino debido a la coalescencia del platino y a una migración del Au sobre su superficie.

La voltametría cíclica se utilizó por primera vez para determinar el número de átomos accesibles de platino en sistemas catalíticos bimetalicos Pt-Au soportados en grafito. Dado que se ha podido mostrar que en sistemas monometálicos como el Pt/C, el Ru/C y el Rh/C, la voltametría cíclica ha sido adecuada y creemos, que una extrapolación a nuestros catalizadores es aceptable.

Los resultados obtenidos por voltametría cíclica en los catalizadores Pt-Au/C se encuentran reportados en la Tabla 5.4. En la tabla podemos observar un efecto en la disminución de la accesibilidad que es más bien función de la temperatura de reducción que del método de preparación óxido-reducción (RDS) o recarga (RES).

En la Tabla 5.4 es notoria una disminución importante de la accesibilidad del platino por adición de oro cuando los catalizadores se preparan por (RDS) ya que el valor de la accesibilidad del catalizador inicial disminuye de 8 a 4.4%. Este resultado muestra que se logró el depósito de Au en un valor aproximado al 40% de la superficie expuesta por el platino. Sin embargo uno de los resultados más interesantes es que la accesibilidad del platino disminuye continuamente con la temperatura de reducción. Así se puede observar que el catalizador reducido a 500°C presenta solamente un 13 % de accesibilidad del catalizador inicial (Pt/C).

Los resultados anteriores indican que por efecto de la reducción se presenta una evolución en la composición de la superficie de la partícula metálica, ocasionada por una sinterización entre las partículas bimetalicas, ampliamente favorecida por la naturaleza laminar del soporte y por su baja área específica (12 m²/g). Sin embargo, la sinterización puede no ser la única razón de la disminución del área expuesta del catalizador inicial Pt/C. Si bien una sinterización a 500°C es una propuesta aceptable, la disminución de la accesibilidad del Pt a solamente el 13% del valor inicial puede sugerir otras hipótesis. Aceptando que las partículas bimetalicas coalezcan con la temperatura de reducción, por tener éstas un tamaño del orden de 10 nm, podríamos esperar que la disminución de área expuesta no sea superior a un 20%. El fenómeno observado parece estar relacionado con una reconstrucción de la superficie Pt-Au de las partículas, ya que éstas por ser

de mayor tamaño requieren una menor cantidad de Au para cubrir los átomos de platino expuestos. Si a este fenómeno le sumamos el efecto reportado de la segregación del Au cuando se encuentra en forma de aleación con el Pt, el resultado será que el tratamiento reductor con hidrógeno conduce a un modelo de cereza mejor definido que el que había antes de la reducción. Un modelo cercano a lo expuesto aquí es el que se mostró en la Fig. 5.19a.

Una tercera hipótesis es que debido al tratamiento reductor, el Au depositado sobre el soporte que se encuentre en exceso al necesario para formar una monocapa, coalece con las partículas bimetalicas Pt-Au, y se forman partículas bimetalicas de mayor tamaño, pero enriquecidas en Au. De hecho cualquiera de las tres hipótesis o una contribución de todas pueden explicar los resultados de la Tabla 5.4.

La actividad por sitio de la reacción de hidrogenación de *o*-xileno aumentó en los catalizadores de Pt-Au preparados por redox comparada con la del Pt/C de referencia, Tablas 5.5 y 5.6. Este incremento en actividad va de un factor 2 a un factor 4 pasando por un máximo en el catalizador reducido a 150 °C en los catalizadores preparados por RDS y de un factor 1.3 a 4.0 en los catalizadores preparados por el método RES, en los cuales el máximo se observa en el catalizador reducido a 300°C. Este incremento en la actividad en el sistema bimetalico podría explicarse mediante las siguientes hipótesis: i) efectos de tipo geométrico en los que el oro se encuentra bloqueando sitios activos de platino en superficie, como los sistemas Pt-Au/SiO₂ (8) y Pt-Au/Al₂O₃ (9), o bien, ii) por efecto de una interacción de tipo electrónico entre el platino y el oro, lo que podría modificar la densidad electrónica del platino, modificándose así la adsorción de las especies adsorbidas de reactivo como el hidrógeno y el *o*-xileno.

La hidrogenación de *o*-xileno da como productos el Cis- y el Trans- 1,2 dimetilciclohexano. Estudios de esta reacción han mostrado que la adición Cis-Trans de hidrógeno es sensible al tamaño de la partícula (2,3). La adición Trans se produce vía el mecanismo de "roll-over" (10) el cual sugiere que la adición de hidrógeno a la olefina, 1,2 dimetilciclohexeno sucede en el paso determinante de la estereoadición. Un tiempo de residencia largo de la olefina 1,2 dimetilciclohexeno favorece la formación del Trans 1,2-dimetilciclohexano. La olefina fuertemente adsorbida en pequeñas partículas (electrodeficientes) produce por lo tanto más producto Trans. Los catalizadores muestran tamaños de partícula metálica superiores a 7 nm, por lo tanto el fenómeno de la electrodeficiencia presentado por las partículas pequeñas causantes de

una mayor formación de Trans 1, 2 dimetilciclohexano no debería presentarse en nuestros sistemas.

En las Tablas 5.5 y 5.6 se observa que la selectividad Trans puede considerarse prácticamente constante en ambas series.

Por otro lado, la actividad por sitio no permanece constante como debería esperarse para una reacción insensible a la estructura, como es el caso para la hidrogenación de o-xileno (2,3).

En la bibliografía está ampliamente reportado que variaciones en la actividad por sitio en reacciones no sensibles a la estructura, pueden ser motivadas por los llamados efectos electrónicos que ocurren cuando dos metales se encuentran en contacto. Por medio del traslape de sus electrones la configuración electrónica global del Pt y del Au sufren modificaciones que se reflejan en sus propiedades catalíticas. Si aceptamos que la electronegatividad de los metales es un factor importante para que ocurra una transferencia limitada de carga del metal más electronegativo, Au 1.98, al metal menos electronegativo Pt 1.86, el Pt podría quedar con un ligero exceso de carga negativa, impidiendo que las partículas parcialmente deshidrogenadas (ricas en electrones) y causantes de la desactivación quedan fuertemente adsorbidas en los átomos de platino superficiales. A mayor temperatura de reducción se presenta una mayor sinterización y efectos de coalescencia entre el Au proveniente del soporte y las partículas de Pt. Un menor número de átomos de Pt expuestos (disminución de la accesibilidad) será el resultado de los tratamientos de reducción.

Sin embargo, estos átomos difícilmente sufrirán una desactivación causada por una fuerte adsorción de las moléculas parcialmente deshidrogenadas.

Al presentarse este fenómeno es de esperarse que el efecto del número de átomos modificantes de las propiedades electrónicas del Pt pase por un valor máximo traduciéndose en el máximo de actividad observado en ambas series.

Cuando la molécula de Pt adquiere una considerable electrodeficiencia debido a la gran cantidad de oro presente en los catalizadores reducidos a 500° nos encontramos en el caso extremo en el cual el platino ya no es capaz de adsorber el aromático.

En la Tabla 5.7 se reporta la actividad y la selectividad en la reacción de reformación de n-heptano con el catalizador de base, Pt, y con los catalizadores RDS-500 y RES-500 que se redujeron a 500 °C. Se observó que los catalizadores bimetalicos presentan una actividad por sitio superior a la del catalizador monometalico. Como se puede apreciar en las Figuras 5.7d y

5.8d de los análisis por EDS estos catalizadores presentan un espectro muy parecido lo cual nos lleva a pensar que el tratamiento térmico a 500°C de estos catalizadores preparados por 2 métodos variantes de la técnica de reacción óxido-reducción en superficie no es determinante en la obtención final de un catalizador reducido a alta temperatura. Puede considerarse que en este caso ambos catalizadores son semejantes en cuanto a su composición superficial lo que se manifiesta en su comportamiento catalítico. Si se asume que en estos catalizadores existe un tipo de interacción entre ambos metales Pt y Au, como se mencionó anteriormente entonces el Pt adquiere una densidad de carga negativa la cual impide la desactivación del mismo debido a especies parcialmente deshidrogenadas, obteniéndose una actividad por sitio superior al catalizador Pt/C, ya que como es conocido el Pt se desactiva fuertemente. Aunque los catalizadores bimetálicos presenten un bajo número de átomos de Pt accesibles, éstos presentan en compensación una actividad importante. La selectividad hacia los productos de craqueo disminuye con la presencia del Au como es de esperarse, esta reacción requiere de grandes conjuntos de átomos para realizarse. La deshidrociclización se ve ligeramente aumentada con la formación de tolueno y la desalquilación disminuida (formación de benceno) en los catalizadores de Pt-Au. Estas reacciones son bifuncionales pero el Pt puede realizarlas sin la acidez del soporte. La obtención de una mayor proporción de olefinas podría explicarse debido a que en estos catalizadores la adsorción de moléculas con alta densidad electrónica difícilmente se lleva a cabo, por lo que la molécula parcialmente hidrogenada se desorbe fácilmente. Esto explicaría también el alto contenido de tolueno y el bajo contenido de benceno, ya que el tolueno se desorbe rápidamente sin dar tiempo a la formación de benceno por desalquilación de tolueno.

La hidrogenación de crotonaldehído presenta un comportamiento muy parecido a la reacción de n-heptano en la actividad, un TOF mayor en los catalizadores bimetálicos RDS-500 y RES-500 reducidos a 500°C comparadas con el monometálico. Una interpretación en el mismo sentido explicaría la mayor actividad de estos catalizadores, ya que la densidad electrónica del Pt se modifica debido a una transferencia electrónica del Au al Pt impidiendo la desactivación del platino y favoreciendo una mayor actividad de los sistemas bimetálicos respecto al monometálico.

Los productos hidrogenados del crotonaldehído ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$) son el butiraldehído (hidrogenación de doble enlace C=C), alcohol croílico (hidrogenación del enlace C=O) y n-butanol (hidrogenación de ambos enlaces C=O y C=C). En Pt/C se encuentra una alta

selectividad hacia la hidrogenación de doble enlace C=C obteniéndose mayoritariamente butiraldehído, 93%. La adición de Au al platino favorece todavía más la formación de este compuesto, siendo en el catalizador RDS-500 el único producto. De acuerdo con la consideración anterior de que las moléculas con enlaces ricos en electrones difícilmente permanecen adsorbidas en una superficie de platino cuya estructura electrónica superficial fue modificada por la adición del Au. La reacción consecutiva con la obtención de butanol en el caso del platino se ve totalmente inhibida en el catalizador RDS-500 mientras que en el caso del catalizador RES-500 se alcanza a formar un 2%. La hidrogenación selectiva del enlace C=O definitivamente no se observa en ninguno de los catalizadores.

Se sabe que los efectos de naturaleza electrónica se manifiestan en toda su amplitud cuando las moléculas estudiadas son portadoras o contienen enlaces C-C no saturados. En efecto, el paso determinante depende de un enlace π , que requiere un fenómeno de retrodonación electrónica para que se lleve a cabo la reacción.

El hecho de haber estudiado dos tipos de moléculas de naturaleza diferente como son la reacción del metilciclopentano, molécula totalmente saturada y las reacciones de hidrogenación del o-xileno y del crotonaldehído que presentan enlaces no saturados, así como la reacción de n-heptano, en cuyo intermediario se forma una olefina, tuvo como objetivo que los efectos electrónicos y geométricos puedan manifestarse en función de la molécula orgánica estudiada.

5.4 CONCLUSION.

- 1) El depósito de Au sobre platino soportado en grafito por los métodos Redox, de óxido-reducción directa (RDS) y recarga (RES), empleando como solvente etanol muestran una interacción entre ambos metales.
- 2) Bajo la reducción en H₂, tanto la serie RDS como la RES, los átomos de Au presentan movilidad sobre las partículas de Pt, formando cristales de Au^o, sin embargo, el tamaño del cristal de Au no se modifica sustancialmente con el incremento de la temperatura de reducción, sino que se forman aleaciones verdaderas.
- 3) La accesibilidad metálica de los catalizadores iniciales disminuye en un valor cercano al 33%, valor esperado para la formación de la monocapa de Au sobre la superficie del Pt. Este resultado confirma que por cualquiera de los dos métodos RDS o RES la estequiometría propuesta requiere tres átomos de platino para reducir un Au³⁺ se cumple.
- 4) Por otro lado, cuando los catalizadores se reducen con hidrógeno, el número de átomos de Pt expuestos disminuye progresivamente con el incremento de la temperatura. La accesibilidad o átomos de platino expuestos disminuyen de 8% a valores cercanos a 1 o 2%.
- 5) La determinación de la actividad de los catalizadores bimetálicos en las reacciones de hidrogenación del *o*-xileno, deshidrociclización del *n*-heptano y en la hidrogenación del crotonaldehído, muestran que estos catalizadores son más activos que el catalizador de base Pt/C. La actividad de los catalizadores bimetálicos es del orden de tres a cinco veces superior dependiendo de la reacción estudiada.
- 6) El incremento en la actividad catalítica mostrado por los catalizadores bimetálicos, se explica en función de los efectos electrónicos producidos cuando dos metales con diferente electronegatividad se encuentran en contacto.
- 7) No se observan cambios en los patrones de selectividad en ninguna de las reacciones por efecto de la formación de partículas bimetálicas.

5.5 REFERENCIAS

1. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH, Germany, 1990.
2. R. Gomez, G. Del Angel, V. Bertin, React. Kinet. Catal. Lett., **1991**, 44, 517.
3. G. Del Angel, V. Bertin, A. Pérez, R. Gomez, React. Kinet. Catal. Lett., **1992**, 48, 259.
4. R.C. Yeates, G. Somorjai, J. Catal. **1987**, 103, 213.
5. J. W. A. Sachtler, G. Somorjai, J. Catal. **1983**, 81, 77.
6. B. D. Chandler, A. B. Schabel, C. F. Blanford, L. H. Pignolet, J. Catal. **1999**, 187, 367.
7. B. D. Chandler, A. B. Schabel, L. H. Pignolet, J. Catal. **2000**, 193, 186.
8. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, Appl. Cat. A: Gral. **1994**, 116, 179.
9. G. Espinosa, G. Del Angel, J. Barbier, P. Bosch, V. Lara, D. Acosta, J. Mol. Cat. **2000**, 164, 253.
10. Y. Inoue, J.M. Herrmann, H. Schmit, R.L. Burwell, J.B. Butt, B. Cohen, J.Catal. **1978**, 53, 301.

CAPITULO 6

RESULTADOS

CALCULOS MOLECULARES.

6.1 CALCULOS MOLECULARES

Se consideró un modelo constituido por un conjunto de 260 átomos de Pt y un plano del grafito con 2820 átomos de carbón (1,2). Primero, se “depositó” una partícula típica de Pt (FCC, simetría cubo-octaédrica), limitada por 12 caras cristalográficas $6x(111)$ y $6x(100)$, como se muestra en la Fig. 6.1. Se calculó la posición mas estable del sistema indicando que la cara (111) se pone en contacto con la cara (0001) del grafito, haciendo un ángulo de 5 grados respecto al plano del soporte (Fig. 6.1a). Después se depositaron átomos de oro metálico a porcentaje variable respecto al número total de átomos de platino, es decir 10, 50 y 75 %, como se indica en la Fig. 6.1. Se permitió una interacción libre entre los átomos de oro y el cristal de platino, obteniendo los resultados mostrados en la Fig. 6.1, donde puede observarse una vista lateral (Fig. 6.1a) y una vista frontal (Fig.6.1b). Se comprueba que para el caso que presenta 10% de oro, los átomos se depositan tanto en el plano (111) como en (100), con una ligera tendencia mayor hacia el plano (111). Con el incremento del número de átomos de Au (50%) sobre la partícula de platino, observamos que ahora tanto los bordes como las aristas de las partículas de Pt (111)/(100) se cubren de varias capas de oro, Figs. 6.1a y b. Finalmente, con un 75% de oro la partícula de platino se encuentra casi totalmente cubierta, formándose varias capas de oro.

Similarmente, se realizaron cálculos al azar sin considerar un arreglo inicial de la partícula de platino, es decir, se dejó que los átomos de platino se arreglaran por sí mismos aleatoriamente sobre el plano (0001) del soporte de grafito. Los resultados se muestran en la Fig.6.2a (vista lateral) y Fig.6.2b (vista frontal). Se forma la partícula de platino puro y después se agrega 10, 50 y 75 % de oro (Fig. 6.2). Se observa que la partícula de platino adopta una forma irregular de superficie rugosa, en la que los planos (111) y (100) apenas si se distinguen. La orientación preferente de las partículas de platino es la (111) en contacto con la (0001) del soporte de grafito, aparentemente no se presenta ninguna inclinación ($\varphi=0$). En cuanto se tuvo la partícula irregular

de platino, se realizó el cálculo para una interacción libre entre el oro y el platino, bajo las concentraciones mencionadas. En el caso de la partícula de Pt con 10 % de Au, se comprueba que el oro se encuentra depositado aleatoriamente sobre las partículas de Pt, preferentemente sobre los bordes, entre los planos (111)/(100), más que sobre los planos (111) y (100). Si se incrementa la proporción de Au a 50%, se observa que los átomos de oro se depositan preferentemente sobre las aristas y los vértices de las partículas de platino, impartiendo un perfil cuadrado, tal y como se observa en la Fig. 6.2a. Al incrementar la proporción de Au al 75 %, la partícula se cubre casi en su totalidad.

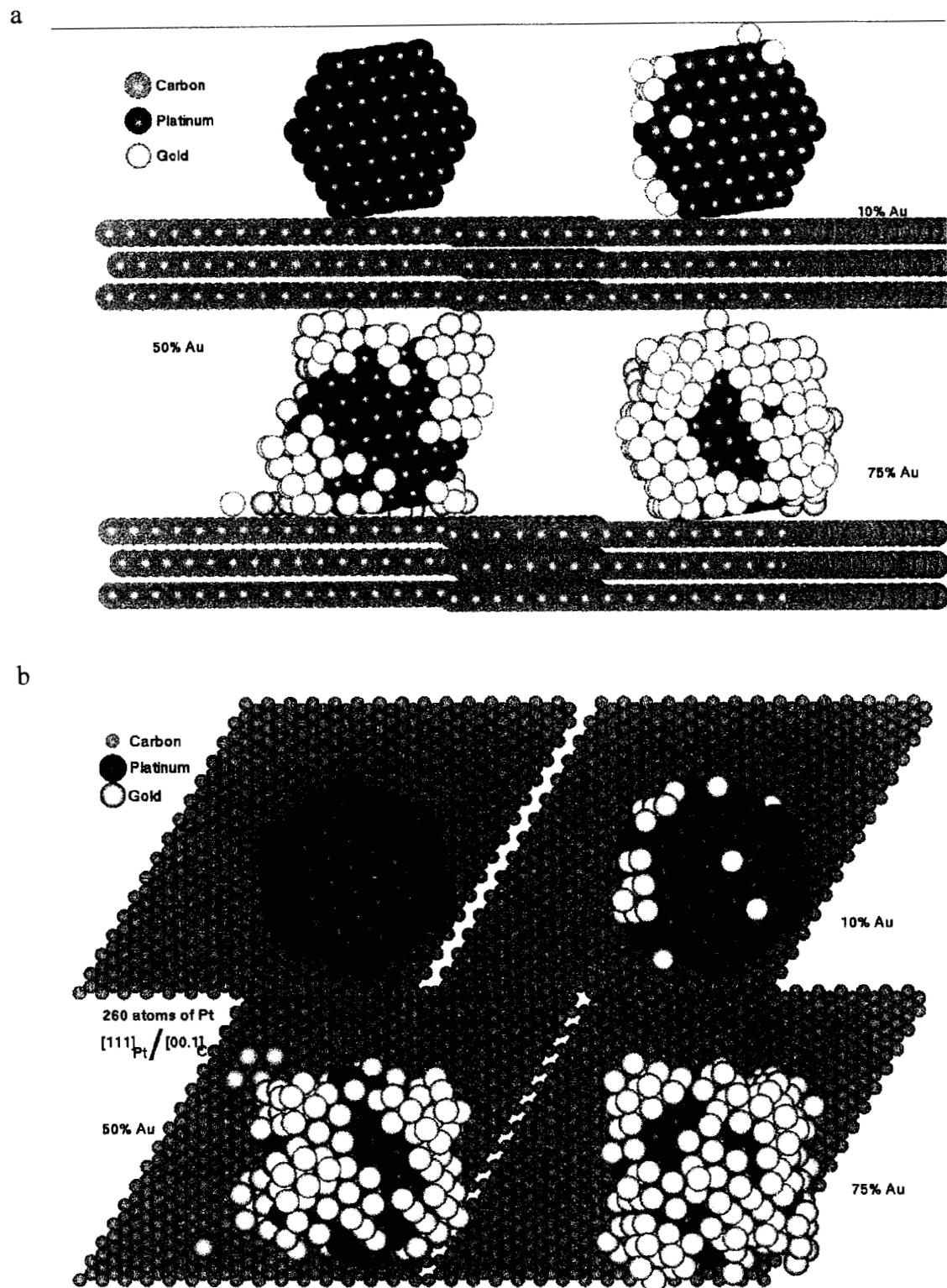
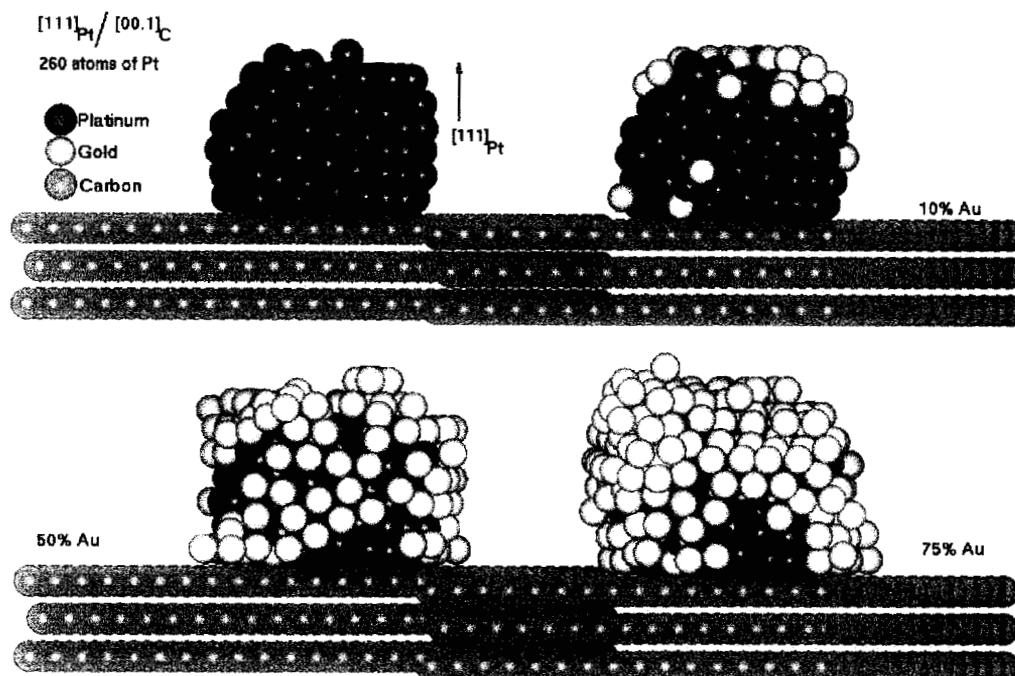


Fig. 6.1 Simulación molecular del catalizador Pt-Au/grafito. a) Vista lateral, b) Vista frontal, de un modelo de cristal regular de Pt.

a



b

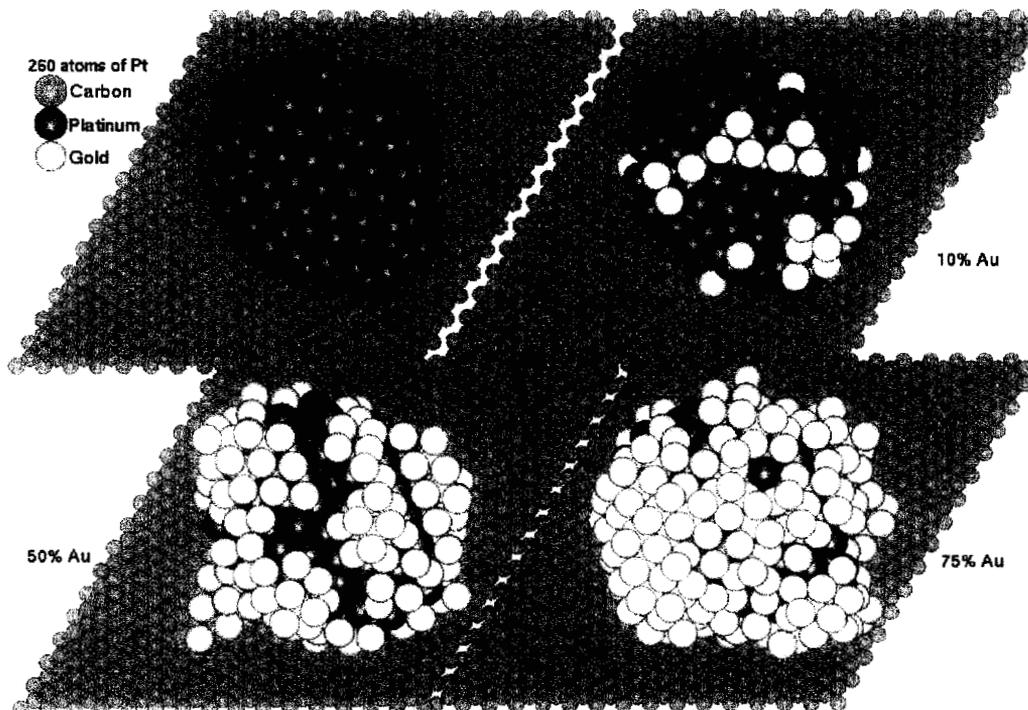


Fig. 6.2 Simulación molecular del catalizador Pt-Au/grafito. a) Vista lateral, b) Vista frontal, de un modelo de cristal irregular de Pt .

6.2 DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos por medio de cálculos de simulación molecular del sistema Pt-Au/C indican que en un modelo del cristal de Pt regular, el depósito del Au se lleva a cabo de manera aleatoria, es decir, se permite que el Au interactúe con el sistema Pt/C (Fig. 6.1), y alcance el arreglo más estable de mínima energía. Esto es posible debido a que el programa considera las fuerzas interatómicas de cada uno de los átomos. Se observó que el Au presenta más afinidad con el Pt que con el C, ya que los átomos de Au inicialmente interactúan tanto con el Pt como con el C, pero al adquirir su más baja energía, el Au emigra sobre la superficie de C hacia el cristal de Pt, obteniendo la configuración final de mínima energía mostrada en la Fig.6.1.

Así, para bajos contenidos de Au (10%), éste se deposita preferencialmente en los planos (111) y (200) del Pt, sin embargo, con el incremento del Au (50 y 75%) además de los planos mencionados antes se ocupan también los sitios de los vértices y los bordes entre los planos (111)/(200) ver Fig.6.1. Con el incremento de la cantidad de Au, algunas de las caras del cristal de Pt, presentan varias capas de Au.

El cristal de Pt irregular, se formó del crecimiento de manera aleatoria de átomos de Pt sobre el grafito (plano 0001), es decir, se permitió la interacción entre átomos de Pt con el plano (0001) del grafito hasta obtener la configuración de mínima energía, mostrada en la Fig.6.2. Después, se hizo lo mismo con el Au, es decir, se permitió la interacción entre átomos de Au con el sistema Pt/C, hasta alcanzar el arreglo más estable de mínima energía. Al igual que en el modelo regular, aquí también se observa la afinidad entre el Au con el Pt. Bajas concentraciones de Au (10%) probablemente se depositen al azar, sin embargo, con el incremento de la cantidad de Au (50 y 75%) el Au se deposita preferencialmente en las caras del cristal de Pt, formando incluso varias capas de Au en algunas de ellas.

A pesar de la formación de varias capas de Au sobre sitios específicos en los cristales de Pt, existen otros sitios de este metal que no se cubren y por lo tanto están expuestos en la superficie de la partícula bimetálica. Lo anterior es importante, y se relaciona con la actividad catalítica, ya que son estos sitios del Pt los que pueden ser centros activos para determinadas reacciones. En los resultados experimentales de la actividad catalítica se observó que siempre que se deposita Au sobre el Pt, la actividad del catalizador disminuyó.

6.3 CONCLUSION.

- 1) La simulación molecular permite determinar, que aún a altas concentraciones de Au, quedan sitios de Pt expuestos en la superficie de las partículas bimetálicas, que pueden contribuir en las reacciones catalíticas.

6.4 REFERENCIAS.

1. Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752 USA.
2. P. Del Angel, J. M. Dominguez, G. Del Angel, J. A. Montoya, J. Capilla, E. Lamy-Pitara, S. Labruquere, J. Barbier, *Topics in Catalysis* **2001**, aceptado.

CAPITULO 7

CONCLUSION GENERAL

- 1) La preparación de catalizadores bimetálicos soportados mediante los métodos de óxido-reducción de superficies, permitieron una interacción selectiva entre los metales Pt-Au, tanto las muestras preparadas en solución acuosa como aquellas preparadas con alcohol etílico.
- 2) Los métodos de óxido-reducción de superficies utilizados en este trabajo mediante el uso de solventes orgánicos (alcohol etílico), permitieron una interacción más homogénea entre los metales Pt-Au comparados con el agua.
- 3) Tanto los catalizadores reducidos y no reducidos forman agregados bimetálicos verdaderos, en los que el Au se deposita sobre la parte superior de las partículas de Pt, formando pequeños agregados como dímeros, trímeros, etc.
- 4) Bajo la reducción en H₂, los átomos de Au presentan movilidad sobre las partículas de Pt y forman cristales de Au⁰, teniendo un orden de mayor alcance en función del incremento de la temperatura de reducción.
- 5) Se comprobó que para la determinación de la superficie expuesta de Pt la técnica de voltametría cíclica da resultados convincentes. Este método para la determinación de la accesibilidad de átomos de platino, es en nuestro conocimiento la primera vez que se aplica en sistemas bimetálicos Pt-Au/C.
- 6) La disminución de la dispersión en función de la temperatura de reducción se explica según varias hipótesis. i) las partículas bimetálicas se sinterizan, ii) el Au³⁺ adicionado en exceso a la formación de la monocapa se reduce y sus partículas coalescen con las partículas bimetálicas, iii) en las partículas Au-Pt se favorece la formación de partículas bimetálicas en modelo "cereza". Es decir, el Pt se encuentra mayormente cubierto por átomos de Au. La formación de partículas "cereza" puede ser desde luego un efecto proveniente de las dos primeras hipótesis.
- 7) Cuando se deposita oro sobre el grafito solo, en condiciones similares a las preparaciones de los catalizadores bimetálicos, se observa un depósito de oro muy pobre, prácticamente nulo.

Sin embargo, cuando se usa el catalizador monometálico Pt/grafito, el depósito del oro se lleva a cabo generalmente en su totalidad.

- 8) Existe una tendencia en la distribución del tamaño de partícula para las muestras tratadas a alta temperatura (300 y 500 °C bajo hidrógeno), hacia la coalescencia de las partículas metálicas, mientras que aquellos sólidos no tratados mostraron un comportamiento similar al catalizador monometálico.

PERSPECTIVAS FUTURAS.

El método de óxido-reducción de superficies presenta un gran potencial en la preparación de catalizadores bimetálicos y multimetálicos soportados y no soportados. La novedad del método consiste en que las modificaciones se llevan a cabo realmente en la superficie del catalizador y a temperatura ambiente, pudiendo posteriormente someter al sólido a diversos tratamientos con el fin de modificar la superficie. Paralelamente, debido al desarrollo de la ciencia de superficies y a las nuevas tecnologías para el análisis de superficies, es posible aplicar métodos avanzados de análisis que en la actualidad permiten investigar a nivel atómico la interacción entre los metales.

También existe la necesidad de estudiar sistemas de catalizadores modelo, con el fin de localizar de manera específica fenómenos que puedan explicar el comportamiento de los catalizadores industriales.

Por lo que el futuro de nuevas líneas de investigación en sistemas bimetálicos y multimetálicos por medio de la óxido-reducción de superficies es prácticamente ilimitado.

ANEXO

JCPDS		41-1487	C (Grafito)				
		d(Å)	2th	l	h	k	l
		3.37563	26.382	100	0	0	2
Red:	Hexagonal	2.13865	42.223	2	1	0	0
Gpo. Esp.	P63/mmc (194)	2.03901	44.393	6	1	0	1
	a=2.4704 Å Alfa=90°	1.80737	50.453	1	1	0	2
	b=2.4704 Å Beta=90°	1.6811	54.543	4	0	0	4
	c=6.7244 Å Gamma=120°	1.54777	59.694	1	1	0	3
	Z=4	1.23408	77.245	3	1	1	0
		1.16038	83.186	3	1	1	2
		1.12084	86.826	1	0	0	6
		1.05672	93.597	1	2	0	1

JCPDS		4-802	Pt (Platino)				
		d(Å)	2th	l	h	k	l
		2.265	39.764	100	1	1	1
Red:	FCC	1.9616	46.244	53	2	0	0
Gpo. Esp.	Fm3m (225)	1.3873	67.456	31	2	2	0
	a=3.9231 Å Alfa=90°	1.1826	81.289	33	3	1	1
	b=3.9231 Å Beta=90°	1.1325	85.715	12	2	2	2
	c=3.9231 Å Gamma=90°	0.9808	103.511	6	4	0	0
		0.9	117.716	22	3	3	1
		0.8773	122.812	20	4	2	0
		0.8008	148.271	29	4	2	2

JCPDS		4-784	Au (Oro)				
		d(Å)	2th	l	h	k	l
		2.355	38.185	100	1	1	1
Red:	FCC	2.039	44.393	52	2	0	0
Gpo. Esp.	Fm3m (225)	1.442	64.578	32	2	2	0
	a=4.0786 Å Alfa=90°	1.23	77.549	36	3	1	1
	b=4.0786 Å Beta=90°	1.1774	81.724	12	2	2	2
	c=4.0786 Å Gamma=90°	1.0196	98.137	6	4	0	0
		0.9358	110.802	23	3	3	1
		0.912	115.264	22	4	2	0
		0.8325	135.422	23	4	2	2

BIBLIOTECA COORDINACION DE SERVICIOS
 DOCUMENTALES - DIPLOMATICA

JCPDS		15-43	Au ₃ Pt				
		d(Å)	2th	l	h	k	l
		2.25	40.041	75	1	1	1
Red:	Tetragonal	1.96	46.284	70	2	0	0
Gpo. Esp.	P4/mmm (123)	1.95	46.535	15	0	0	2
	a=3.92 Å	Alfa=90°	1.39	67.307	90	2	2
	b=3.92 Å	Beta=90°	1.34	70.178	25		
	c=3.90 Å	Gamma=90°	1.18	81.505	100	3	1
			1.174	82.011	25	1	1
			1.13	85.95	50	2	2
			0.98	103.63	40	4	0
			0.9	117.716	100	3	3
			0.895	118.784	10	3	1
			0.877	122.884	100	4	2
			0.873	123.856	10	2	0
			0.8	148.677	100	4	2

JCPDS		26-1080	C (Grafito)				
		d(Å)	2th	l	h	k	l
		3.348	26.603	100	0	0	4
Red:	Hexagonal	2.127	42.465	1	1	0	0
Gpo. Esp.	P63mc (186)	2.101	43.016	5	1	0	1
	a=2.456 Å	Alfa=90°	2.027	44.67	12	1	0
	b=2.456 Å	Beta=90°	1.92	47.306	3	1	0
	c=13.392 Å	Gamma=120	1.795	50.825	1	1	0
			1.674	54.794	6	0	0
			1.666	55.08	2	1	0
			1.54	60.026	3	1	0
			1.422	65.599	1	1	0
			1.228	77.699	4	1	1
			1.153	83.838	6	1	1
			1.133	85.668	1	1	0
			1.116	87.297	1	0	0
			1.05	94.381	1	2	0
			0.9902	102.142	4	1	1
			0.9883	102.415	1	1	0
			0.837	133.943	1	0	0
			0.8259	137.712	4	1	1
			0.7982	149.613	1	2	1

Propiedades físicas del platino y el oro.

Propiedad	Pt	Au
Número atómico	78	79
Masa atómica	195.08	196.9665
Configuración electrónica	(Xe)4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Estructura	fcc	fcc
Parámetro de red	0.39231 nm	0.40786 nm
Radio metálico	0.1385 nm	0.1442 nm
Densidad	21.41 g cm ⁻³	19.32 g cm ⁻³
Punto de fusión	1772° C	1064° C
Punto de ebullición	4170° C	2808° C
Primera energía de ionización	866 kJ mol ⁻¹	890 kJ mol ⁻¹

NOMENCLATURA.

- EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) Espectroscopía dispersiva de energía.
 HREM (High Resolution Electron Microscopy) Microscopía electrónica de alta resolución.
 DRX Difracción de rayos X.
 TGA (Thermo-Gravimetry Analysis) Análisis termo-gravimétrico
 TPR (Temperature-Programmed Reduction) Reducción a temperatura programada
 AAS (Atomic Absorption Spectrometry) Espectroscopía por absorción atómica
 MET Microscopía electrónica de transmisión.
 D_s Diámetro de las partículas metálicas
 BET (Bet, Emmet, Teller) Area específica
 VC Voltametría cíclica
 ET Electrodo de trabajo
 V Diferencia de potencial
 MCP Metilciclopentano
 2MP 2-metilpentano
 3MP 3-metilpentano
 n-C6 n-hexano
 V_A Velocidad de reacción.
 F Flujo de hidrógeno que pasa por el saturador.
 P_V Presión de vapor del reactivo en el saturador (Torr)
 M Masa del catalizador (gr)
 T Temperatura ambiente (K)
 %C_T Porcentaje de conversión total
 TOF (Turnover Frequency) Actividad por sitio.
 N Número de Avogadro
 A.S.T. Atomos totales en la superficie
 %Se Porcentaje de selectividad
 F_i Fracción molar del producto i
 F_{tot} Fracción molar total transformada
 MSI Molecular Simulations Inc.
 T_{mp} Temperatura de fusión.
 TRF Transformada rápida de Fourier
 C1-C6 Hidrocarburos ligeros
 C7⁺ Hepteno
 A. crotilico Alcohol crotilico.

RELACION DE FIGURAS.

Figura	Descripción	Página
2.1	a) Estructura del grafito eje de zona [001], vista frontal. b) Estructura del grafito eje de zona [110], vista lateral. En esta figura se observan los átomos que dan la propiedad laminar al grafito c) Representación esquemática de la estructura del grafito. Los átomos A (o) tienen un vecino exactamente debajo de la lámina. Los átomos B (•) están localizados arriba de un arreglo hexagonal de átomos.	8
2.2	Patrón de difracción de rayos X del Grafito, a) patrón experimental de 20-100° (2θ), b) patrón teórico de 20-100° (2θ) calculado con el programa CaRIne. Entre paréntesis en cada pico, se da el valor del ángulo (2θ) seguida de la intensidad. Las intensidades de ambos patrones no concuerdan exactamente, debido a que el grafito es laminar y por lo tanto presenta una dirección preferente, el cual no es considerado en el cálculo teórico.	9
2.3	Imágenes de alta resolución del grafito. a) Morfología laminar del grafito, las flechas señalan el grosor de la lámina. Sobre la lámina se observa un cristal de Pt. b) Agregados concéntricos de grafito señalados con C. Se observa un cristal de Au.	10
3.1	Sistema utilizado para la preparación de catalizadores bimetalicos Pt-Au/C por medio de reacciones de óxido-reducción de superficies.	21
3.2a	Diagrama de preparación del sólido Pt-Au/C por el método de óxido-reducción directa (RD).	24
3.2b	Diagrama de preparación del sólido Pt-Au/C por el método de recarga (RE).	25
3.3	Patrón de difracción de rayos X de la muestra 2.5%Au-2.5%Pt/C.	31
3.4	Señales que se desprenden de la interacción del haz electrónico con la materia de la muestra en el microscopio electrónico de transmisión.	32
3.5a	Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Pt. Los picos de Cu se deben a la rejilla de cobre utilizada para observar la muestra.	35
3.5b	Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Au.	36
3.5c	Análisis EDS de la muestra RE-BR, espectro de una partícula de Pt-Au.	37
3.6	a) TPR de las muestras H ₂ PtCl ₆ /C y Pt/C, b) TGA de la muestra H ₂ PtCl ₆ .	43
3.7	Diagrama del equipo empleado para la evaluación de los catalizadores.	45
4.1	(a) Patrones de difracción de rayos X del catalizador monometálico Pt/C (MC), de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C (DR-A, DR-AR, RE-B, RE-BR) preparados por redox y del catalizador bimetalico Pt-Au/C preparado por el método de coimpregnación (CI). Los patrones de difracción de la parte inferior (b) corresponden a una ampliación de la zona de interés. Para los picos de C ver Fig.2.2.	56
4.2	Imágenes de campo claro del catalizador monometálico Pt/grafito (CM). Se observan cristales de platino con diferente orientación cristalográfica.	59
4.3	Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/grafito (RD-A).	60
4.4	Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/C (RD-AR).	61
4.5	Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/C (RE-B).	62
4.6	Imágenes de campo claro del catalizador bimetalico Pt-Au/grafito RE-BR. En b) se observa un crecimiento preferencial en los bordes del grafito, por lo que los cristales de Pt son alargados.	63
4.7	Distribución de tamaño de partícula obtenida por MET del catalizador monometálico Pt/C (CM) y de los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C (RD-A, RD-AR, RE-B y RE-BR)	64
4.8	Análisis EDS del catalizador RD-A.	66
4.9	Análisis EDS del catalizador RD-AR.	66
4.10	Análisis EDS del catalizador RE-B.	67

4.11	Análisis EDS del catalizador RE-BR.	67
4.12	Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A.	70
4.13	a) Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A, b) TRF de la imagen de alta resolución, eje de zona [0,-1,1], c) TRF simulada para el Pt. El eje de zona concuerda con el experimental.	71
4.14	Imagen de alta resolución del catalizador bimetalico RD-A. En la imagen a) además de la partícula de Au se observan agregados concéntricos de grafito, los cuales están señalados con C. La imagen b) corresponde a una ampliación de región de la partícula de Au.	73
4.15	Imagen de alta resolución del catalizador RE-BR. Se observa una partícula bimetalica Pt-Au. Las flechas indican la frontera entre un elemento y otro.	74
4.16	Imágenes de alta resolución del catalizador RE-BR. En la imagen a) se observa una partícula de Pt que se encuentra en el borde de un cristal del grafito. Se observa la forma laminar del grafito, las flechas muestran el grosor. En la imagen b) se observa un cristal de Pt.	75
4.17	Conversión de hidrogenólisis de Metilciclopentano en función del tiempo.	77
4.18	Selectividad a 2-metilciclopentano (2MC5), 3metilciclopentano (3MC5) y n-hexano (n-c6) en la Hidrogenólisis del Metilciclopentano de los catalizadores mono y bimetalicos.	78
5.1	Patrones de difracción de rayos X de la serie RDS. La imagen superior corresponde a los patrones de difracción entre 20 y 100° (2θ), observándose los picos característicos del Pt, del Au y del C. La imagen inferior corresponde a la región de interés: entre 30 y 50° (2θ).	92
5.2	Patrones de difracción de rayos X de la serie RES. La parte superior presenta los picos de difracción característicos del Pt, del Au y del C. La parte inferior corresponde a la región de interés ampliada entre 30 y 50° (2θ), donde se observan los picos mas intensos del Pt y del Au.	93
5.3	Imagen de campo claro de RES.	95
5.4	Imagen de campo claro de RES-500.	95
5.5	Imagen de campo claro de RDS-150.	96
5.6	Imagen de campo claro de RDS-300.	96
5.7	Microanálisis EDS de los sólidos preparados por el método de óxido-reducción directa (serie RDS). La letra G dentro de las gráficas indica análisis globales (1-10 μm). Los números en la parte superior de las gráficas indican el tamaño de la partícula expresado en nanómetros (nm), estando ordenados de izquierda a derecha y de mayor a menor tamaño.	98
5.8	Microanálisis EDS de los sólidos preparados por el método de recarga (serie RES). La letra G dentro de las gráficas indica los análisis globales (1-10 μm). Los números en la parte superior de las gráficas indican el tamaño de la partícula (nm), estando ordenados de izquierda a derecha y de mayor a menor tamaño.	99
5.9	Conversión de Hidrogenación del o-xileno en función del tiempo. Serie RDS.	104
5.10	Conversión de la Hidrogenación del o-xileno en función del tiempo. Serie RES.	104
5.11	Conversión del n-heptano con el catalizador monometalico Pt/C (CM) y los catalizadores bimetalicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500).	108
5.12	Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador monometalico Pt/C (CM).	108
5.13	Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RDS-500).	109
5.14	Selectividad en la reformación del n-heptano con el catalizador bimetalico Pt-Au/C (RES-500).	109

5.15	Conversión del Crotonaldehído con el catalizador monometálico Pt/C (CM) y con los catalizadores bimetálicos Pt-Au/C (RDS-500 y RES-500).	111
5.16	Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador monometálico Pt/C (CM).	111
5.17	Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador bimetálico Pt-Au/C (RDS-500).	112
5.18	Selectividad en la Hidrogenación del Crotonaldehído con el catalizador bimetálico Pt-Au/C (RES-500).	112
6.1	Simulación molecular del catalizador Pt-Au/grafito. a) Vista lateral, b) Vista frontal, de un modelo de cristal regular de Pt.	125
6.2	Simulación molecular del catalizador Pt-Au/grafito. a) Vista lateral, b) Vista frontal, de un modelo de cristal irregular de Pt .	126

RELACION DE TABLAS.

Tabla	Descripción	Página
3.1	Preparación de los catalizadores Pt-Au/grafito mediante los métodos de Oxido-reducción Directa (RD), Recarga (RE) y Coimpregnación (CI)	23
3.2	Preparación de catalizadores Pt-Au/grafito por Oxido-reducción Directa (RDS) y Recarga (RES). Se determinó el contenido metálico por AAS.	28
3.3	Resumen de las aplicaciones de los métodos de difracción de rayos X al estudio de catalizadores.	29
4.1	Preparación de catalizadores Pt-Au/grafito por Oxido-reducción Directa (RD), Recarga (RE) y Coimpregnación (CI).	54
4.2	Determinación del tamaño de partícula promedio por MET y de cristal por DRX.	65
4.3	Análisis químico composicional del Au y Pt por medio de los métodos de AAS y EDS (% en peso)	68
4.4	Distancias interplanares (d) para el Au, Pt y Au ₃ Pt (Tomados de la base de datos JCPDS)	72
4.5	Accesibilidad (%) del platino en los catalizadores Pt-Au/grafito obtenida por voltametría cíclica y quimisorción de hidrógeno.	76
4.6	Hidrogenólisis de MCP en los catalizadores mono y bimetálicos.	77
5.1	Condiciones de preparación de los sólidos Pt-Au/grafito por medio de Oxido-reducción Directa (RDS) y Recarga (RES).	90
5.2	Tamaño de partícula promedio obtenida por medio de MET y DRX.	97
5.3	Análisis químico elemental del Au y del Pt por medio de los métodos de AAS y EDS (% en peso).	101
5.4	Accesibilidad (%) del platino en los catalizadores Pt-Au/grafito obtenida por voltametría cíclica.	102
5.5	Hidrogenación del o-Xileno (serie RDS).	105
5.6	Hidrogenación del o-Xileno (serie RES).	105
5.7	Reformación de n-heptano de las muestras CM, RDS-500 y RES-500.	107
5.8	Hidrogenación de crotonaldehído utilizando las muestras CM, RDS-500 y RES-500.	110