

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD IZTAPALAPA

"ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA DE
CATALIZADORES DE Pt-TiO₂ PREPARADOS POR
EL METODO SOL-GEL EN LA REACCION DE
HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO".

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

EDUARDO ROMERO DOMINGUEZ

MEXICO, D.F.

ABRIL DE 1993

Este trabajo fue realizado en el área de Asistencia Operacional de la Gerencia de Catálisis de la Subdirección General de Investigación Aplicada del Instituto Mexicano del Petróleo.

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

Al Dr. RICARDO GOMEZ ROMERO, Director de esta Tesis, por su valiosa orientación y confianza que me brindó en el desarrollo de este Trabajo.

Al Dr. ISAAC SCHIFTER SECORA, Gerente de Investigación de Catálisis y Materiales del Instituto Mexicano del Petróleo, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo y sus acertados comentarios.

A la Dra. VIRINEYA SONIA BERTIN MARDEL, integrante del Area de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa , por sus valiosos comentarios en el presente trabajo.

A la Dra. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES, integrante del Area de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, por haber aceptado ser sinodal en el presente trabajo.

Al Grupo de Asistencia Operacional de la Gerencia de Catálisis del Instituto Mexicano del Petróleo, por su ayuda y apoyo en la realización de este trabajo.

A todos mis compañeros de Maestría por haber compartido sus conocimientos y experiencias conmigo.

A las autoridades del Instituto Mexicano del Petróleo y a todas aquellas personas que directa e indirectamente participaron en el desarrollo de este trabajo.

Con respeto

a mis PADRES

a mis FAMILIARES

y AMIGOS

INDICE

	PAG.
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	4
CAPITULO I	5
PRINCIPIOS DEL METODO SOL-GEL Y PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	
CAPITULO II	10
CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	
CAPITULO III	37
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA	
CAPITULO IV	
ESTUDIO DE LA DESACTIVACION	47
DISCUSIONES	56
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFIA	61

INTRODUCCION

Una reacción de suma importancia es la hidrogenación de Alquinos a Alquenos porque éstos últimos son de gran interés en la industria de síntesis orgánica, los mejores catalizadores utilizados en estas reacciones son de paladio soportado en Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , CaCO_3 ; en concentraciones de Pd de alrededor de 0.5 % en peso; este tipo de reacciones generalmente se realizan en fase líquida y en reactor tipo batch^[1-5] (Tabla I).

Estos catalizadores son utilizados en la industria para obtener diversos compuestos etilénicos de gran utilidad en el campo de los polimeros o como agentes limpiadores de sustancias etilénicas cuando están contaminadas por acetilénicos^[6,7]. Para lograr esto se ha intentado preparar un catalizador más selectivo y aumentar la conversión a etilénicos.

También se sabe que la selectividad a etilénicos depende del tamaño de partícula; a partículas pequeñas mayor selectividad^[6], de ahí el bajo contenido metálico de los catalizadores industriales utilizados en estas reacciones^[8-12] (Tabla II).

Para obtener una alta dispersión del metal se varía el contenido metálico, la textura del soporte o se forman aleaciones ejemplo Pd-Au .

La demanda de nuevos materiales catalíticos tiene interesados a numerosos grupos de investigadores en la preparación de estos por métodos no tradicionales, para satisfacer las necesidades de cada proceso en los cuales son usados^[13,14,15].

Los catalizadores metálicos juegan un papel crucial para la manufactura fina de la industria química y petroquímica. Generalmente; la actividad catalítica está relacionada a la actividad del elemento y su dispersión en

TABLA I

INFLUENCIA DE DIVERSOS CATALIZADORES EN LA VELOCIDAD Y SELECTIVIDAD (S_1 Y S_2) DE DOS CONVERSIONES EN LA SEMI-HIDROGENACION DE 0.46 M DE FENIL-ACETILENO EN CH_3OH A 306K Y PRESION DE H_2 DE 0.414 MPa SOBRE 0.01 g DE CATALIZADOR ^[3].

VELOCIDAD mmol <hr/> s g _{Pd}	S_1 %	S_2 %	CATALIZADOR
8.2	91	87	Pd ₃ -PS ₄₀₀ - (4) A
11.4	88	84	Pd ₃ -PM- 2- (4) A
16.6	97	93	Pd ₅ -Al ₂ O ₃ - E-207-D.
37.2	97	95	Pd ₁₀ -Ca CO ₃ (Fluka)
34.2	97	96	Pd ₅ -Ca CO ₃ -E-406-D.

TABLA II

DATOS DE CONSTANTES DE VELOCIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA SEMI-HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO , UTILIZANDO COMO SOLVENTE N-HEPTANO 0.26M^[8].

K VELOCIDAD mol <hr/> s mg _{Pd}	P H_2 (atm)	SELECTIVIDAD %	CATALIZADOR Pd 1 % /
2.5	1	91	A
13.8	10	75	A
2.0	1	96	B
11.6	10	78	B
1.8	1	92	C
9.3	10	83	C

A = SiO₂ 94% , Al₂O₃ 5% , Na₂O 1% ; B = SiO₂ 78% , Al₂O₃ 18% , Na₂O 11% y C = SiO₂ 68% , Al₂O₃ 17% , Na₂O 15% .

el soporte. Los metales que se usan con mayor frecuencia en reacciones de hidrogenación son los de los grupos 7A,8 y 1B, pero los más utilizados son el platino y el paladio. Estos metales se soportan en óxidos como SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , etc., pero este método presenta algunas desventajas. Si la impregnación es realizada en condiciones tales que el metal no queda fijado en la superficie del soporte, el metal puede precipitarse, cristalizarse o descomponerse durante el secado.

Por lo tanto, el diámetro del cristal y la dispersión pueden depender de muchos parámetros como, textura del soporte, solubilidad del precursor, velocidad de secado, etc. y la superficie resultante del sólido puede ser químicamente heterogénea.

El paladio es el metal más usado en la hidrogenación selectiva, pero usualmente presenta baja actividad catalítica. El catalizador ideal sería uno con un metal más activo, como el platino, pero que tuviera la selectividad del paladio.

Como reacciones prueba se seleccionaron:

HIDROGENACION DE ORTO-XILENO.- En la hidrogenación de este dialquilbenceno, el estudio de la selectividad de los estereoisómeros cis y trans dimetilciclohexano podría ser de gran utilidad para obtener información sobre los posibles cambios de las propiedades intrínsecas de los metales, como actividad catalítica, tiempo de vida y selectividad.

HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO.- Se seleccionó esta reacción porque en ella se han realizado los estudios de hidrogenación selectiva de catalizadores de Pd soportado en SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O y CaCO_3 ; por diversos investigadores como Sabatier y Senderes, Pall y Hatmann y Aramendia y col^[1,2,3] y como el producto más viable de obtener en esta reacción es el etilbenceno, lo interesante del comportamiento de nuestros catalizadores es que detengan la reacción en la producción de estireno.

OBJETIVOS

Preparar catalizadores de platino soportados en TiO_2 por el método SOL-GEL y estudiar su comportamiento catalítico, comparandolos con el catalizador de Pt/TiO_2 obtenido por impregnación.

Encontrar un catalizador de Pt/TiO_2 que presente el mismo o mejor comportamiento catalítico que los catalizadores de Paladio soportados en diferentes materiales utilizados en reacciones de hidrogenación selectiva.

La finalidad de éste trabajo es encontrar un catalizador que hidrogene selectivamente el grupo acetilénico para que dé el producto parcialmente hidrogenado (Estireno) en la reacción de hidrogenación de Fenilacetileno. El fenómeno de selectividad juega un papel muy importante en este tipo de reacciones debido a que el grupo fenil no es un compuesto inerte en el estado inicial de la reacción.⁽⁵⁾.

Para esto en este estudio se prepararon catalizadores de platino soportado en dióxido de titanio utilizando el método SOL - GEL, con la finalidad de tener diferencias en el comportamiento catalítico en relación a catalizadores de Pt/TiO_2 preparados por métodos tradicionales.

Como reacciones de prueba se seleccionaron la Hidrogenación de orto-xileno e Hidrogenación de fenilacetileno.

CAPITULO I

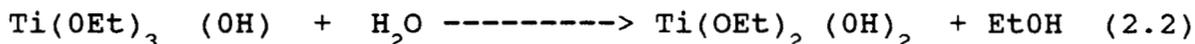
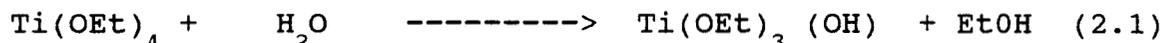
PRINCIPIOS DEL METODO SOL-GEL Y PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Este método consiste de la hidrólisis y la policondensación de un tetraetóxido de titanio^[16-19], el cual en la solución inicial contiene ácido cloroplatinico en una concentración bastante homogénea. El gel resultante es un sólido altamente hidroxilado que contiene una fracción de metal en la red de TiO_2 . Después del tratamiento térmico, el soporte queda totalmente deshidroxilado .

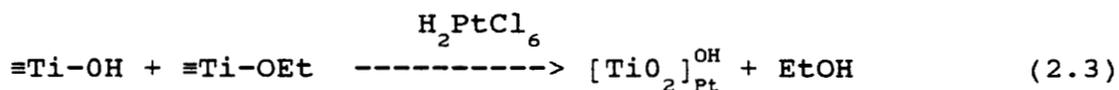
Ultimamente el método sol-gel ha despertado bastante interés en la fabricación de vidrios, los cuales presentan mayor homogeneidad y pureza que los vidrios obtenidos por el método tradicional .

Es difícil establecer las consideraciones termodinámicas y cinéticas que nos permitan predecir los mecanismos por los cuales tienen lugar las reacciones de hidrólisis y polimerización . Sin embargo, algunos autores^[20-22] han establecido que suceden de la siguiente manera.

HIDROLISIS



CONDENSACION



La hidrólisis ocurre al mezclar el alcóxido y el agua usando etanol como solvente (reacciones 1y2). Durante el proceso de polimerización (reacción 3) los grupos reactantes hidroxilo y etoxi forman tiloxanos. La estructura primaria del gel así como sus propiedades, quedan determinadas en este estado. El metal interactúa con los nucleófilos del tetraetóxido de titanio formados en el medio durante el estado de polimerización causando una repulsión electrostática en la reacción .

El gel resultante es homogéneo con el metal disperso en el soporte . Este método presenta, entre otras las siguientes ventajas: (a) los precursores (alcóxidos) son fácilmente purificados; (b) los materiales obtenidos son muy homogéneos; (c) existe facilidad para introducir nuevos elementos en la red; (d) el sólido resultante y la velocidad de reacción puede ser controlado durante la hidrólisis; (e) el sólido final tiene una alta pureza.^[23] Por lo que se tiene la posibilidad de preparar nuevos sólidos no cristalinos con las propiedades y características deseadas .

PREPARACION DE CATALIZADORES

Se prepararon 5 catalizadores de la siguiente forma: cuatro fueron preparados con la utilización del método sol-gel y uno por impregnación. A continuación se describen las técnicas utilizadas.

a) El catalizador $\text{Pt-TiO}_2\text{-SG-OH}^-$, se preparó de la siguiente manera:

En un matraz a reflujo con agitación se mezclaron 10 ml de etanol con la cantidad necesaria de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para que el contenido final de platino fuera de 1% en peso, después de 15 min se agregan 20 ml de agua y 4 ml de NH_4OH en la concentración necesaria para dar una pH de la solución de 9 y por último se adicionan 24.1 ml de tetraóxido de titanio gota a gota durante 24 horas, manteniendo el reflujo.

b) El catalizador $\text{Pt-TiO}_2\text{-SG-H}^+$, se preparó de la misma manera que el anterior solo que en vez de agregar NH_4OH se utilizó HCl diluido para que la solución diera un pH = 3.

c) El catalizador $\text{Pt-TiO}_2\text{-SI-OH}^-$, fué preparado por impregnación de un soporte de TiO_2 elaborado por el método sol-gel a pH=9 con la cantidad necesaria de ácido hexacloroplatinico para dar 1% en peso de Pt y se agregaron 20 ml de agua, la suspensión fue agitada hasta secado.

d) El catalizador $\text{Pt-TiO}_2\text{-SI-H}^+$, se preparó de la misma manera que el anterior, sólo que en vez de agregar NH_4OH se utilizó HCl diluido para dar un pH = 3

Todos Los geles resultantes fueron secados a 70°C por 12 horas y calcinados a 400°C por 4 horas.

e) Para comparar las propiedades catalíticas de los catalizadores anteriores, se preparó un catalizador con 1% en peso de platino, impregnando un soporte industrial (TiO_2 Degussa, previamente calcinado) con una disolución de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Este catalizador se secó a 70°C por 24 horas y se calcinó a 400°C por 4 horas. La preparación de los 5 catalizadores se resume en la Tabla III .

TABLA III

CATALIZADOR	%Pt	pH	CARACTERISTICAS DE PREPARACION
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	1	9	METODO SOL-GEL
Pt-TiO ₂ -SG-H ⁺	1	3	METODO SOL-GEL
Pt-TiO ₂ -SI-OH ⁻	1	9	METAL IMPREGNADO
			SOPORTE SOL-GEL
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	1	3	"
Pt-TiO ₂ - I	1	3	IMPREGNACION EN SOPORTE DEGUSSA

Los reactivos usados y sus características se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV

REACTIVO	MARCA	% PUREZA
TETRAETOXIDO DE TITANIO	ALFA	99.00
ETANOL	BAKER	99.80
NH_4OH	BAKER	99.00
HCl	BAKER	36% Con.
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ICNK	99.90

CAPITULO II

CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

MICROSCOPIA DE BARRIDO .

La microscopía electrónica es una técnica que consiste en bombardear una muestra con un haz de electrones , provenientes de un filamento a quien se le asocia una longitud de onda . Al incidir los electrones sobre la muestra , son difractados o rebotados , con lo cual se puede tener información acerca de la topografía y morfología de los cristales asi como su composición química .

La imagen en microscopía electrónica de barrido se forma a partir de electrones secundarios provenientes de la interacción del haz electrónico con la muestra , la señal recogida es enviada al tubo de rayos catódicos , teniendo una correspondencia uno a uno entre la muestra y los puntos de dichos tubos . A diferencia de un microscópio óptico , o un microscópio electrónico de transmisión , no existe una imagen real en el sentido estricto de la palabra , sino que la imagen consiste en la reconstrucción o mapeo en el tubo de rayos catódicos , esta imagen se produce por la operación de transformación del espacio de la muestra al espacio del tubo de rayos catódicos . El equipo utilizado fue un microscópio GEOL JSN - 35 CF .

MICROSCOPIA DE TRANSMISION (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es de gran utilidad en la caracterización de catalizadores . Esta técnica nos da información acerca del tamaño de partícula , morfología de los mismos y fases cristalinas a través de la difracción electrónica ; y consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones producidos por emisión termoiónica de un filamento .

La focalización de este haz de electrones sobre la muestra, es efectuada con la ayuda de dos lentes condensadores electromagnéticas. El haz atraviesa la muestra, donde algunos electrones son dispersados, y después de haberla atravesado, entra al campo de la lente objetiva, la cual produce una imagen amplificada de la muestra. La imagen formada por la lente objetiva, es tomada por una lente intermediaria que permite reamplificar la imagen. Esta última imagen es proyectada sobre una pantalla fluorescente por una lente proyectora. Finalmente, debajo de la pantalla, se encuentran placas fotográficas para registrar la información y analizarla posteriormente. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico GEOL JSN - 35 CF.

AREA ESPECIFICA Y POROSIMETRIA.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realiza por absorción de una sustancia líquida o gaseosa. Las áreas específicas BET de las muestras se determinaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000, usando nitrógeno como gas de análisis.

QUIMISORCION.

La caracterización por quimisorción de gases es de uso prácticamente obligado en catalizadores metálicos para medir la superficie activa y consiste en las interacciones de naturaleza química entre el adsorbato y adsorbente y se puede comparar a la formación de un enlace químico en el que sólo intervienen algunas moléculas del sólido.

Los estudios de quimisorción para medir la adsorción selectiva de los catalizadores se hizo por medio del método volumetrico, determinando el número de sitios activos por quimisorción de H_2 y O_2 a temperatura ambiente y a presiones cercanas a 1×10^{-6} torr.

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES.

Las reacciones de hidrogenación de Orto-Xileno y Fenil-acetileno se llevaron a cabo en un sistema experimental esquematizado en la Figura 1 bajo las siguientes condiciones de operación.

CONDICIONES DE OPERACION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Presión de operación -----Atmosférica

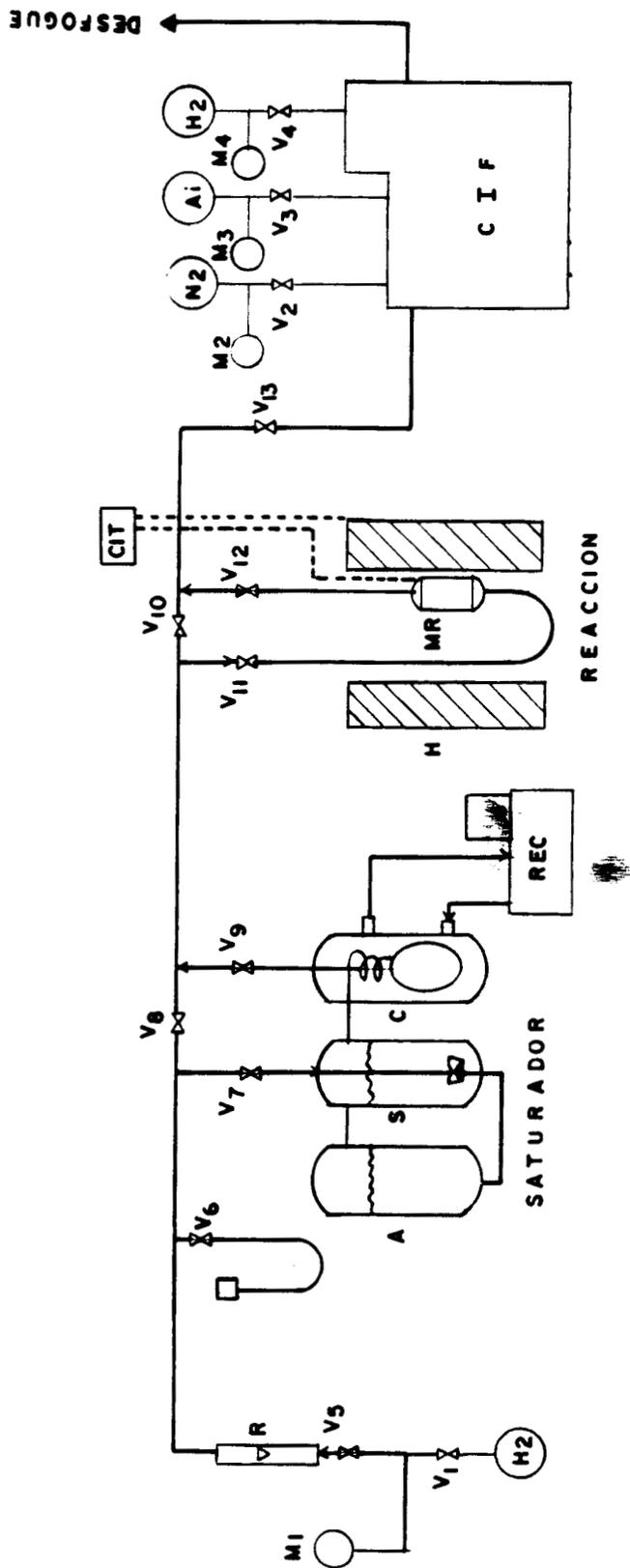
Temperatura del saturador-----14°C

Temperatura del reactor-----15°C

Cantidad de catalizador- -----20 mg

Flujo de hidrógeno-----3.6 lt/hr.

El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo de ionización de flama, marca Perkin Elmer modelo 8410 y utilizando una columna megaboro (metil-fenil-silicon de 15 m.x 0.20 μ m).el cromatograma de análisis se presenta en la Figura 2 .



- | | | | |
|------------------|-----------------------|-----|---|
| H ₂ - | HIDROGENO | S | SATURADOR |
| N ₂ - | NITROGENO | C | CONDENSADOR |
| Ai - | AIRE | REC | RECIRCULADOR |
| V ₁ - | V ₄ - | CIT | CONTROLADOR E INDI-
CADOR DE TEMPERATURA |
| M ₁ - | M ₄ - | H | HORNO |
| R - | MANOMETROS DE PRESION | MR | MICROREACTOR |
| V ₅ - | V ₁₃ - | CIF | CRONATOGRFO DE FID |
| A | ALIMENTADOR | | |

FIG. 1 SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA REACCION DE HIDROGENACION DE FENIL ACETILENO

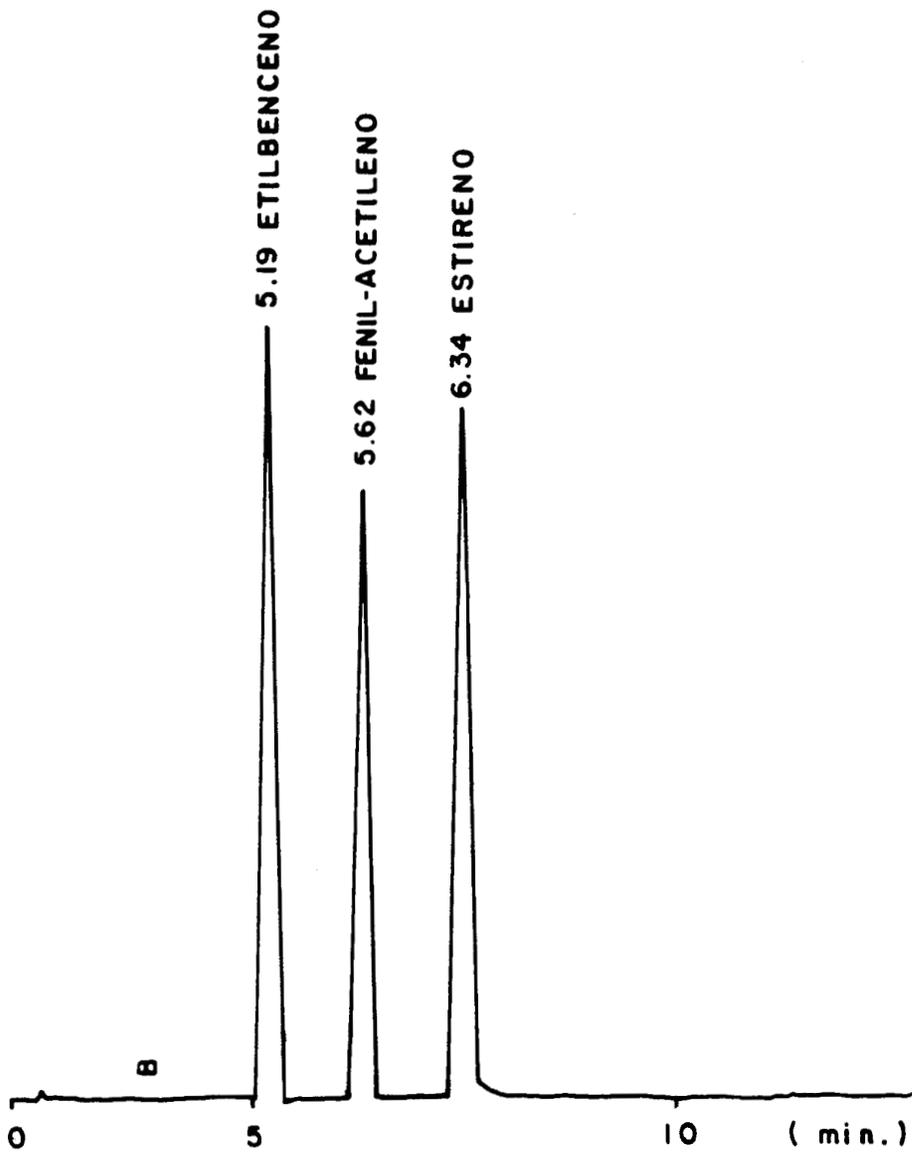


FIG. 2 - CROMATOGRAMA DE ANALISIS EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE FENIL ACETILENO

RESULTADOS, DISCUSIONES Y CALCULOS

MICROSCOPIA DE BARRIDO.

Las muestras se observaron por separado en un microscópio electrónico de barrido a las ampliaciones que se consideraron convenientes. Las micrografías que se presentan en las Figuras 3 y 4 son representativas del material que constituyen los catalizadores de Pt/ TiO₂ preparados por el método sol-gel de tipo básico y ácido respectivamente.

En ellas se observa que este tipo de catalizadores están conformados por partículas de tamaños muy variados (predominando las pequeñas), amorfas, constituyendo agregados y/o aglomerados.

En las Figuras 5 y 6 presentamos las micrografías que muestran la morfología del material que constituyen los catalizadores de Pt/ TiO₂ preparados por la impregnación de platino sobre soportes preparados por el método sol-gel de carácter ácido y básico respectivamente.

En estas figuras podemos observar que este tipo de catalizadores están conformados por agregados y/o aglomerados de partículas (muy compactos) de formas redondeadas y además partículas grandes de forma irregular recubiertas de partículas pequeñas.

En la Figura 7 se presenta la micrografía del material que constituye el catalizador de Pt/ TiO₂ preparado por impregnación de platino sobre un soporte comercial de TiO₂ Degussa.

En esta figura se observa que este catalizador está constituido por partículas variadas que forman agregados y aglomerados de partículas de formas poliedricas.

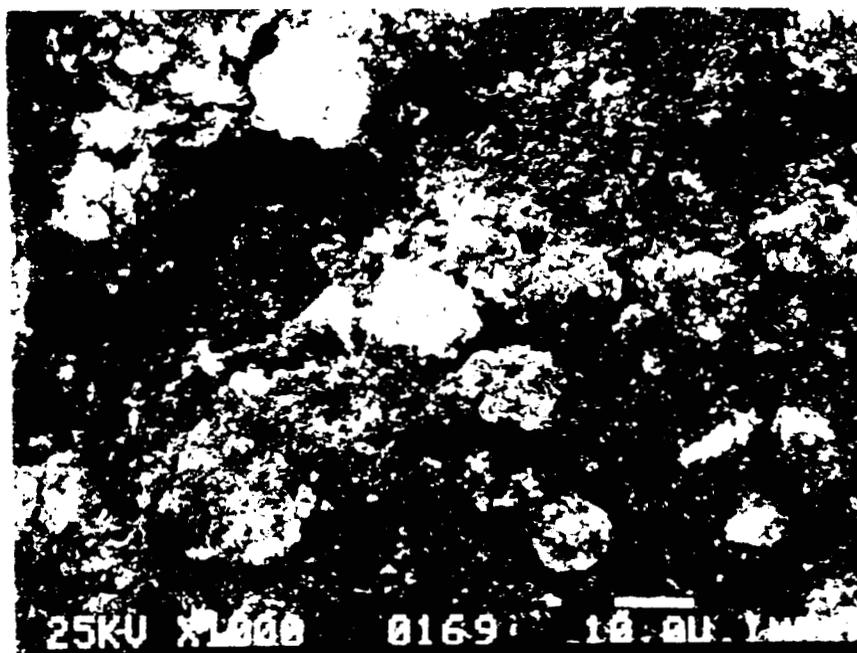


Figura 3 . Catalizador de Pt / TiO₂ Sol - Gel preparado Básico.

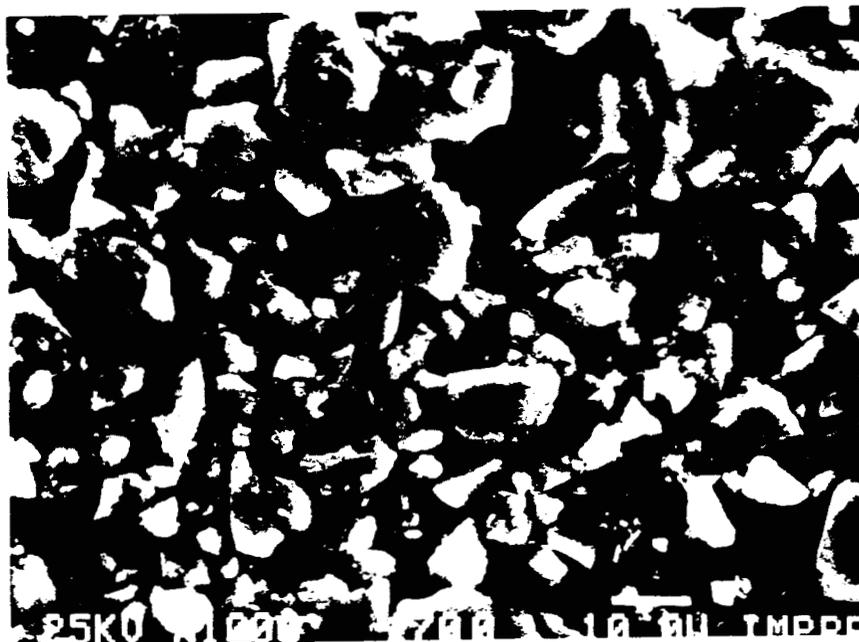


Figura 4. Catalizador de Pt / TiO₂ Sol - Gel preparado Acido.

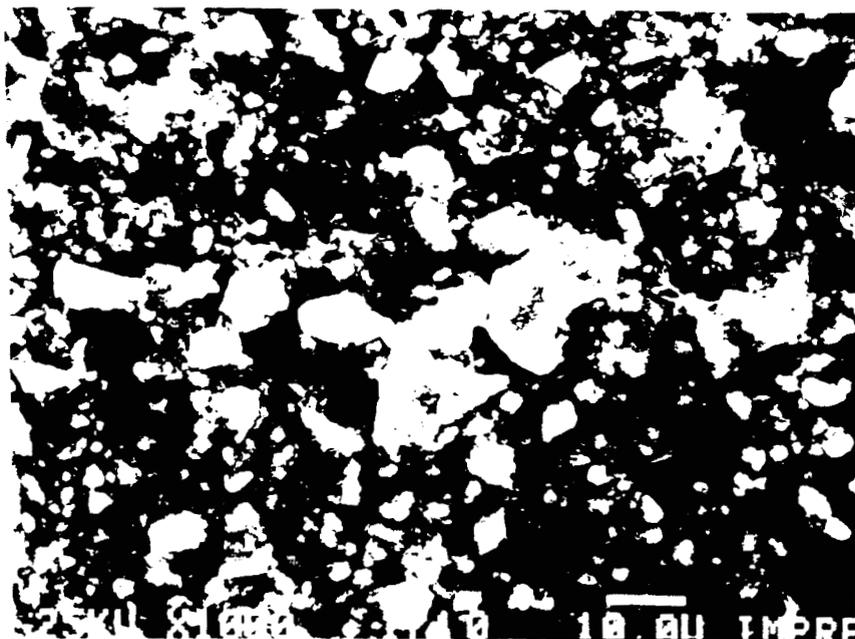


Figura 5. Catalizador de Pt/TiO₂ impregnado en soporte Sol-Gel preparado Básico.

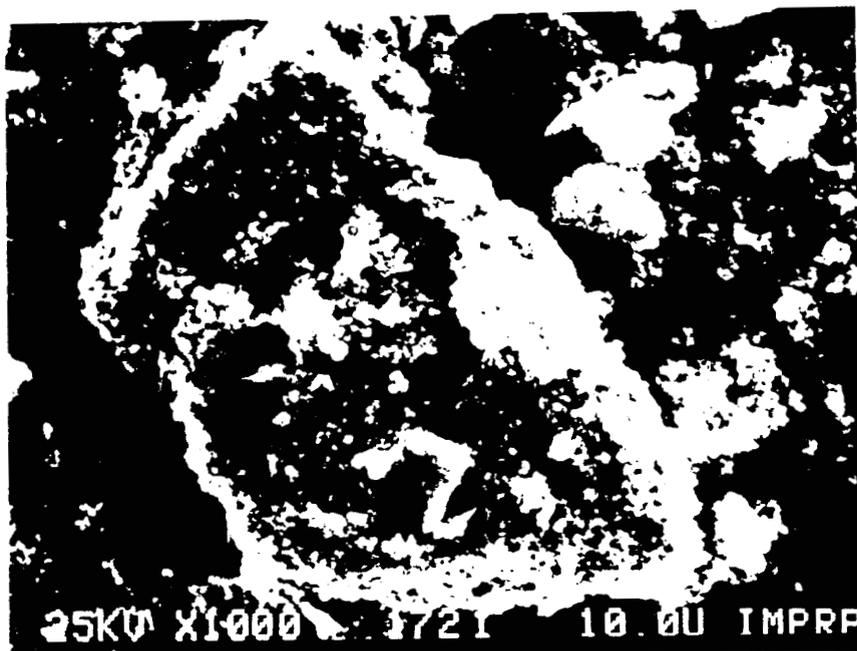


Figura 6. Catalizador de Pt/TiO₂ impregnado en soporte Sol-Gel preparado Acido

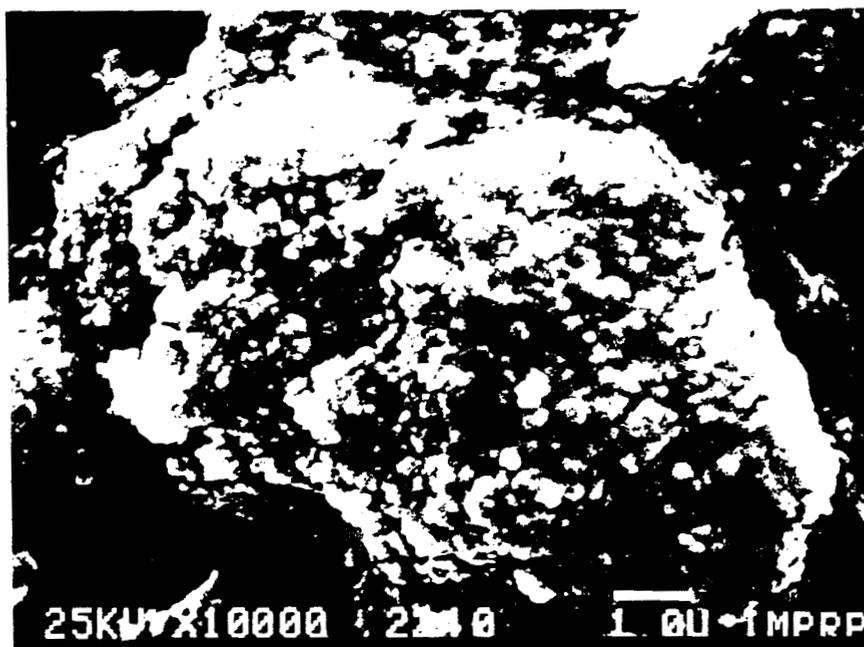


Figura 7. Catalizador de Pt / TiO₂ impregnado en soporte Degussa

MICROSCOPIA DE TRANSMISION.

Las muestras se analizaron en un microscópio electrónico de transmisión, tomando varios campos representativos del mismo , a la amplificación de 400000 X, determinandose la distribución de tamaño de partícula metálica , que se presenta en la siguiente Tabla.

TABLA V

RANGO DE TAMAÑO DE PARTICULA (Å)	C A T A L I Z A D O R E S				
	Pt / TiO ₂ -SG		Pt / TiO ₂ -SI		Pt / TiO ₂ -I
	BASICO	ACIDO	BASICO	ACIDO	ACIDO
	%	%	%	%	%
HASTA 20	74.86	56.16	68.18	78.50	74.80
20 - 40	11.05	18.73	12.50	14.00	23.20
40 - 60	2.76	6.84	7.38	3.00	1.70
60 - 80	3.04	4.57	3.41	2.50	0.20
80 - 100	4.70	1.37	5.27	2.00	0.00
100- 120	1.65	0.46	0.57	0.00	0.00
120- 140	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00
140 -160	0.00	1.37	0.57	0.00	0.00
Mayores	1.66	10.50	5.11	0.00	0.00
Φ Promedio	15.00	20.00	15.00	25.00	15.04

El tamaño de partícula promedio se calculó utilizando la siguiente ecuación :

$$(\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2).$$

Donde n_i = Es el número de partículas de tamaño d_i
 d_i = Diámetro de la partícula en Angstroms.

De los resultados de la tabla anterior podemos deducir que todos los catalizadores presentan una distribución bimodal de partículas pequeñas de hasta 40 Å. correspondiendo el mayor % de este tamaño al catalizador de Pt/TiO₂-I Degussa (98%) y el valor menor al catalizador de Pt/ TiO₂-SG-H⁺ (74.89%).

También se observa en general que los catalizadores preparados por el método sol-gel presentan una distribución muy variada de mesopartículas desde 60 hasta > 160 Å en comparación con los catalizadores preparados por impregnación .

AREA ESPECIFICA Y POROSIMETRIA.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan comunmente absorbiendo una sustancia líquida o gaseosa en su superficie , en este trabajo se uso el método BET ^[24], que esta basado en la isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido en condiciones de equilibrio termodinámico. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI .

TABLA VI

AREAS ESPECIFICAS BET DE LOS CATALIZADORES DE Pt/TiO₂ ESTUDIADOS.

CATALIZADOR	AREA m ² /gr.	VOLUMEN DE PORO (cc/g)
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	79.06	0.150
Pt-TiO ₂ -SG-H ⁺	59.12	0.143
Pt-TiO ₂ -SI-OH ⁻	23.84	0.138
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	40.69	0.043
Pt-TiO ₂ -I	50.93	0.350

En esta tabla se observa que el valor de las areas específicas esta comprendido entre 20 y 80 m²/gr., correspondiendo el valor más alto al catalizador Pt-TiO₂-SG-OH⁻, preparado por el método sol-gel y el más bajo al catalizador Pt-TiO₂-SI-OH⁻, preparado por impregnación del metal sobre el soporte sol-gel .

Los valores anteriores nos indican que no hay un efecto importante en la textura del soporte cuando el catalizador se prepara por el método sol-gel.

Las isothermas de adsorción se presentan graficando V_a contra P/P_s (presión parcial de equilibrio), donde V_a es el volumen adsorbido, P_s es la presión de saturación del gas en presencia de la muestra y P es la presión de operación .

En las Figuras 8 a 12 se presentan los resultados de las isothermas de adsorción y las gráficas de distribución de diámetro de poro de cada catalizador; las interpretaciones probables se resumen así.

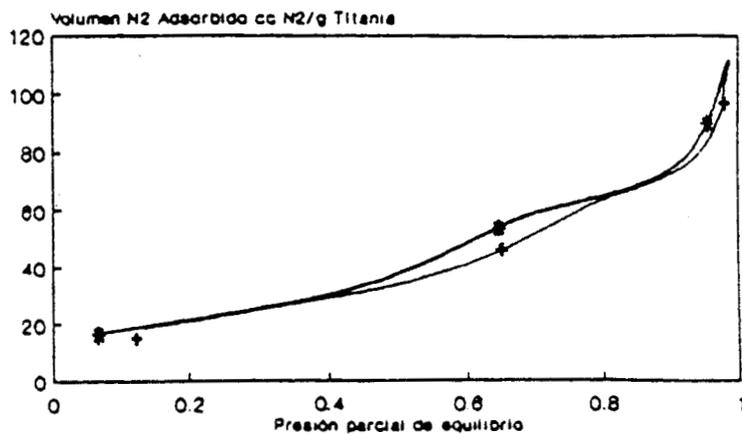
Para los catalizadores preparados por el método sol-gel la Figura 8 nos presenta sus isothermas de adsorción / desorción de nitrógeno y estas corresponden a los tipos V y III respectivamente de la clasificación de BET; este tipo de isothermas se presentan en sólidos de cualquier porosidad, con la particularidad de que las moléculas de adsorbato interaccionan entre sí con mayor fuerza que con la superficie adsorbente . La Figura 9 nos muestra las distribuciones de diámetro de poro de estos catalizadores las cuales nos indican que en el catalizador $Pt-TiO_2-SG-OH^-$, se tiene una distribución bimodal con una concentración alta de mesoporos ($>15 \text{ \AA}$ y $< 200 \text{ \AA}$) y otra menor de macroporos ($>200 \text{ \AA}$ y $<1000 \text{ \AA}$), en el catalizador $Pt-TiO_2-SG-H^+$, sólo se tiene una distribución monomodal de mesoporos ($>15 \text{ \AA}$ y $<200 \text{ \AA}$).

En los catalizadores preparados por impregnación del metal sobre el soporte sol-gel la Figura 10 nos presenta las isothermas de adsorción de estos catalizadores las cuales corresponden a los tipos III y V respectivamente de la clasificación de BET. La Figura 11 nos muestra las distribuciones de diámetro de poro de estos catalizadores y estas nos señalan que en el catalizador $Pt-TiO_2-SI-H^+$ se tiene una distribución monomodal de mesoporos desde ($>40 \text{ \AA}$ y $<200 \text{ \AA}$) y en el catalizador $Pt-TiO_2-SI-OH^-$, se tiene una distribución bimodal con concentraciones de mesoporos ($>20 \text{ \AA}$ y $<100 \text{ \AA}$) y macroporos ($>200 \text{ \AA}$ y $<1000 \text{ \AA}$) respectivamente.

En la Figura 12 se tiene la isoterma de adsorción de nitrógeno del catalizador comercial preparado por impregnación Pt-TiO₂-I , la cual corresponde al tipo III de la clasificación de BET y también se presentan las distribuciones de diámetro de poro para este catalizador y son del tipo monomodal de macroporos (>200 Å y <1000 Å).

En resumen el catalizador preparado por impregnación tiene poros mayores que los preparados por el método sol-gel y esto puede implicar que tenga una conducta catalítica diferente como mayor actividad o capacidad hidrogenante .

(A) BASICO



(B) ACIDO

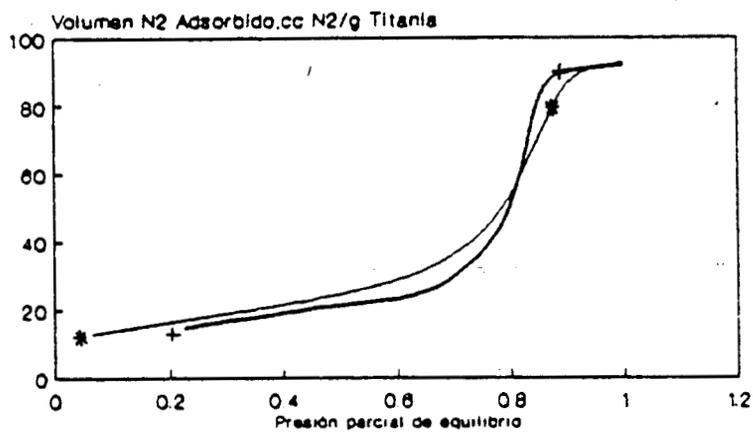
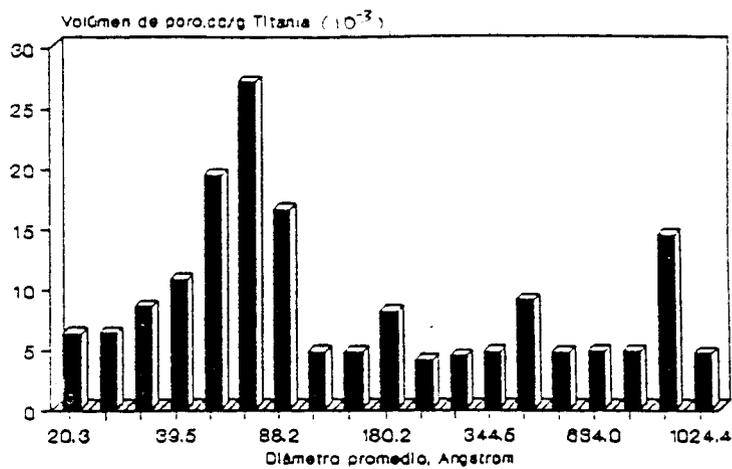


Figura 8. Isothermas de Adsorción (+) y Desorción (*) de Nitrógeno de los catalizadores Pt-TiO₂-SG .

(A) BASICO



(B) ACIDO

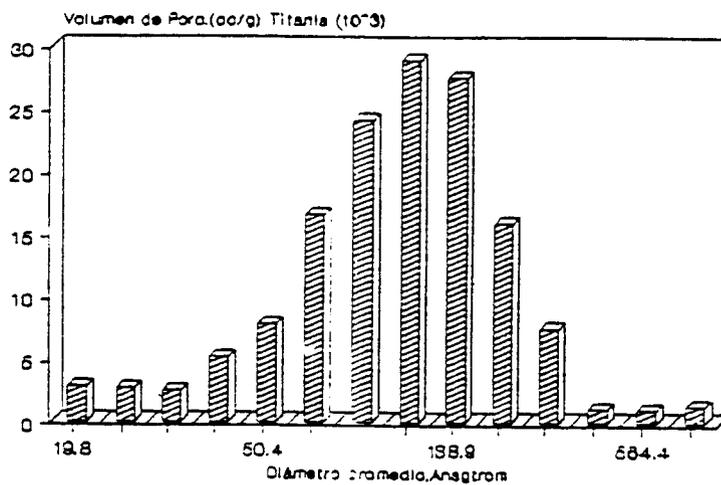
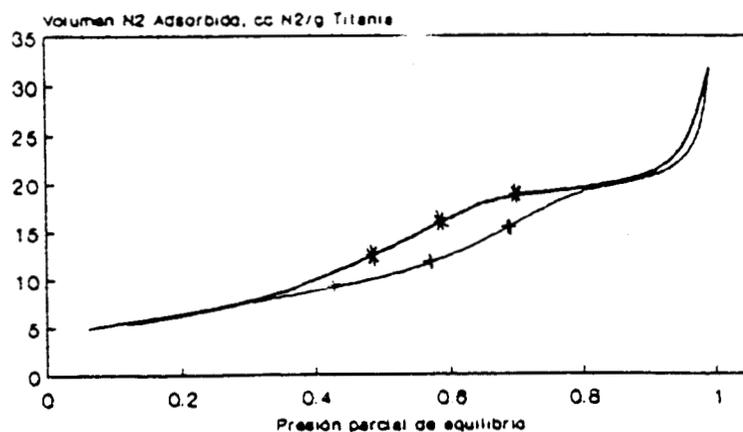


Figura 9 Distribución de Tamaño de poro de los catalizadores Pt-TiO₂- SG .

(A) ACIDO



(B) BASICO

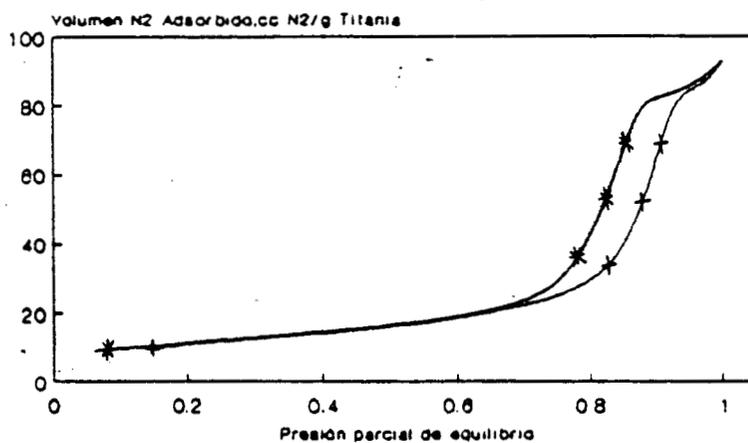
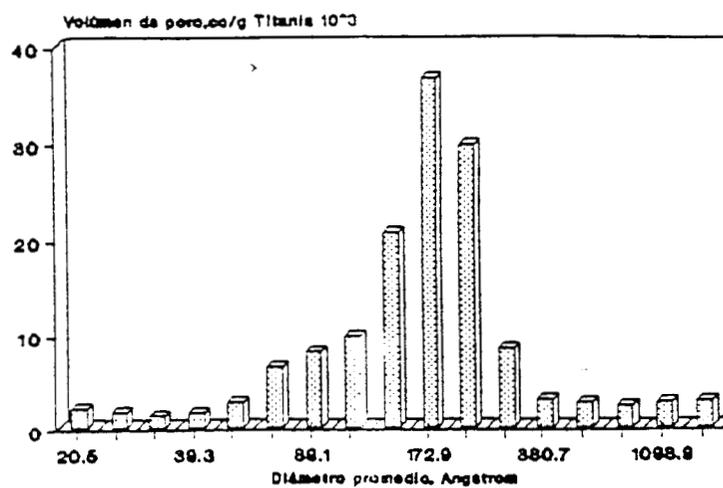


Figura 10. Isothermas de Adsorción (+) y Desorción (*) de Nitrógeno de los catalizadores de Pt-TiO₂-SI .

(A) ACIDO



(B) BASICO

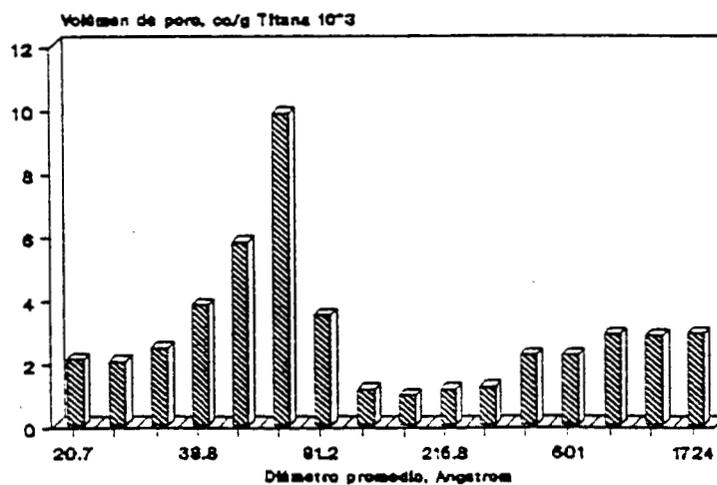


Figura 11. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores Pt-TiO₂-SI .

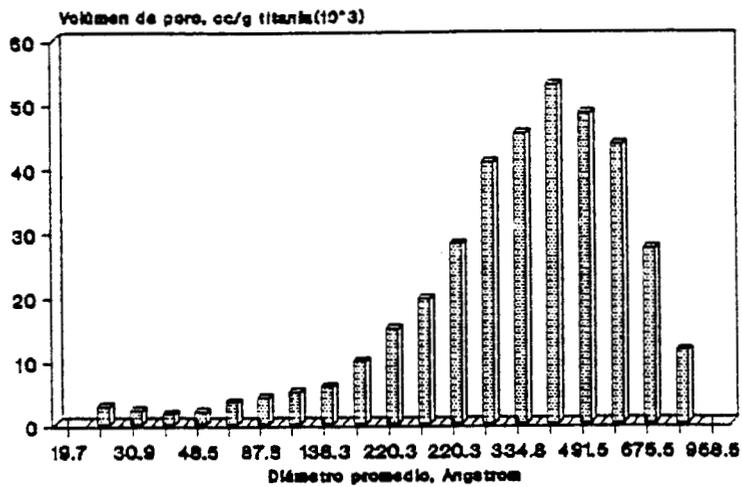
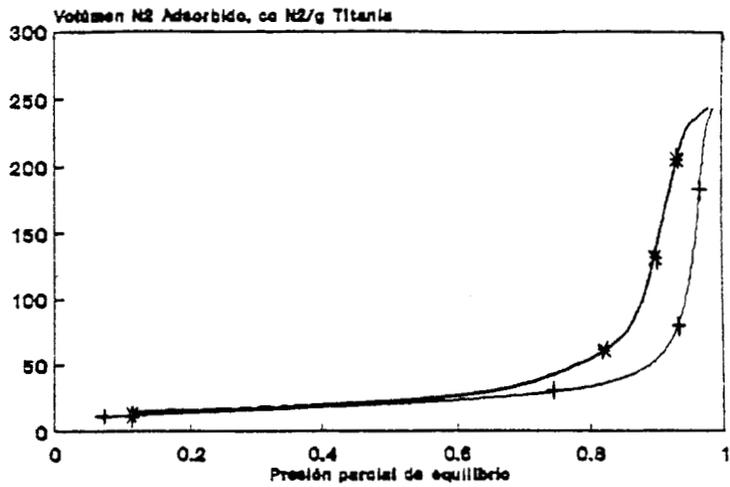


Figura 12. Isotherma de Adsorción (+) / Desorción (*) y Distribución de tamaño de poro del catalizador Pt / TiO₂-I .

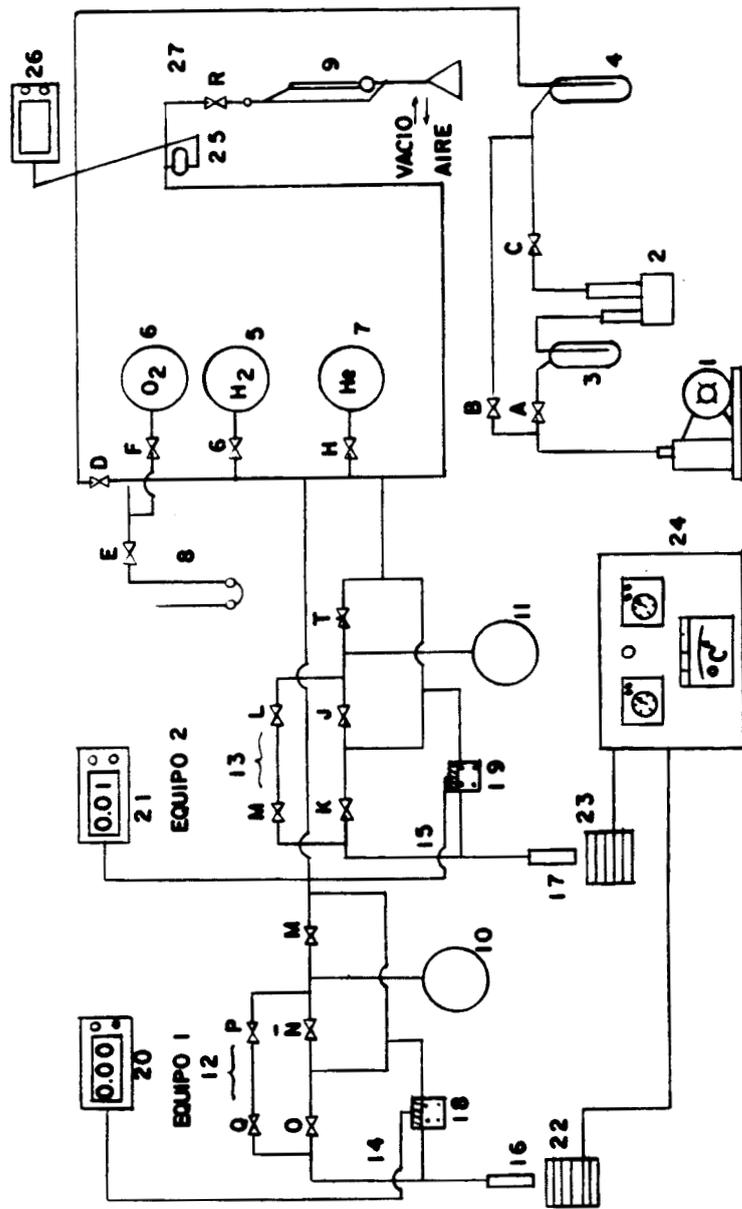
QUIMISORCION.

La quimisorción de H_2 y O_2 de los catalizadores se llevó a cabo a temperatura ambiente con previo tratamiento en atmósfera de H_2 a $200^\circ C$, para evitar la supresión de la quimisorción debido a la fuerte interacción metal-soporte (SMSI) , ya que al realizarlo a altas temperaturas ($500^\circ C$) se inhibe la quimisorción de H_2 por la presencia de H_2 fuertemente adsorbido sobre el metal, esta conducta se ha observado en catalizadores de Pt , Rh , Ru , Pd , Os e Ir , soportados sobre TiO_2 [25-29]

Tauster et al.^[25] Señalan que la reducción de metales nobles soportados sobre TiO_2 a baja temperatura ($200^\circ C$) produce metales muy dispersos, los cuales exhiben la capacidad de adsorber tanto H_2 como CO_2 en cambio la reducción de estos a $500^\circ C$ disminuye la adsorción de H_2 y CO_2 hasta valores cercanos de cero en todos los casos.

METODOLOGIA PARA EL ESTUDIO DE LA QUIMISORCION DE H_2 Y O_2

Cada muestra fué estudiada usando la técnica convencional de adsorción de gases de alta pureza en un equipo volumetrico Figura 13 . Los catalizadores se pretrataron en atmósfera de H_2 seco a $200^\circ C$ durante 2 horas, la desgasificación de las muestras se hizo a $200^\circ C$ por 18 horas, bajo un vacio de 1×10^{-6} torr. El sistema se enfria para proceder a realizar la quimisorción de H_2 a temperatura ambiente; el mismo tratamiento se realiza para llevar a cabo la quimisorción de O_2 .



- 1.- BOMBA MECANICA
- 2.- BOMBA DE DIFUSION
- 3,4.- TRAMPAS DE N2 LIQUIDOS
- 5.- MATRAZ ALMACENADOR DE H2
- 6.- MATRAZ ALMACENADOR DE O2
- 7.- MATRAZ ALMACENADOR He
- 8.- MEDIDOR DIFERENCIAL
- 9.- MEDIDOR DE VACIO
- 10,11.- MATRIZ PARA GAS DE INYECCION
- 12,13.- MATRIZ VOLUMEN CALIBRADO
- 14,15.- VOLUMEN MUERTO
- 16,17.- CELDILLA PORTAMUESTRAS
- 18,19.- TRANSDUCTOR
- 20,21.- MANOMETRO DIGITAL
- 22,23.- HORNO
- 24.- CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- 25.- SENSOR DE VACIO
- 26.- INDICADOR DE VACIO

FIG. 13 - EQUIPO VOLUMETRICO UTILIZADO EN LA CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

En las Tablas VII, VIII y IX se muestran los resultados obtenidos considerando una estequiometría de quimisorción de H/Pt de 1/1. En la Tabla VII, se muestra la capacidad de quimisorción de los catalizadores, cuyo contenido de platino se mantuvo constante en 1.0 %. Como se ve la adsorción de H₂ se favorece en los sistemas sol-gel, en comparación con los impregnados en sol - gel solamente y en consecuencia son mayores el porcentaje de dispersión y área metálica y esto concuerda con los resultados obtenidos anteriormente de áreas BET y porosidad .

La Tabla VIII muestra los resultados similares en la quimisorción de O₂. La Tabla IX, presenta los valores de las relaciones H/Pt, O/Pt y O₂/H₂, que permiten apreciar mejor las diferencias en cuanto a la capacidad de quimisorción de éstos catalizadores.

Como era de esperarse tomando como referencia los resultados obtenidos de áreas BET y porosidad, el catalizador tradicional preparado por impregnación presenta la mayor capacidad de absorción que los demás catalizadores y por consecuencia son mayores el porcentaje de dispersión y el área metálica.

Con respecto al tamaño de partícula el valor mayor corresponde al catalizador ácido impregnado en sol - gel y el valor menor al catalizador tradicional, en las discusiones hablamos con más detalle respecto a éste comportamiento.

TABLA VII.- RESULTADOS DE LA QUIMISORCION DE H₂ DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS

CATALIZADOR	Pt	PESO	QUIMISORCION	%D	Am	d
	%	(g)	H ₂ (μ mol/g cat)	(%)	m ² /g	(\AA)
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	1.0	0.1942	4.778	18.63	46.04	60.88
Pt-TiO ₂ -SG-H ⁺	1.0	0.2205	3.650	14.23	35.18	79.68
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	1.0	0.3183	1.390	5.43	13.40	209.19
Pt-TiO ₂ -I	1.0	0.201	6.3649	24.86	61.33	45.71

TABLA VIII.- RESULTADOS DE QUIMISORCION DE O₂ DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS.

CATALIZADOR	Pt.	PESO	QUIMISORCION	%D	Am	d
	%	(gr)	O ₂ (μmol/gcat)	(%)	(m ² /gcat)	(Å)
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	1.0	0.1942	4.006	15.62	38.60	72.62
Pt-TiO ₂ -SG-H ⁺	1.0	0.2205	3.994	15.57	38.45	72.83
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	1.0	0.3183	1.085	4.23	10.45	268.11

TABLA IX.- RELACION DE ADSORCION DE H₂ Y O₂ A 25°C SOBRE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS.

CATALIZADOR	%Pt	H ₂ /Pt	O ₂ /Pt	O ₂ /H ₂
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	1.0	0.187	0.156	0.838
Pt-TiO ₂ -SG-H ⁺	1.0	0.142	0.156	1.094
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	1.0	0.054	0.042	0.780
Pt-TiO ₂ -SI-OH ⁻	1.0	0.004	0.005	1.224

CALCULOS:

$$\text{DISPERSION} \quad \% D = \frac{nO}{t/M} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$\text{AREA METALICA} \quad A_m = \frac{nON}{st} \quad (3.2)$$

$$\text{TAMAÑO DE PARTICULA} \quad d = \frac{6 \cdot X \cdot 10^{-6}}{\rho \cdot A_m} \quad (3.3)$$

Donde:

N = Número de Avogadro.

n = Sitios de metal que quimisorben/molécula.
de gas (H₂, O₂) "estequiometria" = 2

M = Peso moléculat del metal.

O = Quimisorción de gas en gmol/ g cat.

t = Contenido de metal en el catalizador g / g

s = Densidad de sitios de cada metal.

ρ = Densidad del metal.

6 = Constante considerando partículas esféricas.

10⁻⁶ = Conversión a Angstroms.

Aunque la caracterización por quimisorción es de uso prácticamente obligado en catalizadores metálicos, en el caso particular de los sólidos sintetizados por el método sol-gel los datos obtenidos resultan sin embargo de difícil interpretación en la medida en que es problemático deslindar la proporción relativa de metal reticular respecto al de superficie. Es por ello que a modo de complemento en la caracterización de nuestros catalizadores, se realizó el estudio de las reacciones de hidrogenación que se mencionaron al inicio de este texto y que se tratan a continuación.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL DE LA DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA

ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD CATALITICA

La actividad por sitio mejor conocida como TON (Turn Over Number) , permite comparar la actividad de diferentes catalizadores tomando en cuenta únicamente la superficie activa del metal . Sin embargo, es muy importante la correcta elección de la reacción a aplicar a fin de establecer la comparación mencionada ^[30] .

Se sabe que la mayoría de las reacciones de hidrogenación son catalogadas como reacciones insensibles a la estructura o modo de preparación , por lo tanto este tipo de reacciones pueden definirse como reacciones en la cual la actividad específica del catalizador es prácticamente independiente a la técnica de preparación .

Asi para este tipo de reacciones calificadas de fáciles todos los átomos superficiales son considerados sitios activos en la reacción catalítica , independientemente del número de coordinación del sitio metálico o de las propiedades del cristalito metálico.

También se sabe que los datos de selectividad de los productos de una reacción aportan muchas veces más información que las medidas de actividad catalítica (velocidad) .

Por todo lo antes mencionado, se seleccionaron las reacciones de hidrogenación de orto-xileno y fenil-acetileno como reacciones prueba de nuestros catalizadores en estudio, debido a que en ambas reacciones se obtienen productos que nos permitiran hacer estudios de selectividad.

RESULTADOS

El número de sitios activos de platino (N_{Pt}), la velocidad inicial de la reacción (V_0) y la actividad inicial por sitio activo (TON) , son parámetros que se obtuvieron experimentalmente midiendo la actividad de los catalizadores en las reacciones de hidrogenación de orto-xileno y fenil-acetileno .

La actividad catalítica fue determinada de la siguiente manera:

Una masa conocida de catalizador se depositó en el reactor para reactivarlo in situ , esta se realizó con flujo de hidrógeno de 1.8 lt/hr durante 2 horas a una temperatura de 400°C , con una velocidad de calentamiento de 50°C/ hora , después se bajo ésta hasta 15 °C que es la temperatura de reacción ,la cual se llevo a cabo haciendo pasar hidrógeno por el saturador que contiene el reactivo (fenil-acetileno) a una temperatura constante de 14 ° C ; en todas las muestras se realizaron análisis al primer minuto de reacción y después con intervalos de 10 minutos para tener datos comparativos, los únicos productos detectados fueron etilbenceno , fenil-acetileno y estireno.

El integrador LC-100 acoplado al cromatógrafo nos permitió obtener directamente la conversión de la reacción.

En la reacción de hidrogenación de orto-xileno, se utilizó el mismo sistema experimental y las mismas condiciones de operación, sólomente se cambio la temperatura y esta fué de 100°C.

En esta reacción ninguno de los catalizadores preparados por el método sol-gel dieron actividad sólo el catalizador Pt/TiO₂ degussa preparado por impregnación dió actividad al inicio de la reacción dando los siguientes resultados % de Conversión 11.78, % de Selectividad a trans-dimetilciclohexano 26.54, a

cis dimetilciclohexano 73.46, pero se desactiva muy rápidamente, a los 10 minutos de reacción pierde toda su actividad catalítica.

En la siguiente tabla X se tienen los resultados obtenidos de actividad y selectividad de los catalizadores de Pt/ TiO₂ en la reacción de fenil-acetileno.

TABLA X .-ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Pt/TiO₂ EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO, ACTIVADOS A 400°C . RESULTADOS OBTENIDOS AL MINUTO DE REACCION.

CATALIZADOR	N _{pt}	V _o (10 ⁻⁷)	TON(10 ⁻³)	C	% DE SELECT.	
	10 ¹⁸	$\frac{\text{mol}}{\text{S g cat}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{s S}}$	%	ESTIR.	ETILB.
Pt-TiO ₂ -SG-OH ⁻	2.88	10.13	208.26	10.37	85.02	14.98
PT-TiO ₂ -SG-H ⁺	2.20	13.57	365.16	13.89	86.61	13.39
Pt-TiO ₂ -SI-H ⁺	0.84	5.66	401.47	5.80	75.34	24.69
Pt-TiO ₂ -I	3.83	8.51	131.34	8.71	64.63	35.37

N_{pt} = Sitios activos de platino (A.S.T.)

V_o = Velocidad inicial de la reacción.

TON = Actividad inicial por sitio activo.

%C = Porcentaje de conversión.

De los resultados de la tabla X , podemos decir que la actividad por sitio es mayor para el catalizador preparado por impregnación en sol - gel de caracter ácido en comparación con los demás , llegando a 3 veces más en relación con el catalizador comercial de Pt/TiO₂ degussa preparado por impregnación . En cuanto a los resultados de selectividad hacia estireno también se nota una diferencia a favor de los catalizadores preparados por el método sol-gel en promedio (85.81%) en relación a el catalizador tradicional (64.63%) , aproximadamente un 25 % más selectivos .

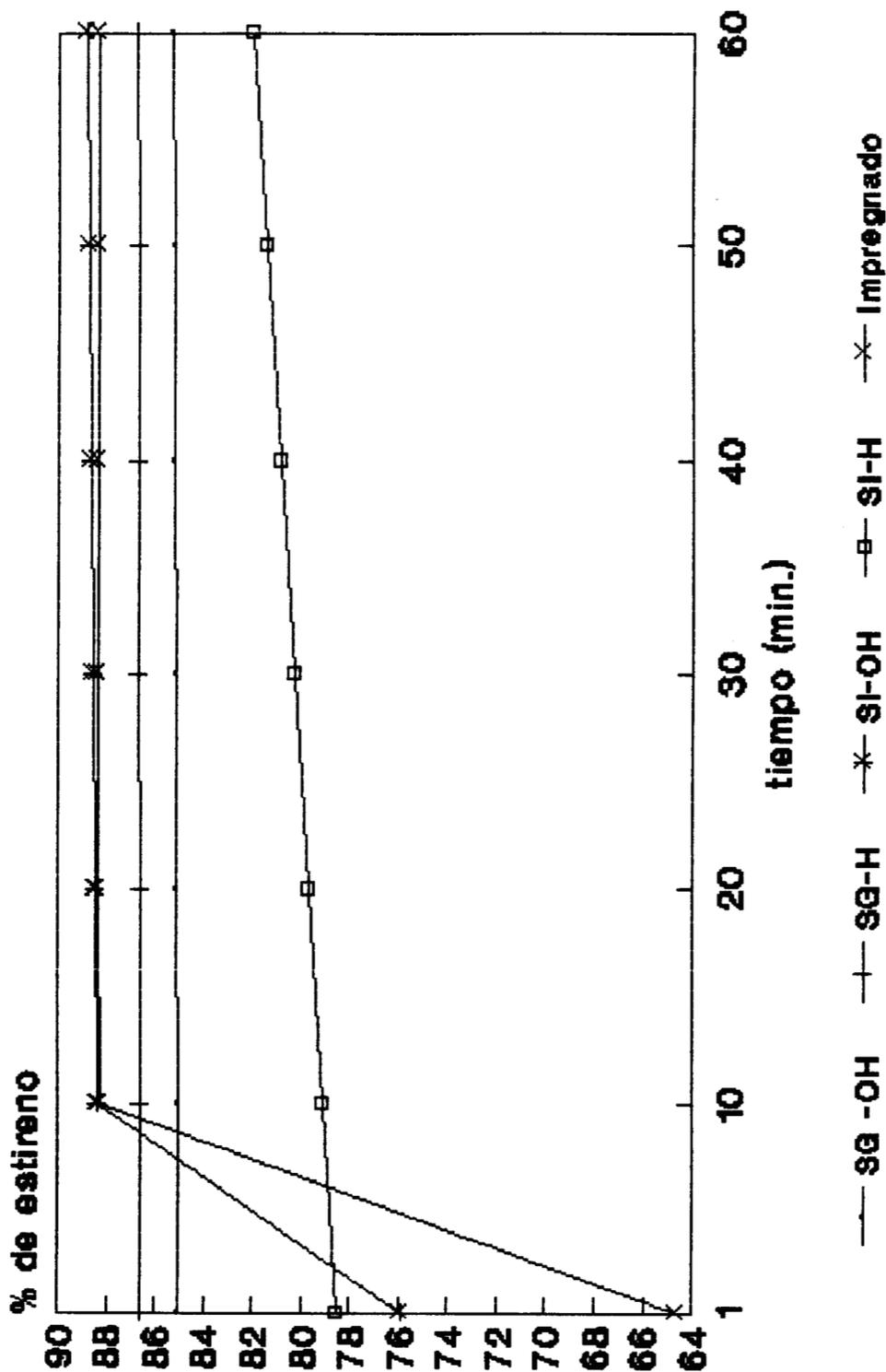
Esta selectividad obtenida de los catalizadores preparados por el método sol-gel presenta la misma tendencia que la obtenida con catalizadores de paladio soportados en α -alumina con bajos contenidos de metal , reportados en la literatura .

Una evolución de la selectividad en función del tiempo también es observada en todos los catalizadores estudiados.

En la Figura (14) se pueden ver los resultados obtenidos de % de selectividad de Estireno contra el tiempo de los catalizadores estudiados , activados a 400 ° C y nos muestra que existe un aumento en la selectividad a estireno en función del tiempo. Como se ha reportado en la literatura las pequeñas partículas son más selectivas a la hidrogenación parcial de acetilénicos, y el fenómeno observado de aumento de selectividad en función del tiempo es un fenómeno similar a una disminución de la fase expuesta de la partícula.

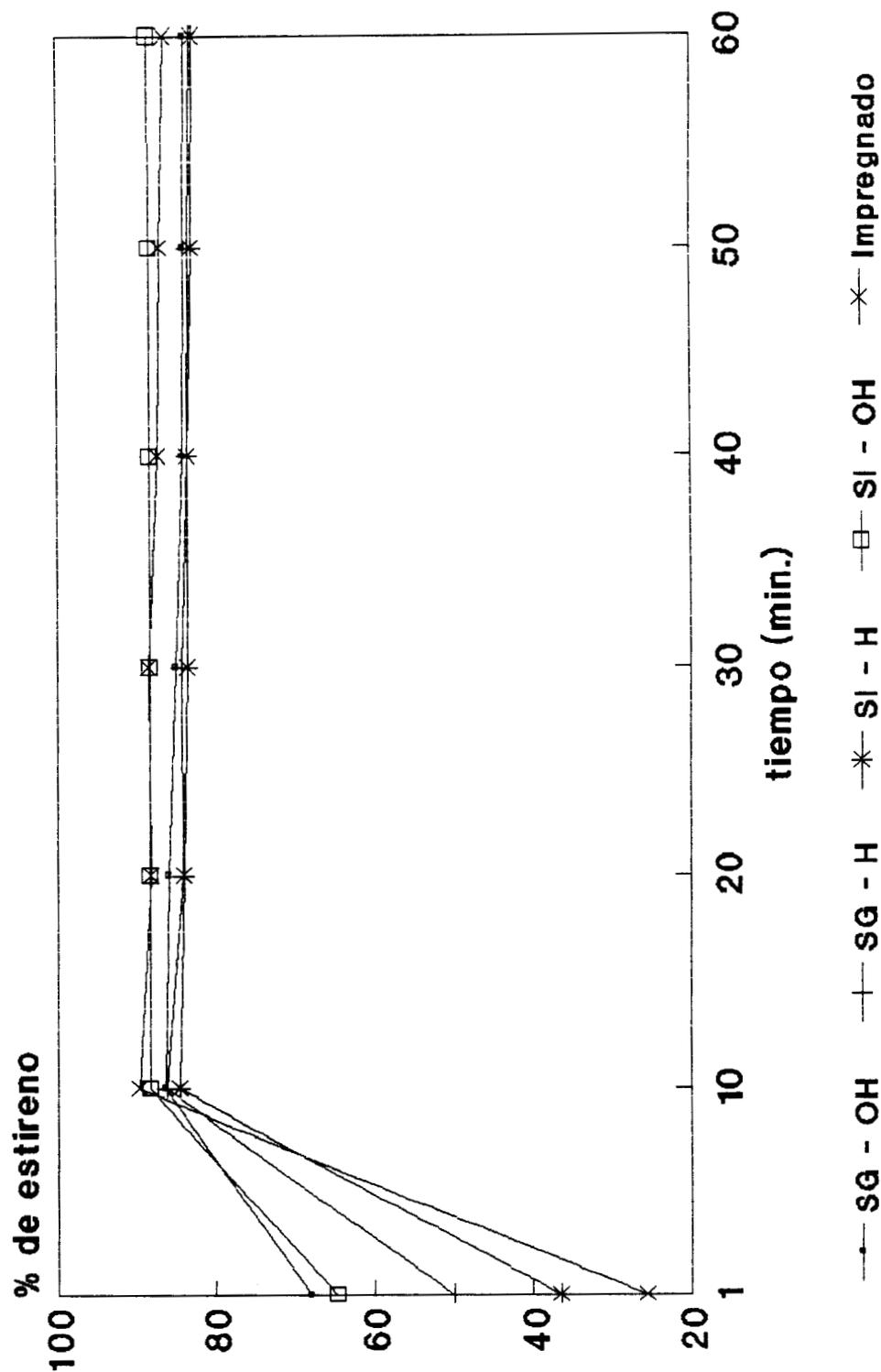
En la Figura (15) se presentan los resultados obtenidos de % de selectividad de Estireno contra el tiempo de los catalizadores estudiados , activados a 700 ° C y nos muestra que existe el mismo comportamiento de aumento en la selectividad a Estireno en función del tiempo ; la diferencia que se puede observar es que el % de selectividad a estireno al minuto de reacción es menor que los catalizadores activados a 400 ° C .

**FIG. 14. % DE SELECTIVIDAD DE ESTIRENO
CONTRA TIEMPO, DE CAT. Pt/TiO₂.
EN LA HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO**



Cat. activados a 400 C.

**FIG. 15 % DE SELECTIVIDAD DE ESTIRENO
CONTRA TIEMPO DE CATALIZADORES Pt / TiO₂
EN LA HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO**



Cat. activados a 700° C.

Como se puede observar en las Figuras 14 y 15 la mayor evolución se presenta en el catalizador impregnado que también presenta una mayor desactivación por coque (ver Tabla XII del capítulo V correspondiente al estudio de la desactivación por efecto de la temperatura).

El resultado anterior sugiere, que el efecto similar al de la disminución de partícula en la selectividad es producido por el depósito de coque el cual disminuye la fase metálica expuesta y consecuentemente aumenta la selectividad .

Con respecto al pH utilizado en la preparación de los catalizadores , no se observa ningún efecto de consideración .

CALCULOS

Determinación de la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción se define como el número de moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador a temperatura y presión constante y se calcula mediante la siguiente ecuación .

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{T} \times \frac{1000}{m} \times \frac{\% C}{100} \quad (4.1)$$

Donde:

F = Flujo de hidrógeno (ml / s).

P = Presión parcial del reactivo en el sat (Torr).

T = Temperatura ambiente (K)

m = Masa del catalizador (mg).

% C = Porcentaje de conversión.

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD POR SITIO (TON)

Este parámetro es la expresión de la relación de moléculas del reactivo transformadas en la unidad de tiempo por sitio activo del metal y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$TON = (V \times N) / Ns \quad (4.2)$$

Donde:

V = Velocidad de reacción (moles/s gr de cat.).

N = Número de Avogadro (moléculas / mol).

Ns = Números de sitios activos por gramo de catalizador.

SELECTIVIDAD

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (x) está dada por la relación de moles de producto obtenido (N_x) entre el número de moles del reactivo límite transformadas. Así, la selectividad hacia un producto x con respecto a un reactivo A, esta definida por:

$$S_x / A = (N_x) / N_{A_0} - N_A \quad (4.3)$$

Donde:

N_x = Número de moles de producto deseado .

N_{A_0} = Número de moles iniciales de reactivo .

N_A = Número de moles de productos finales .

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA DESACTIVACION

La desactivación de un catalizador tiene lugar cuando los residuos carbonáceos productos de la reacción se depositan sobre la superficie del catalizador (autodesactivación). Esto generalmente sucede en reacciones que involucran rompimientos de enlaces carbón-carbón.

Sin embargo una desactivación por depósito de moléculas parcialmente hidrogenadas acontece durante las reacciones de hidrogenación. La desactivación producida por el depósito de oligómeros es similar a la de depósito de coque . La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es muy importante , tanto en la práctica industrial , para determinar el tiempo de vida de los catalizadores , como en el laboratorio de investigación básica , para la determinación de su actividad catalítica .

Para encontrar la actividad de un catalizador que presenta desactivación considerable , se realiza una extrapolación a tiempo cero de la curva resultante al trazar el gráfico de la conversión contra tiempo , para obtener la actividad de un catalizador fresco . Sin embargo , es obvio que este método empírico puede ser inexacto debido a los errores que se cometen en la extrapolación, principalmente cuando la disminución de la actividad es muy pronunciada .

Diversos autores ^[31,32] aplican con éxito el modelo sencillo propuesto por Levenspiel y col. ^[33] para estudiar la autodesactivación producida por la coquización en catalizadores metálicos soportados.

En el presente trabajo se utilizó este modelo con el propósito de analizar el comportamiento de los catalizadores estudiados con respecto a la desactivación y la relación que existe entre ésta y su actividad catalítica.

Para medir la desactivación de los catalizadores de platino soportados en TiO_2 , se utilizó el mismo sistema experimental y las condiciones de operación que se utilizaron en las reacciones de hidrogenación de orto-xileno y fenil-acetileno para medir su respectiva actividad catalítica.

También se hizo un estudio de desactivación por efecto de temperatura para ver la posible sinterización que puedan presentar los catalizadores ; para tal efecto se activaron los catalizadores a 700°C y después se realizaron las experimentaciones de medida de actividad catalítica solamente en la reacción de hidrogenación de fenil-acetileno.

RESULTADOS

Los resultados de la aplicación del modelo matemático descrito en la parte de cálculos , para el cálculo de la constante de desactivación de los catalizadores en estudio se presentan en las Tablas XI y XII , que corresponden a datos obtenidos con catalizadores activados a 400°C y 700°C respectivamente .

Comparando los datos de constantes de desactivación de las Tablas XI y XII , observamos que los catalizadores preparados por el método sol-gel en general presentan mayor resistencia a la desactivación que el catalizador comercial preparado por el método de impregnación .

En la Tabla XIII tenemos los datos comparativos de conversión y velocidad de reacción del catalizador comercial Pt/TiO_2 activado a 400 y 700°C , en la reacción de fenil-acetileno realizada a 15°C . En ella vemos que este catalizador no sufre desactivación con respecto al tiempo activado a 400°C , pero a 700°C la desactivación del catalizador llega a alcanzar un 83 % del valor inicial.

TABLA XI.- ACTIVIDAD Y CONSTANTES DE DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE Pt/TiO₂ EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO, ACTIVADOS A 400°C . VALORES OBTENIDOS A TIEMPO CERO .

CATALIZADORES	TON (10 ⁻³)	K _o (10 ⁻⁵)	K _d (10 ⁻¹¹)
Pt/TiO ₂ -SG-OH ⁻	212.68	4.70	4.70
Pt/TiO ₂ -SG-H ⁺	382.46	0.55	0.76
Pt/TiO ₂ -SI-H ⁺	537.76	13.10	2.80
Pt/TiO ₂ -I	181.79	0.10	11.30

TABLA XII.-ACTIVIDAD Y CONSTANTES DE DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE Pt/TiO₂ EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO, ACTIVADOS A 700°C . VALORES OBTENIDOS A TIEMPO CERO .

CATALIZADORES	TON (10 ⁻³)	K _o (10 ⁻³)	K _d (10 ⁻¹⁰)
Pt/TiO ₂ -SG-OH ⁻	118.57	1.26	7.14
Pt/TiO ₂ -SG-H ⁺	129.22	0.52	2.45
Pt/TiO ₂ -SI-H ⁻	324.81	1.15	5.20
Pt/TiO ₂ -I	106.15	2.11	14.20

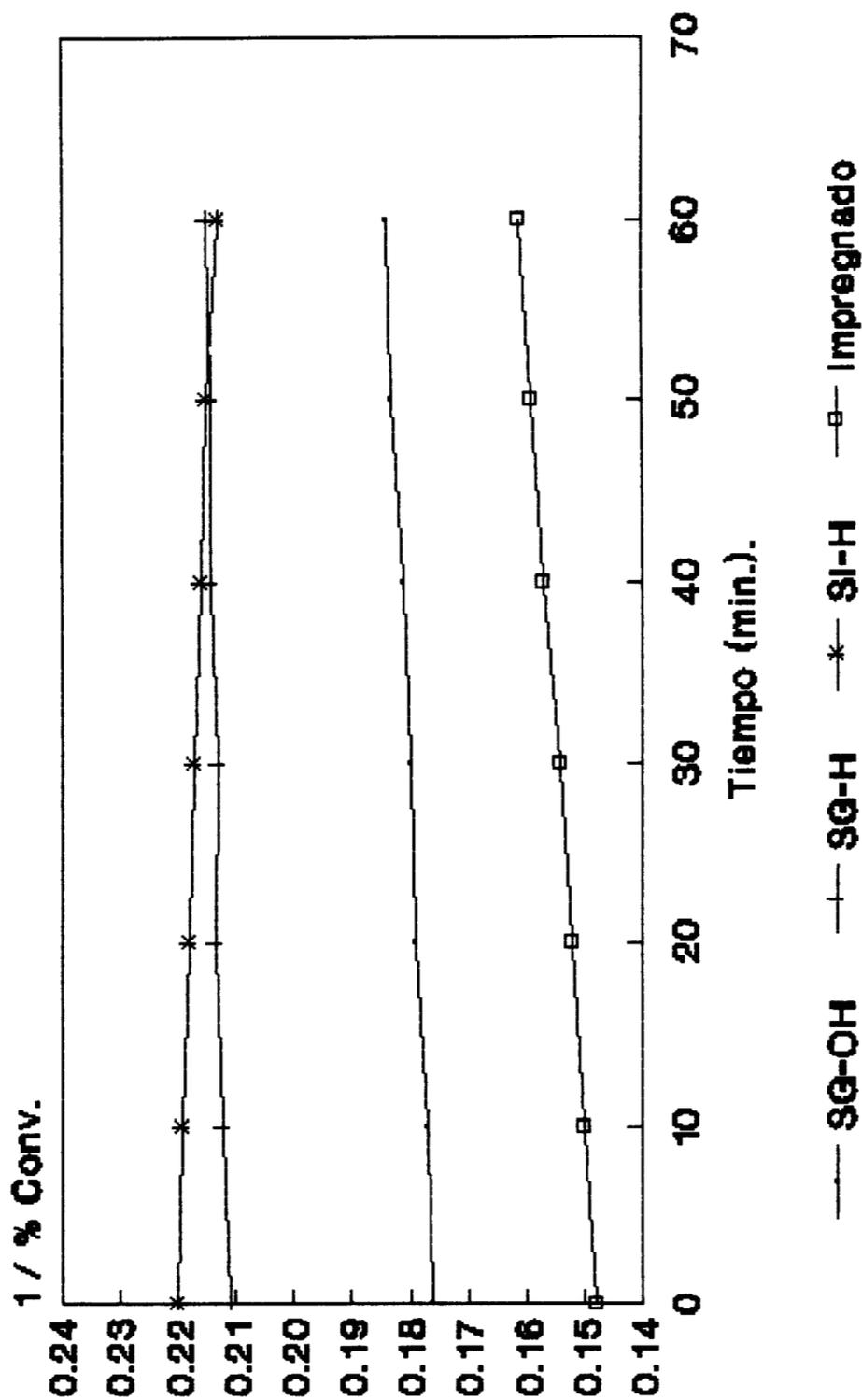
**TABLA XIII DATOS DE CONVERSION Y VELOCIDAD DE REAC
CION DEL CATALIZADOR IMPREGNADO ACTIVADO A 400 Y
700°C EN LA HIDROGENACION DE FENIL-ACETILENO.**

Tiempo Minutos	400 ° C		700 ° C	
	%Conversion	Vel.(10 ⁻⁷)	%Conversion	Vel.(10 ⁻⁷)
1	8.71	8.51	19.80	19.34
10	11.18	10.92	6.39	6.24
20	11.18	10.92	5.28	5.29
30	11.18	10.92	4.49	4.48
40	11.18	10.92	4.01	3.91
50	11.18	10.92	3.91	3.42
60	11.18	10.92	3.85	3.36

En la Figura 16 se tienen las gráficas normalizadas correspondiente a la desactivación de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de fenil-acetileno , estos catalizadores fueron activados a 700°C .

En esta gráfica se vuelve a comprobar que la mayor desactivación por efecto de temperatura corresponde al catalizador comercial preparado por impregnación Pt/TiO_2 y la mayor resistencia a la desactivación la presenta el catalizador $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-SG-H}^+$.

**FIG.16.DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE
Pt/TiO2 EN LA REACCION DE HIDROGENACION
DE FENIL-ACETILENO.**



Catalizadores activados a 700 °C.

CALCULOS

Modelo matemático para el cálculo de la autodesactivación por depósitos de residuos carbonaceos.

En este modelo se propone que :

a) la velocidad v de la reacción a un tiempo t , temperatura T y concentración c esta dada por.

$$v(T,c,t) = v_0(T,c,0) a(T,c,t) \quad (5.1)$$

Donde:

v_0 = velocidad inicial independiente de la desactivación.
 a = actividad del catalizador.

b) La disminución de la actividad puede expresarse como:

$$(-da/dt) = \rho(T,c,t) = k(T) \phi(c) \varphi(a) \quad (5.2)$$

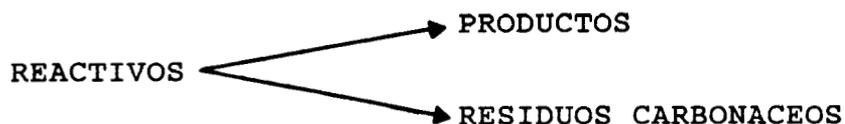
$$\text{Si } k(T) \phi(c) = K_d = \text{cte. y } \varphi(a) = a^m$$

Por lo que:

$$(-da/dt) = K_d a^m \quad (5.3)$$

En donde $m = \text{cte. (orden de desactivación)}$.

c) La autodesactivación por depósito de coque en una reacción de hidrogenación tiene el siguiente esquema:



la ecuación de la velocidad de la reacción esta dada por:

$$-v_a = v_o a \quad (5.4)$$

Con:
$$v_o = k_o C_A^n \quad (5.5)$$

Donde:

v_o = Velocidad de la reacción principal independiente de la desactivación .

k_o = Constante de velocidad para la reacción principal .

C_A = Concentración de reactivo fenil-acetileno (mol/lt) .

n = El orden de la reacción principal .

d) El orden experimental de la reacción es cero ($n=0$), la ecuación (5.5) toma la forma:

$$-v_a = k_o a \quad (5.6)$$

e) Considerando que la reacción se lleva a cabo en un reactor diferencial a baja conversión y que la concentración de los reactivos no variá , o sea que hay un buen mezclado en el reactor, la velocidad de reacción será .

$$-v_a = C F_{A_0} / W \quad (5.7)$$

Y por lo tanto
$$W / F_{A_0} = C / -v_a \quad (5.8)$$

Donde:

W = Es el peso del catalizador en gramos.

F_{A_0} = Flujo de reactivos (mol/seg).

C = La conversión de reactivo en el tiempo t .

Sustituyendo la ecuación (5.6) en la ecuación (5.8) obtenemos.

$$k_o = C F_{A_0} / a W = F_{A_0} C_o / W \quad (5.9)$$

Donde :

$$C_0 = \text{Conversión inicial } (C/a)_{t=0}$$

f) La velocidad de desactivación esta dada por la ecuación (5.3) y como el comportamiento del decaimiento de la actividad corresponde a una hipérbola , por ley el orden de desactivación dá el valor de 2 ($m=2$), resolviendo la ecuación (5.3) obtenemos .

$$1/a = k_d t + 1 \quad (5.10)$$

De las ecuaciones (5.9) y (5.10) y reacomodando.

$$1/C = F_{A_0}/Wk_0 + (F_{A_0}k_d/Wk_0) t \quad (5.11)$$

$$1/C = 1/C_0 + (k_d/C_0)t \quad (5.12)$$

Y finalmente. $C_0/C = 1 + k_d t \quad (5.13)$

Al trazar el gráfico C_0/C en relación al tiempo se obtienen rectas cuyas pendientes nos dan el valor de la constante de desactivación (k_d) en forma directa . La cual nos permite darnos cuenta de la resistencia a la autodesactivación de nuestros catalizadores .

DISCUSIONES

En la caracterización de los catalizadores (Tabla VII y VIII) nuestro principal propósito era el de conocer el número de sitios activos de platino en la superficie.

La obtención de áreas BET (tabla VI) del mismo orden en los catalizadores sol-gel y el impregnado comercial muestra que en catalizadores de Pt/TiO₂ sol-gel ó impregnados, el método de preparación no altera las propiedades estructurales de la titania.

La hidrólisis del tetraóxido de titanio conduce a la formación de especies $\equiv\text{Ti}-\text{O}^-$ altamente reactivas, las cuales llevan a cabo entre si una reacción de condensación formando la cadena $\equiv\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$. Sin embargo, en presencia del complejo $[\text{PtCl}_6]^{-2}$, no se presenta un fenómeno de repulsión de cargas que conduzca a la formación de sólidos con estructura microporosa de alta área específica ^[34].

La dispersión en el medio reaccionante del complejo cloroplatínico lleva a la formación de partículas comprendidas entre < 15 y 35 \AA según la información obtenida por microscopía electrónica. Pero por otro lado también, los valores de quimisorción indican lo contrario, ya que los valores de tamaño de partícula determinados son superiores a 60 \AA en los catalizadores Sol-Gel y de 45 \AA en el catalizador impregnado comercial.

Dos interpretaciones a estos resultados pueden generarse :
1).- En función de una incapacidad de los átomos metálicos de los catalizadores Sol-Gel para activar los quimisorbentes, o bien 2).- En función de una inaccesibilidad de los gases quimisorbentes (H₂ y O₂) a los sitios activos.

El primero sería un fenómeno de naturaleza electrónica (modificación de las propiedades quimisorptivas) y el segundo se relaciona con un fenómeno de naturaleza geométrica (partículas o fracción de las mismas inaccesibles). Para poder determinar cuál es el fenómeno que prevalece o si ambos pueden presentarse, es necesario ayudarse de los resultados de actividad catalítica.

En la tabla X se reportan las actividades por sitio en la reacción de hidrogenación de fenil-acetileno; como se puede observar, los catalizadores Sol-Gel son activos y presentan una actividad y selectividad por sitio a la formación de estireno ligeramente superior a los catalizadores impregnados (>75 %); los sitios determinados por quimisorción de H₂ y O₂ son accesibles a los dobles y triples enlaces. Este resultado muestra que en los catalizadores sol-gel no opera el fenómeno de inhabilidad para la activación de moléculas (efecto electrónico); por lo tanto para una interpretación correcta de las diferencias en el tamaño de partícula entre los valores obtenidos por quimisorción y los calculados por microscopía electrónica, un efecto de naturaleza geométrica (accesibilidad a los átomos) debe ser tomada en cuenta.

El cálculo de la dispersión por quimisorción se efectúa mediante la relación átomos quimisorbentes / átomos totales presentes en el catalizador. La microscopía electrónica nos da los valores de tamaño de partícula observados a partir de las micrografías (relación de superficie $\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$). Los valores de hasta 200 Å en tamaño de partícula calculados por quimisorción y de no más de 35 Å calculados a partir de las micrografías pueden tener su explicación en un fenómeno de bloqueo por el soporte. Una alternativa sería la siguiente: la fracción de partículas no accesible a la quimisorción permanece en forma de *nido en la superficie del soporte*, y solo los átomos emergidos son activos.

En apoyo a esta interpretación cabe llamar la atención sobre el comportamiento de los catalizadores sol-gel Pt-TiO₂-SG y Pt-TiO₂-I en la Tabla No. V ambos catalizadores presentan prácticamente el mismo tamaño por microscopía electrónica. Sin embargo, en los catalizadores sol-gel la selectividad varía menos en función del tiempo ; es decir se comporta como los catalizadores a tamaño de partícula pequeña . Este comportamiento no es observado en el catalizador Pt-TiO₂-I ya que en este la selectividad aumenta en función del tiempo en forma notable . Un comportamiento de esta naturaleza es interpretado en la hidrogenación de acetileno en Pt/SiO₂ como un efecto del depósito de carbón en las partículas metálicas. A mayor tamaño de partícula mayor depósito de carbón y por lo tanto mayor efecto en la selectividad en función del tiempo [35]. Luego entonces la menor variación en la selectividad en función del tiempo para los catalizadores Pt-TiO₂-SG , aún cuando estos presentan tamaño de partícula del mismo orden del catalizador Pt-TiO₂-I, implica que no toda la superficie de la partícula está expuesta sino que solo una fracción de la misma se encuentra expuesta, es decir muy probablemente en forma "emergida" del soporte.

El modelo anterior permite prever que los catalizadores sol-gel presenten propiedades con amplia aplicación ; 1) las partículas emergidas según el modelo propuesto serán altamente resistentes a los efectos de erosión por arrastre de fluidos , 2) las propiedades electrónicas de bulk se conservan , sin embargo , la superficie expuesta es pequeña , esto las hace más resistentes a los efectos de desactivación por depósito de carbón como ha sido demostrado anteriormente [36]; la coquificación es un fenómeno que requiere de grandes conjuntos de átomos [37]. 3) el anclaje de las partículas en forma de nido en el soporte , disminuiría notablemente la sinterización .

CONCLUSIONES

Los resultados sobresalientes del presente estudio se pueden resumir en lo siguiente:

(1)- Las áreas específicas de este tipo de catalizadores (Pt / TiO₂) no presenta ningún efecto considerable sobre la textura del soporte que pueda atribuirse al tipo de método ó pH utilizado en la preparación de los mismos.

(2)- La preparación de catalizadores Pt/TiO₂ por el método sol-gel , empleando como precursor el [PtCl₆]⁻², causa un fenómeno de repulsión durante la gelación del TEOS produciendo catalizadores de alta área específica .

(3)- La incorporación del precursor metálico en el medio gelificante y su emersión durante los tratamientos de reducción conduce a la formación de sólidos altamente dispersos .

(4)- La capacidad de quimisorción de H₂ y O₂ se ve favorecida para el método sol-gel , en comparación con los impregnados en soporte sol-gel solamente sin embargo esta es baja probablemente a que una parte de platino se encuentra en red y otra en la superficie .

(5)- La caracterización de la fase metálica por quimisorción y microscopía electrónica sugiere que las partículas emergidas se encuentren parcialmente en forma de nido en el soporte .

(6)- La actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de fenil-acetileno muestra que en la fracción de partícula emergida las propiedades intrínsecas del metal permanecen inalteradas .

(7)- La dispersión y la actividad catalítica se ve modificada de acuerdo al método de preparación de los catalizadores y esto se refleja en la selectividad que presentan los catalizadores hacia la producción de estireno .

(8)- De acuerdo a los resultados obtenidos de actividad y selectividad de los catalizadores estudiados (Tabla X) y comparandolos con los datos de las Tablas I y II reportados por la literatura , se puede decir que sí se logró el objetivo de obtener catalizadores de platino que presentan la misma selectividad del paladio en la reacción de hidrogenación de fenil-acetileno , pero más activos .

BIBLIOGRAFIA

- 1- Sabatier P. and Senderens J . B .
C.R. Acad. Sci., Ser. C., 128, 1173 (1899) ; 131 , 40 (1990).
- 2- Paal C . y Hatmann W .
Ber. Dtsch. Chem. Ser., 121 , 480 (1973) .
- 3- Aramendia M.A; Borau V; Marinas J.M; Sempere M.E; Urbano F.J.
App . Catal . 63 (2) , 375-89 (1990) .
- 4- Moses J.M; Matusek K; Weiss A.H; Gucci L.
J . Catal . 86 (2) , 417-26 (1984) .
- 5- Margitfalvi J; Gucci L; Weiss A. H.
Hung. Acad. Sci. ; Worcester Polytech. Inst.
J . Catal . 72 (2) , 185-98 (1981) .
- 6- Plante W.; Weiss A.H.
9Th. Int. Catal. Congr. (Calgary 6/26-7/1/88) Proc.(3) ,
1230-37 (1988).
- 7- Carturan G , Cocco G , Schiffini L , y Strukul G
J . of catal . 65 , 359-368 (1980).
- 8- Carturan G , Facchin G , Gottardi V , Guglielmi M y
Navazio G.
J . Non-Cryst. Solids 48 , 219-226 .(1982).
- 9- Chaudhari R.V.; Emig G. ; Jaganathan R.; Kolhe D.S.; Hofmann
H .
Chem. Eng. Sci. (ISSN 0009-2509) 41 (12) 3073-81 (1986) .
- 10-Chaudhari R.V. Emig G. Jaganathan R.; Kolhe D.S.; Hofmann H.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 25 (2) , 357-79 (1986).
- 11-Carturan G.; Cocco G.; Navazio G. Facchin G ; Enzo S .
J . catal . 76 (2) , 405-17 (1982).
- 12-Sarkany A ; Gucci L ; Weiss A. H.
J. Catal. 98 (2) , 550-53 (1986).
- 13-Carturan G.; Facchin G.; Gottardi V. ; y Navazio G.
J. Non-Cryst.Solids 63 , 273 (1984).
- 14-G. Cocco L. ; Schiffini G. ; Strukul y Carturan G.
J. Catal. 65 , 348 (1980).

- 15-Carturan G. ; Cocco G. ; Schiffini L. y Strukul G.
J. Catal. 65 , 357 (1980).
- 16-Mackenzie J.D. ; J. Non.-Cryst. Solids 100 , 51 (1988).
- 17-Schmidt H. ; J. Non-Cryst.Solids 100 , 51 (1988).
- 18-Guglielmi M. y Carturan G.
J. Non-Cryst. Solids 100 ; 16 (1988).
- 19-Ehrburger P. y Walker Jr. P.L.
J . Catal . 55 , 63 (1976).
- 20-López T. ; Romero A. y Gómez. R.
J. Non-Cryst. Solids 127 , (105-113) (1991).
- 21-Cusumano , J.A.; Debinski , G.W.; Sinfelt ,J.H.
J. Catal. 5, 471 (1986).
- 22-Tauster S.J. ; Fung S.C. y Garten R.L.
J. Amer. Soc . 100 (1) , 170-175 (1978).
- 23-Tauster S.J.; Fung S. C.; Baker R.T.K. y Horsley J.A.
Science 211 , 1121 (1981).
- 24-Horsley J.A. ; J. Amer. Chem. Soc. 100 (11) ,
2870-2874(1979).
- 25-Baker R.T.K. ; Prestridge E.B. y Garten R.L.
J. Catal. 56, 390-406 (1979).
- 26-Resasco D.E. ; Fenoglio R.J. ; Suarez M.P. ; Cechini J.O .
Memorias de la 4a Jornada argentinas de catalisis.
No. orden: 14, 27-28 (1985).
- 27-Aben P.C.; Plateteeuw J.C. y Stouthamer.
B.Proc. Int. Cong. Catal., 4th (moscow) 1968.
- 28-Mackencie R.J. J.Npn-Crist. Solids 48, 1 (1982).
- 29-Brinker C.J. ; Keefer K.D. y Shaefer D.W.
J.Non-Crist. Solids 48, 47 (1984).
- 30-Brinker C.J. ; Keefer K.D. ; Shaefer D.W. ; Assink R.A. y
Ray B.D.
J.Non-Crist. Solids 63, 45 (1984).
- 31-Fuentes S.; Figueras F. y Gómez R.
J. of Catal. 68, 419-422 (1981).
- 32-Viniegra M . ; Cordoba G. y Gómez R.
J. Molecular Catal. 58, 107-114 (1990).

- 33-Levenspiel O. ; J. Catal., 25 , 265 (1972).
- 34-López T . ; López-Gaona A. y Gómez R .
J. Non-Cryst. Solids 110 , 170 (1989) .
- 35-De Hartog A . J .; Deng M .; Jongerius F . y Ponec V .
J. Mol. Catal., 60 , 99 (1990) .
- 36-Viniegra M .; Gómez R . y Gonzalez R .D .
J. Catal. 111 , 429 (1988) .
- 37-López T .; López-Gaona A . y Gómez R .
Langmuir 6 , 1343 (1990) .