Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA–IZTAPALAPA

M.E.Q. ANDRES HDEZ ARANA
C.B.I- IZT.

070781

UNIVERSIDAD AUTO

"ESTU[illegible] DE LA COMPOSICION EN L[illegible] SU[illegible] ER-FICIE DE CATALIZADORES Pt-Ru SOPORTADOS"

Tesis que presenta el

Q. CARLOS ALBERTO MEDINA

Para la obtención del grado de

MAESTRO EN QUIMICA

Julio de 1986

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

070731

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL LABORATORIO DE CATALISIS DE LA UAM-IZTAPALAPA, BAJO LA DIRECCION DE LA DRA. GLORIA DEL ANGEL, A QUIEN EXPRESO MI GRATITUD POR SU VALIOSA ORIENTACION.

AGRADEZCO AL DR. RICARDO GOMEZ EL APOYO Y DIRECCION QUE ME BRINDO PARA EL BUEN DESARROLLO DE ESTE TEMA. IGUALMENTE A LOS COMPAÑEROS DEL AREA DE CATALISIS, POR SU COLABORACION.

A MI FAMILIA,

A GABY,

A MIS AMIGOS

JURADO ASIGNADO:

DRA. GLORIA DEL ANGEL M.

DRA. GABRIELA DIAZ G.

DR. RICARDO GOMEZ R.

DR. ALBERTO ANTONIO CASTRO

DR. JUAN GARCIA DE LA BANDA

I N D I C E

INTRODUCCION GENERAL 1

GENERALIDADES 4

Mecanismo General del fenómeno catalítico 6
Adsorción 9
Quimisorción 12
Clasificación de los catalizadores heterogéneos 15
A. No metales 15
B. Metales 17
Soporte 19
Características de los catalizadores 21
Catalizadores bimetálicos 24

CAPITULO I. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Introducción 26
Preparación de catalizadores 26
Métodos 27
Caracterización de la fase metálica 29
1) Métodos Químicos 29
Quimisorción selectiva de gases 31
2) Métodos Físicos 32
- Microscopía electrónica 32
- Difracción de Rayos X 33

1. Parte Experimental 35
1.1 Preparación de Catalizadores 36
1.2 Caracterización de la fase metálica 36
1.2.1 Caracterización Química 36
1.2.1.1 Descripción de la balanza 37
1.2.1.2 Características de la balanza 40

1.2.1.3 Sistema de vacío 41
1.2.1.4 Método de operación 41
1.2.1.5 Cálculos 45
A. % Dispersión 46
B. Cálculo del tamaño promedio de cristalito 49
1.2.2 Caracterización física 49
2. Resultados y Discusión 51
CAPITULO II. COMPOSICION EN LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES Pt-Ru POR DSC
Introducción 68
1. El Análisis Térmico 70
1.1 Calorimetría diferencial de barrido 72
1.2 Aplicaciones 74
1.3 Características de operación (DSC) 75
2. Parte Experimental 76
2.1 Descripción del equipo utilizado 76
2.2 Determinación de las temperaturas características de reacción 77
3. Resultados y Discusión 79
CAPITULO III. ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Ru SOPORTADOS EN LA REACCION DE n-PENTANO
Introducción 87
1. Parte Experimental 89
1.1 Equipo empleado 89
1.2 Reactivos y Condiciones de reacción 92
1.3 Procedimiento 92
2. Cálculos 93

2.1 Determinación de la actividad específica 93
2.2 Actividad por sitio 93
2.3 Selectividad 94
2.4 Determinación de la energía aparente de reacción 95

3. Resultados y Discusión 96

CONCLUSIONES 109

BIBLIOGRAFIA 113

INTRODUCCION GENERAL

Importantes progresos se han llevado a cabo en catálisis en los últimos años y gran parte de ellos se debe a la introducción de catalizadores bimetálicos.

El hecho de que ciertos catalizadores bimetálicos presenten mayores ventajas con respecto a los monometálicos ha propiciado un gran interés en este tipo de sistemas donde la fase metálica está constituída por dos metales. Entre las ventajas que ofrecen podemos citar una mayor selectividad en reacciones no destructivas, menos sensibles al envenenamiento y al depósito de residuos de carbón.

Para poder describir completamente un sistema bimetálico es necesario conocer su composición en la superficie. Un gran número de estudios han mostrado que la actividad y selectividad dependen en gran parte de esta composición.

La caracterización de la superficie metálica se ha llevado a cabo por varios métodos: técnicas físicas[70-72] y químicas de quimisorción y actividad catalítica[35] y se han propuesto teorías[73] tratando de explicar el comportamiento de estos sistemas. Sin embargo, se desconocen hasta el momento, los mecanismos que rigen y controlan la formación de una composición superficial determinada en un catalizador bimetálico.

En los sistemas bimetálicos se pueden encontrar combinaciones de dos metales los cuales pueden ser miscibles o inmiscibles en la masa. En estudios de las propiedades de catalizadores bimetálicos constituídos por metales inmiscibles

se ha observado que la composición en la superficie puede ser diferente a la composición nominal en la masa, estas observaciones se han hecho principalmente en sistemas bimetálicos soportados en SiO_2 [35,74].

En trabajos publicados recientemente se muestra que el soporte puede jugar un papel importante en la composición superficial en este tipo de sistemas. Es bien conocido que la naturaleza del soporte influye en la dispersión metálica, actividad intrínseca, resistencia a la desactivación en sistemas monometálicos pero poco se ha hecho en lo que respecta a la influencia del soporte en las propiedades de catalizadores bimetálicos.

Entre estos trabajos podemos citar el de Galvagno et. al. [50] quienes reportan que la naturaleza del soporte puede modificar la composición en la superficie de catalizadores Ru-Au soportados en sílice y magnesia. Cuando el soporte es magnesia la superficie es enriquecida en Ru, mientras que en sílice la composición superficial es muy parecida a la composición en la masa.

El presente trabajo intenta aportar una contribución a las investigaciones sobre el papel que juega el soporte en la composición superficial de sistemas bimetálicos inmiscibles; con este fin se estudió el sistema Pt-Ru soportado en SiO_2, Al_2O_3 y MgO, aplicando técnicas de caracterización tradicionales como microscopía electrónica, quimisorción de gases, actividad catalítica y la aplicación de la técnicas de DSC (calorimetría diferencial de barrido).

En la primera parte de este estudio se presenta la caracterización del Pt-Ru mediante técnicas físicas de micros-

copía electrónica y químicas como quimisorción de H_2, O_2 y como una nueva contribución la quimisorción de N_2.

La segunda parte trata sobre la determinación de las temperaturas características de reducción de los metales Pt-Ru por DSC (calorimetría diferencial de barrido) como un método para caracterizar la superficie; este no depende de ninguna propiedad específica del catalizador sino únicamente de la condición de reductibilidad de la especie en estudio. Se propone en esta parte, un mecanismo probable para explicar el enriquecimiento superficial por uno de los metales.

La última parte está dedicada al estudio de la actividad catalítica del sistema Pt-Ru en la reacción de n-pentano, como un método más para caracterizar la superficie del Pt-Ru. Conociendo las propiedades hidrogenolizantes del Ru e isomerizantes del Pt se trata de delimitar la contribución de cada una de ellas en el catalizador Pt-Ru.

GENERALIDADES

El término Catálisis fue introducido en la Ciencia por Berzelius en 1835, sin embargo los fenómenos que este término agrupa ya habían sido observados antes de esta fecha. Se pueden citar por ejemplo: la descomposición del H_2O_2 (Thénard 1812), la oxidación del alcohol en ácido acético (Davy 1820), la combustión de H_2 en presencia de Pt (Dobereiner 1822), pero no fue sino hasta 1901, con Sabatier e Ipatief, que aparece un estudio sistemático de tales efectos.

La catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alterno al proceso de transformación química, tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción.

W. Ostwald (1812) fue el primero en enfatizar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación, el catalizador no se considera ni reactivo ni producto. El papel que juega el catalizador es puramente cinético.

La catálisis para su estudio puede clasificarse de la siguiente manera, dependiendo de la naturaleza del medio reaccionante: catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática.

En la catálisis homogénea, el catalizador y las especies reaccionantes constituyen una sola fase. El catalizador se encuentra distribuido de manera homogénea, por lo

cual la velocidad de reacción, es igual en cualquier punto del sistema. Un ejemplo clásico de reacciones catalizadas en fase homogénea lo constituye la hidroformilación de olefinas para obtención de aldehidos. La reacción se conoce industrialmente como proceso OXO y el catalizador que se utiliza es el hidruro de tetracarbonil Cobalto I.

La catálisis enzimática debido a la naturaleza biológica del catalizador, tiene un lugar aparte. Los catalizadores enzimáticos son sustancias orgánicas muy complejas, producidas por células vivientes de animales y plantas y llevan a cabo reacciones de las cuales depende la vida.

En la catálisis heterogénea, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales ocurre la transformación, constituyendo una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen entonces, dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en esta interfase, siendo el fluido una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas. En la reacción heterogénea catalizada, al menos uno de los reactivos (gas o líquido), debe estar adsorbido en la superficie del catalizador. El fenómeno catalítico es inducido por el campo de fuerza del sólido que se limita a algunos angstroms[1].

MECANISMO GENERAL DEL FENOMENO CATALITICO

La acción catalítica es siempre explicada por un mecanismo de reacción complejo, donde el catalizador interviene al menos en dos etapas. Su función es la de abrir un camino nuevo a la reacción, el cual requiere de una menor energía de activación. En general, esta nueva vía de reacción es energéticamente más favorable, aún cuando el número de etapas de reacción sea mayor (Fig. 1).

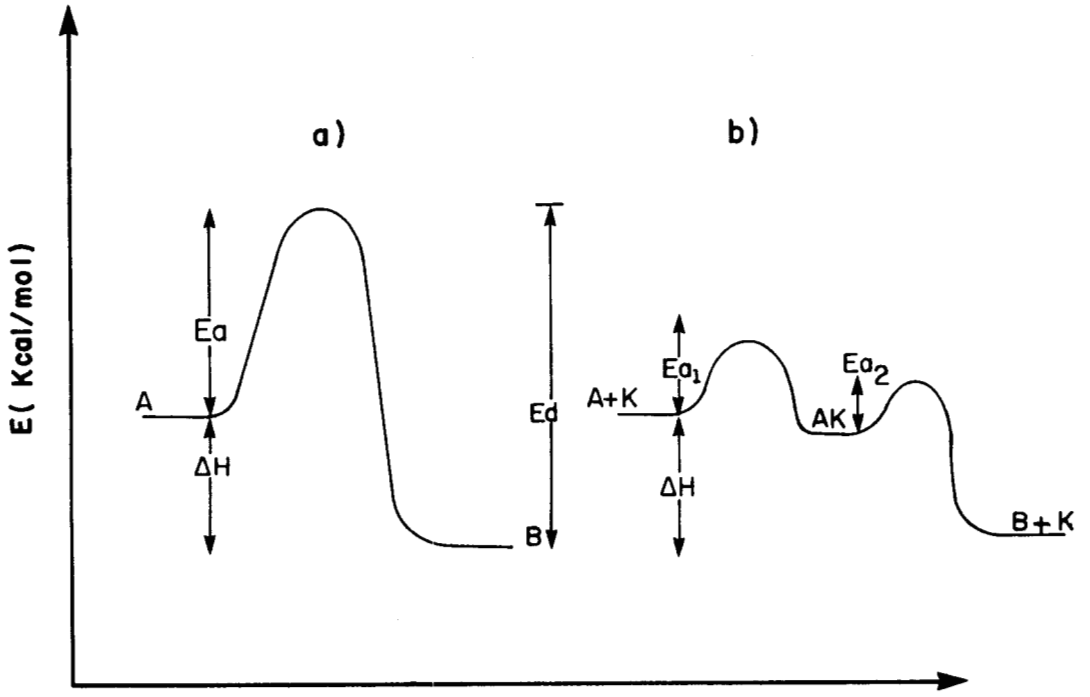


Fig: 1

a) R. no catalizada b) R. catalizada

El catalizador se limita a incrementar la velocidad de la transformación química sin modificar las variables termodinámicas globales asociadas a ella[2] es decir:

1) Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles

2) Supongamos una reacción en equilibrio, el valor de la constante de equilibrio Ke, es independiente de cualquier fenómeno catalítico. El catalizador debe incrementar la velocidad de la reacción directa (k_1) y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa (k_{-1}): Así por ejemplo, los catalizadores de hidrogenación como Níquel o Platino, lo son también para reacciones de deshidrogenación.

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D \qquad Ke = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

3) El calor de reacción de un sistema catalítico, es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. La energía que absorbe o desprende un sistema depende exclusivamente de la naturaleza de reactivos y productos.

   En general, un catalizador puede tener dos efectos sobre un sistema:

   a) Un efecto acelerador, aumentando la velocidad de reacción.

   b) Un efecto orientador. La función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso. Así por ejemplo, el al-

cohol etílico puede descomponerse según las reacciones siguientes:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad I$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2 \qquad II$$

El empleo de óxido de zinc como catalizador hace que la descomposición del alcohol tenga lugar casi exclusivamente para la reacción I. Si se emplea cobre, la reacción II se produce en mayor extensión.

El efecto catalítico es específico, de esta manera existen familias de catalizadores para ciertas familias de reacciones.

Para una reacción catalítica heterogénea del tipo

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

los procesos que tienen lugar se pueden dividir en procesos de transporte dentro de la fase fluida y procesos de superficie. Los primeros incluyen la difusión de reactivos hacia la fase fluida. Este tipo de fenómenos son físicos. El segundo tipo de procesos caracterizan la actividad de la superficie y los podemos clasificar de la siguiente manera:

a) Adsorción de uno o más reactivos en la superficie del catalizador.

b) Reacción de los reactivos en la superficie.

c) Desorción de los productos.

VARIABLES	FISISORCION	QUIMISORCION
CALOR DE ADSORCION	De 2-6 Kcal/mol	20 Kcal/mol
VELOCIDAD DE ADSORCION	Rápida, no requiere energía de activación.	Lenta, sí requiere energía de activación.
VELOCIDAD DE DESORCION	Energía de activación pequeña.	Energía de activación elevada. Del orden de 20 Kcal/mol.
INTERVALO DE TEMPERATURA	Cercanas al punto de ebullición del adsorbato.	Alejadas del punto de ebullición del adsorbato.

Ninguno de estos criterios es determinante para poder establecer una diferencia exacta, por lo cual hay que recurrir a todos ellos y en ocasiones a otros más. Los cambios de energía involucrados en la adsorción pueden visualizarse en un diagrama Lennard Jones, para un sistema molecular. A_2-Adsorbente M en función de la distancia a la superficie (Fig. 2).

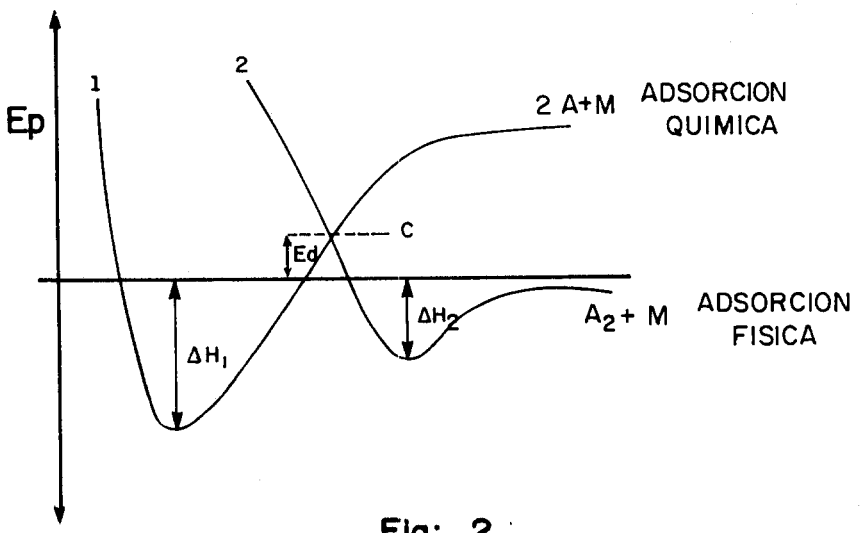


Fig: 2

Se puede observar que los calores desprendidos son siempre negativos, (lo que indica que la adsorción es un fenómeno exotérmico) y las curvas 1 y 2 se cortan en el punto C, donde su ordenada representa la energía de activación de la quimisorción.

Estos fenómenos tanto el de quimisorción como el de adsorción física se pueden estudiar en un sistema donde se determina el volumen adsorbido a diferentes temperaturas y presión constante, dando como resultado una isóbara de adsorción (Fig. 3).

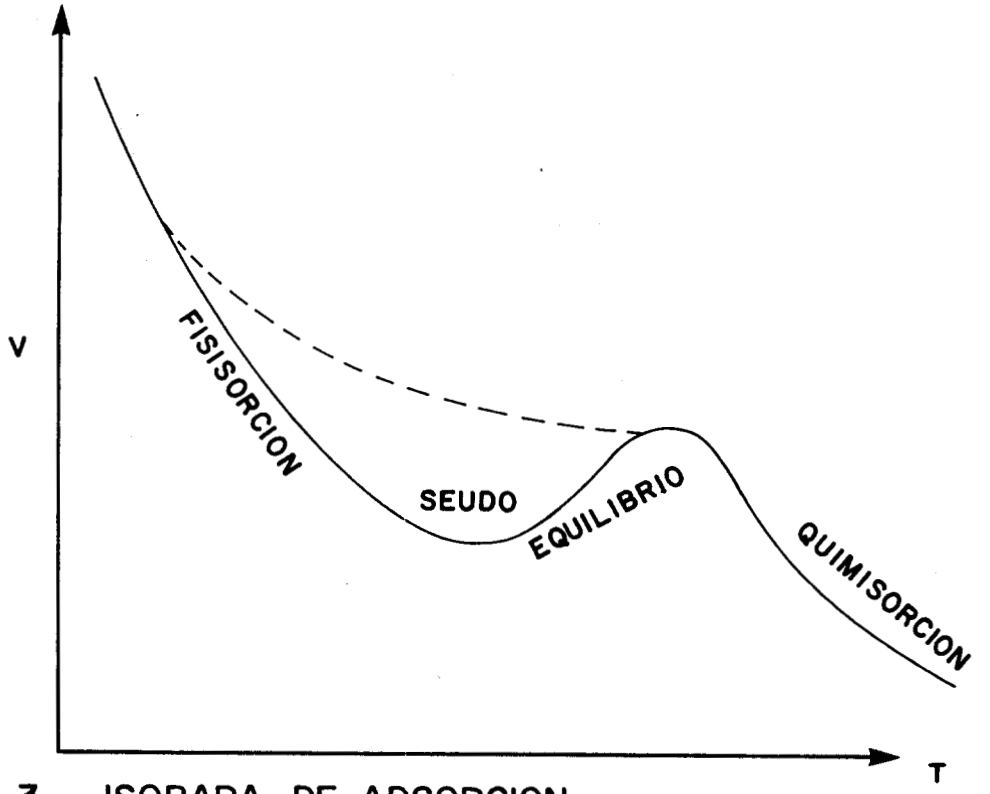


Fig: 3 ISOBARA DE ADSORCION

A bajas temperaturas se alcanza un equilibrio de adsorción-desorción exotérmico, característico de la adsorción física. A temperaturas más elevadas se llega a otro equilibrio correspondiente a la quimisorción; en la zona intermedia hay un estado de falso equilibrio donde la velocidad de desorción es debil, en tanto que la velocidad de adsorción disminuye con la cantidad adsorbida.

El estudio de la adsorción física es importante para conocer la textura del catalizador (área específica y porosidad).

QUIMISORCION

La adsorción química está directamente relacionada con el fenómeno catalítico. Sus características principales son las siguientes:

- Necesita de una energía de activación
- No tiene lugar cuando no existe contacto directo con la superficie, lo cual implica que sólo se efectúa en capas monomoleculares a diferencia de la fisisorción, que puede formar multicapas.
- Es selectiva, es decir, ciertos gases sólo se quimisorben sobre determinados centros.

El modelo más utilizado para describir la adsorción química es el modelo de Langmuir, basado en las siguientes hipótesis.

1. La superficie es energéticamente uniforme (ΔH, Ea, Ed conservan sus mismos valores en cualquier pun-

to).

2. La adsorción forma una capa monomolecular sobre la superficie de las moléculas que no interaccionan entre sí.

3. El equilibrio adsorción-desorción es semejante al equilibrio de vaporización de un líquido.

Si llamamos θ la fracción de superficie ya cubierta, la velocidad de adsorción (Va) es proporcional al número de choques de las moléculas sobre la superficie todavía libre.

$$Va = aP(1-\theta)\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad (1)$$

donde a se deriva de la teoría cinética de los gases:

$$a = (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}$$

y la velocidad de desorción es proporcional a la superficie cubierta.

$$Vd = b\,\theta\exp\left(\frac{-Ed}{RT}\right) \qquad (2)$$

Donde b es el término que representa la constante específica de velocidad de desorción.

De la Figura (1) tenemos que:

$$Ed = Ea + \Delta H \qquad (3)$$

Por lo tanto sustituyendo (3) en (2)

$$Vd = b\,\theta \exp - \frac{Ea-\Delta H}{RT} \qquad (4)$$

Cuando se alcanza el equilibrio Va = Vd

$$aP\,(1-\theta) \exp - \frac{Ea}{RT} = b\,\theta \exp - \frac{Ea-\Delta H}{RT}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{a}{b} P \exp - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (5)$$

Si se hace la conversión para simplificar

$$\lambda = \frac{a}{b} \exp - \frac{\Delta H}{RT}$$

λ = coeficiente de adsorción

Obtenemos finalmente la isoterma de Langmuir expresada como:

$$\theta = \frac{\lambda P}{1+\lambda P} \qquad (6)$$

Cuando se aplica esta ecuación para una isóbara, la superficie cubierta depende entonces del volumen necesario para completar la capa monomolecular.

$$\theta = \frac{V}{Vm}$$

Vm = volumen de la monocapa

Encontrándose otra forma de expresar la ecuación de Langmuir,

$$V = Vm \quad \frac{\lambda P}{1+\lambda P}$$

CLASIFICACION DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEOS

Los catalizadores heterogéneos se pueden dividir en dos grupos diferentes:

A. No metales
B. Metales

A. No metales

Estos catalizadores pueden ser subdivididos de acuerdo a su conductividad eléctrica:

a) Oxidos metálicos semiconductores (Cu_2O, Cr_2O_3, FeO, etc.)

b) Oxidos metálicos no conductores (Alúmina, Sílice, Silico-aluminatos).

a) Oxidos metálicos semiconductores

Estos óxidos presentan cierta conductividad eléctrica y por acción del calor ganan o pierden oxígeno de su superficie; integran este grupo de catalizadores la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición que por la facilidad con que intercambian oxígeno superficial, presentan excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación parcial o total.

Entre los óxidos metálicos semiconductores los que pierden oxígeno se denominan semiconductores tipo n (ejem-

plo ZnO, Fe_2O_3...), en el caso de óxidos que ganan oxígeno se llaman semiconductores tipo p (ejemplo: NiO, CoO ...).

El comportamiento diferente, puede estar relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales que se forman durante el Proceso catalítico y se emplean en procesos de oxidación, deshidrogenación, deshidrociclización, hidrodealquilación.

b) Oxidos metálicos no conductores

En este grupo se encuentran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos. Estos compuestos carentes de electrones libres dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo ión carbonio o carbanión.

Está totalmente comprobada la presencia de centros activos básicos y ácidos en la superficie de estos sólidos. De acuerdo con Bronsted (un ácido es una sustancia capaz de ceder un protón), Lewis (ácido Lewis aceptores de pares de electrones)[1].

La alúmina y los silico-aluminatos son los más importantes y se emplean principalmente en reacciones de deshidrogenación, isomerización, deshidratación, alquilación. La ventaja de estos sólidos ácidos es la de ser estables a temperaturas elevadas (400°C), donde los ácidos comúnes comienzan a descomponerse.

B. Metales

Se dividen en:

a) Conteniendo un componente (el metal)

b) Conteniendo uno o más componentes (metálicos soportados).

a) Catalizadores conteniendo un componente (el metal)

En este tipo de catalizadores están comprendidos los metales del grupo VIII, estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. La acción de estos catalizadores se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y ésto es lo que determina sus propiedades químicas. De las propiedades físicas de los metales Pauling concluye que existen tres tipos de orbitales "d" asociados a cada átomo en el estado sólido: orbitales "d" de enlace, los cuales participan en enlaces híbridos del tipo dsp; orbitales "d" metálicos que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica y orbitales "d" atómicos los cuales son de no enlace. Así el porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones "d" en los enlaces híbridos dsp.

Sinfelt[6] ha hecho intentos para correlacionar las actividades de la hidrogenólisis de etano con el porcentaje de carácter "d". El ha concluido que aún cuando existe cierta relación entre la actividad para la hidrogenólisis y el porcentaje de carácter "d", este parámetro en forma

aislada no es adecuado para la caracterización de la actividad catalítica de los metales de transición para la hidrogenólisis.

Los metales son en general buenos catalizadores para reacciones incluyendo adición de átomos de hidrógeno, como son hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis , pero pobres para la adición o eliminación de átomos de oxígeno. En este tipo de catalizadores la parte activa es sólo la superficie a la cual corresponde una insignificante fracción de todas las moléculas de la sustancia.

b) Catalizadores conteniendo uno o más componentes (metales soportados)

En este grupo se encuentran los metales soportados y sus promotores, la mayoría son usados en la industria química. Aquí se pueden distinguir los metales que están soportados en un sólido, el cual es catalíticamente inactivo y presenta pequeña o ninguna interacción química con el metal. Por otra parte, existen los catalizadores bifuncionales, en donde tanto el metal como el soporte son catalíticamente activos. Ejemplo: catalizadores de Platino para reformación, en donde el Platino es soportado en un óxido con propiedades ácidas, generalmente alúmina[4].

Los catalizadores clásicos contienen grandes cantidades de metal, típicamente entre 10 y 50% en peso. Recientemente para la industria de la refinación de la gasolina, se han desarrollado catalizadores conteniendo únicamente pequeñas cantidades de metal, es decir, del orden de 0.5% en peso[5].

EL SOPORTE

Los catalizadores heterogéneos son utilizados en forma de polvos de granulometría variable o esferas porosas. La elección del soporte depende en gran parte del propósito para el cual el catalizador es requerido. Los soportes de baja área específica se utilizan cuando el metal es extremadamente activo; los porosos de gran área se eligen cuando se requiere la máxima actividad y estabilidad[4].

El soporte aumenta el estado de división del catalizador, o sea, su área específica y por consiguiente, ya que la catálisis es un fenómeno de superficie, también se verá fuertemente aumentada la actividad específica. Las preparaciones clásicas de metales reducidos sin soporte tienen un área específica de 20 a 40 m^2/g (negros de Pt, Pd o Ni reducidos), los mismos metales soportados tienen un área específica considerablemente más grande 280 m^2/g para Pt, 346 m^2/g para Pd, 400 m^2/g para Ni[7]. Los metales soportados resisten mucho mejor el tratamiento térmico que los metales sin soporte, así un negro de Pt pasa de 19.5 m^2/g a 7.8 m^2/g[8] por calentamiento de 20°C a 150°C. En cambio, es necesario sobrepasar los 600°C para observar un notable abatimiento del área específica de Pt depositado en alúmina.

El papel de un soporte, por lo tanto es doble: dispersar y estabilizar el metal activo, que se puede imaginar como un conjunto de cristalitos bloqueados en una matriz inerte.

Los soportes pueden ser muy variados, de los cuales

los más comúnmente utilizados son:

- Arcillas Naturales. Bentonita y Bauxita.
- Carbones Activados
- Geles Sintéticos: SiO_2, Al_2O_3, MgO, SiO_2-Al_2O_3, SiO_2 - MgO, TiO_2, ZrO_2.
- Zeolitas

Existen numerosas ventajas al depositar metales catalíticamente activos sobre un soporte. El metal puede dispersarse en pequeños cristalitos a través de toda la red porosa del soporte, obteniendo como resultados una gran área superficial de metal activo.

El soporte puede funcionar también como disipador del calor de reacción, además de retardar la sinterización de los cristales metálicos.

CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES

Las principales cualidades que debe reunir un catalizador son fundamentalmente[9]

- Buena actividad. La actividad puede ser definida como la velocidad de conversión de un reactivo al entrar en contacto con el catalizador, en determinadas condiciones de operación que incluyen: temperatura, presión, etc. Un catalizador que presente una actividad elevada, permitiría llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto.

- Buena estabilidad química. Debe ser resistente al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina. El envenenamiento de los catalizadores es debido a la acción específica de ciertos cuerpos accidentalmente presentes como trazas en los reactivos. Se traduce por una caída de actividad extremadamente rápida. El envenenamiento puede ser reversible o irreversible en las condiciones de trabajo.

- Buena estabilidad mecánica. Que lo haga resistente a la erosión y la abrasión.

- Buenas propiedades térmicas. Que elimine los fenómenos de tranferencia de calor.

- Regenerabilidad. En el caso de que se necesiten regeneraciones sucesivas.

- Reproductibilidad en su preparación.

El sólido catalítico llamado por Prettre[10] "masa de contacto" se subdividide en los siguientes elementos:

a) Constituyente activo. Es el elemento principal que constituye el catalizador.

b) Promotor. Es un componente generalmente añadido en cantidades pequeñas que mejora las propiedades del catalizador.

c) Soporte. Es la especie requerida para depositar los componentes anteriores, con el objeto de aumentar el área de contacto así como también mejorar su resistencia mecánica.

d) Diluyente. Es el componente necesario cuando la reacción fuertemente exotérmica puede alterar la actividad del catalizador.

Es necesario hacer notar que estos elementos no necesariamente deben estar presentes ni tener un papel individual.

El catalizador o masa de contacto se puede clasificar según las siguientes características:

1) Aspecto exterior. Esta propiedad es generalmente común a todas las masas de contacto, ya que estas se encuentran en forma de granos sólidos de dife-

rentes tamaños, dependiendo de su aplicación.

2) Textura. La textura está relacionada con los métodos de preparación y tratamiento de las masas de contacto. Con ella se caracterizan principalmente las variables dentro de la interfase, por ejemplo: el área de contacto sólido-fluido. La mayoría de los catalizadores tienen porosidad, por lo que el volumen del poro, la distribución de radios del poro, etc., son variables de gran importancia.

3) Estructura. Esta es una función de la organización de las fases del sólido, así como su número, y representa un papel indirecto pues se observa que sólo los sólidos con campos interatómicos tienen efecto catalítico.

CATALIZADORES BIMETALICOS

Dentro de los catalizadores soportados los sistemas bimetálicos han sido objeto de numerosos estudios. El motivo por el cual se ha visto gran interés en el estudio de catalizadores bimetálicos es debido a que este tipo de sistemas presentan propiedades de interés industrial que no presentan los sistemas monometálicos, tales como resistencia al envenenamiento, mayor estabilidad de la actividad catalítica con respecto al tiempo y la selectividad con respecto a una reacción.

La estructura de este tipo de catalizadores no ha podido ser bien determinada, sin embargo no se puede hablar de aleaciones. Sinfelt[11] introdujo el término de "Cluster bimetálico" para diferenciarlos de las aleaciones.

En este tipo de catalizadores la parte metálica se encuentra constituída por dos metales diferentes; de las posibles combinaciones de pares metálicos la mayoría de los estudios se refieren a aquellos en donde alguno de los metales es catalíticamente inactivo (grupo VIII - grupo IB). Se pueden presentar dos tipos de efectos con esta combinación:

a) Efecto de dilusión. Si el metal activo se encuentra en baja concentración, se comporta como si estuviera muy disperso y se observan cambios en la selectividad.

b) Efecto colectivo. El catalizador presenta propiedades totalmente diferentes de la del metal activo.

Además de estas posibilidades debe considerarse el problema de segregación en la superficie por uno de los componentes. Existen varios modelos teóricos que tratan de explicar el enriquecimiento superficial, entre ellos, el más generalizado es el relacionado a diferencias en la energía de sublimación de los dos metales: La superficie será enriquecida por el metal que presente menor energía de sublimación. Esto es factible en sistemas donde los dos metales son miscibles en la masa.

En sistemas donde los metales no presentan miscibilidad en la masa como por ejemplo Ru-Cu y Cu-Os[13] Sachtler propone un modelo "Cereza" en el cual el cristal está constituído en su interior con átomos de Ru o de Os los cuales se encuentran recubiertos de Cu, el cual por ser inactivo produce disminución de la actividad aún cuando se encuentre a baja concentración.

CAPITULO I

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

INTRODUCCION

Preparación de Catalizadores

El conocimiento de la composición química de un catalizador, no suele ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador está definido solamente por la descripción detallada de la forma de su preparación, es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador, serán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración.

El gran número de variables que intervienen en los métodos de preparación, la relación directa entre la mayoría de ellas y el posterior comportamiento del catalizador, hacen que generalmente, los procesos de elaboración sean críticos.

La escasa información que existe sobre procedimientos detallados de fabricación, está contenida casi exclusivamente en la literatura de patentes. Sin embargo, se conocen métodos generales de preparación, base de partida para el eventual desarrollo de un determinado catalizador. El procedimiento general para la preparación de los catalizadores consta de los siguientes pasos: selección de materias primas, purificación de las mismas, conversión al

compuesto deseado, confección de la forma deseada y activación.

Métodos

Los principales métodos para la preparación de catalizadores son:

a) Intercambio iónico. Consiste en una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o un catión, cuya actividad es conocida en catálisis homogénea, se pone en contacto con el material que ha de emplearse como soporte y con el cual el ión liberado en solución establece un enlace químico para su posterior reducción.

b) Impregnación[13]. Esta forma es de fácil preparación, por medio del llenado de poros de un soporte con una solución de la sal del metal, evaporando el solvente (generalmente agua) y entonces descomponer o reducir la sal del metal. El contenido de metal puede ser calculado de la concentración de la solución.

c) Coprecipitación. Este método incluye la precipitación simultánea del metal y el soporte en solución.

d) Deposición. Consiste en depositar el metal o una sal de éste en solución. Ejemplo: catalizadores de Pd soportados en carbón, son preparados por burbujas de H_2 a través de una suspensión de carbón en una solución de nitrato de Pd.

Las principales variables que influyen durante la preparación son[14]:

- Naturaleza de las materias primas.
- Condiciones de impregnación o coprecipitación (velocidad, concentración de las soluciones, P.H., temperatura, tiempo, etc.).
- Condiciones de secado (tiempo y temperatura).
- Condiciones de tratamiento térmico (tiempo, atmósfera de tratamiento, temperatura).

Estas variables controlan las propiedades características del catalizador: área específica, estructura porosa, dispersión y diámetro de los cristales, entre las más importantes.

Caracterización de la fase metálica

Las propiedades características de los catalizadores soportados como son la dispersión y el tamaño del cristal, se relacionan con la actividad catalítica.

La dispersión se conoce como la relación entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos depositados. Estas propiedades pueden determinarse por[15]

1) Métodos químicos
2) Métodos físicos

1) Métodos químicos

Están basados en la adsorción específica de gases como H_2, O_2 o CO en la superficie de un metal. La determinación de la cantidad adsorbida se puede hacer utilizando diferentes técnicas como: volumetría, gravimetría y cromatografía.

a) Volumetría. Mide la variación de volumen de un gas, cuando se pone en contacto con la superficie metálica.

b) Gravimetría. Mide el cambio de peso al adsorberse el gas sobre la superficie.

c) Cromatografía. Mide las variaciones del volumen de retención del deuterio en un sólido bajo flujo de hidrógeno.

La adsorción directa de un gas sobre la superficie metálica es el método más utilizado para la medida de la dispersión de los metales soportados, Pt/Al_2O_3 [16,17], Pd/SiO_2 [18], Pd/Al_2O_3 [19], pero esto impone tener una superficie perfectamente limpia que no contenga ningún residuo de H_2 u O_2, que pudiera falsear la medida.

Benson, Boudart y Germain [20-22], propusieron multiplicar por tres el valor de la adsorción irreversible del H_2 por un método indirecto que consiste en efectuar una reacción entre el Oxígeno e Hidrógeno adsorbidos sobre la superficie metálica, con la formación de agua que queda retenida en el soporte.

Esta técnica ha sido ampliamente estudiada en el caso de Pt [23,24], Pd [22,25], Ir [26], Ru [27], Rh [48].

Las ecuaciones propuestas por Benson y Boudart se efectúan bajo una presión de Hidrógeno de 200 torr y son para el caso del Pt:

$$Pt + 1/2\ H_2 \rightarrow PtH$$

$$Pt + 1/2\ O_2 \rightarrow PtO \qquad (O)_1$$

$$PtO + 3/2\ H_2 \rightarrow PtH + H_2O \qquad (H)_1$$

$$PtH + 3/4\ O_2 \rightarrow PtO + 1/2\ H_2O\ (ads) \qquad (O)_2$$

070781

- Quimisorción selectiva de gases

El uso de la quimisorción selectiva para determinar el área superficial de un componente activo fue demostrado por Emmett y Brunauer en sus estudios de catalizadores de Fe para la síntesis de amoníaco[28].

Otras aplicaciones de quimisorción selectiva para determinar el área superficial de metales soportados han sido reunidos por Gregg y Sing[29].

La quimisorción selectiva del H_2 y CO ha sido utilizada para determinar el área superficial de los metales del grupo VIII, especialmente por Yates et al[30].

Para la adsorción selectiva de gases en sistemas bimetálicos, se pueden presentar los siguientes casos:

a) Ambos metales tienen propiedades quimisortivas muy similares. En este caso, únicamente puede obtenerse a partir de los datos de quimisorción, la dispersión total: Pt-Pd[31], Ir-Pt[32] e Ir-Pd[32].

b) Uno de los metales quimisorbe H_2, O_2 o cualquiera de los dos gases utilizados: en este caso la dispersión selectiva es simplificada ya que la dispersión total y por lo tanto, la del metal inactivo a la quimisorción puede ser determinada por métodos físicos, como la microscopía electrónica, o la difracción de rayos X: Pt-Sn[26,33], Ru-Cu y Os-Cu[34,35].

c) Las propiedades quimisortivas de O_2 y CO son diferentes para ambos metales. Este comportamiento puede deberse a diferencias en estequiometría o reactividad: Pt-Re[36,37].

2) Métodos físicos

- Microscopía Electrónica

Es el método más directo para observar la distribución de tamaño de partícula.

Los microscopios electrónicos de alta resolución permiten revelar agregados de átomos extremadamente pequeños (10 Å o menos). La microscopía electrónica permite también la localización directa del metal sobre el soporte y en algunos casos, puede ayudar a comprender la estructura de las partículas observadas[38]. El principio de operación es el siguiente: cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, diferentes tipos de electrones emergen de ella; electrones transmitidos y electrones difractados.

Si con el haz transmitido se forma una imagen, a esta se le conoce como imagen de campo claro; pero si se forma con haces difractados, se le conoce como imagen de campo oscuro.

A partir de las microfotografías, se pueden obtener las distribuciones de tamaño de partícula, expresadas en forma de histogramas, haciendo una estadística. Para cal-

cular el diámetro promedio de partícula, se emplea la siguiente relación:

$$\overline{ds} = \frac{\sum_i ni\ di^3}{\sum_i ni\ di^2}$$

donde ni = número de partículas de diámetro i

di = diámetro de la partícula en Å

Los histogramas pueden relacionar:

a) ni (número de partículas) con diámetro di.

b) $ni\ di^2$ contra di

c) $\frac{ni\ di^2}{\Sigma ni\ di^2} \times 100$ contra di (% fs vs di)

Este último es el más usual y representa el porcentaje de área total.

- Difracción de Rayos X

Otro método que debe ser mencionado en razón a su frecuente uso, es el de ensanchamiento de los anillos de difracción de rayos X. Sin embargo, esta técnica sólo es útil para partículas con tamaños promedio superiores a 50 Å[39].

El tamaño de partícula se calcula a partir de la ecuación de Scherrer:

$$Bc = k_1 \lambda / d \cos \theta$$

donde: Bc = ensanchamiento de la línea espectral

k_1 = constante (0.893)

λ = longitud de onda

d = diámetro de la partícula

θ = ángulo de Bragg

El método de difracción de rayos X y la quimisorción de gases pueden utilizarse como técnicas complementarias, ya que la primera es menos sensible y la segunda es más sensible, a medida que disminuye el tamaño de partícula.

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1 Preparación de Catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación, utilizando como precursores de la fase metálica: $RuCl_3.3H_2O$ (INC) y H_2PtCl_6, en solución acuosa. El contenido metálico se fijó en 2% en peso para los monometálicos y 4% en peso para los bimetálicos (2% Pt, 2% Ru).

Los soportes utilizados fueron:

- γAl_2O_3 Rhone Poulenc GFSC - 54, de área específica 190 m^2/g.

- SiO_2 AK20 chimie F-2, de área específica 400 m^2/g

- MgO preparada por calcinación de $MgCO_3$ [40] (450°C durante 12 h), de área específica 178 m^2/g.

- MgO industrial

Los soportes fueron previamente calcinados en flujo de aire de 3.6 lt/h a 450°C.

La técnica de preparación de los catalizadores fue la siguiente: el soporte se puso en contacto con una solución acuosa de $RuCl_3.3H_2O$ (INC) o H_2PtCl_6 (o ambas soluciones

para los catalizadores bimetálicos) a una concentración adecuada para obtener el porcentaje de metal deseado con respecto al peso del soporte. El disolvente fue evaporado lentamente en agitación constante.

Las muestras fueron secadas en la estufa a 110°C durante 12 horas y luego se llevó a cabo la reducción en flujo de hidrógeno (3.6 lt/h) a 400°C durante dos horas.

En las Tablas I y II se reportan los catalizadores preparados.

1.2 Caracterización de la fase metálica

La caracterización de la fase metálica de los catalizadores preparados se realizó empleando:

- Caracterización química: Quimisorción de O_2, CO y N_2.
- Caracterización Física: Microscopía electrónica de transmisión (MET).

1.2.1 Caracterización Química

En este trabajo se utilizó el método gravimétrico para determinar la capacidad de adsorción de los catalizadores. Para realizar un estudio de adsorción de este tipo, se requiere una superficie limpia, que permita suponer que

los cambios de masa detectados sólo sean debidos a la interacción adsorbato-adsorbente. De los métodos existentes para limpiar la superficie de los catalizadores, el más apropiado es el de la desgasificación a temperaturas elevadas[41].

1.2.1.1 Descripción de la balanza

Las determinaciones gravimétricas en este trabajo fueron realizadas en una balanza Cahn RG-UHV, cuyo rango de exactitud alcanza hasta 10^{-7} gr. Esta balanza está basada en el principio de equilibrio conocido como "balanza nula" (Fig. 4), en el cual la muestra se coloca del lado A y se equilibra del lado B con un material que no adsorba el gas utilizado (Fig. 4a) (vidrio). Esto da al fiel de la balanza una posición de equilibrio. Cuando se observa un cambio de peso en la muestra, se produce una deflexión momentánea, la cual hace variar la posición de la bandera, alterando el flujo de luz de la lámpara hacia la fotocelda, cambiando la correinte que ella producía y que es transmitida a un amplificador de dos pesos. La señal es aumentada y enviada al solenoide que se encuentra en el campo magnético, en el cual está soportado el fiel de la balanza. Este sistema solenoide-magneto actúa produciendo una fuerza (momento) proporcional a la corriente recibida, esto restaura al fiel a su posición original.

De esta manera se tiene que cada cambio de peso en la muestra es proporcional al cambio de fuerza electromagnética, lo que produce que el fiel se encuentre siempre en equilibrio dinámico, con la suma de momentos sobre él igual a cero. La velocidad a que se lleva a cabo este fenómeno

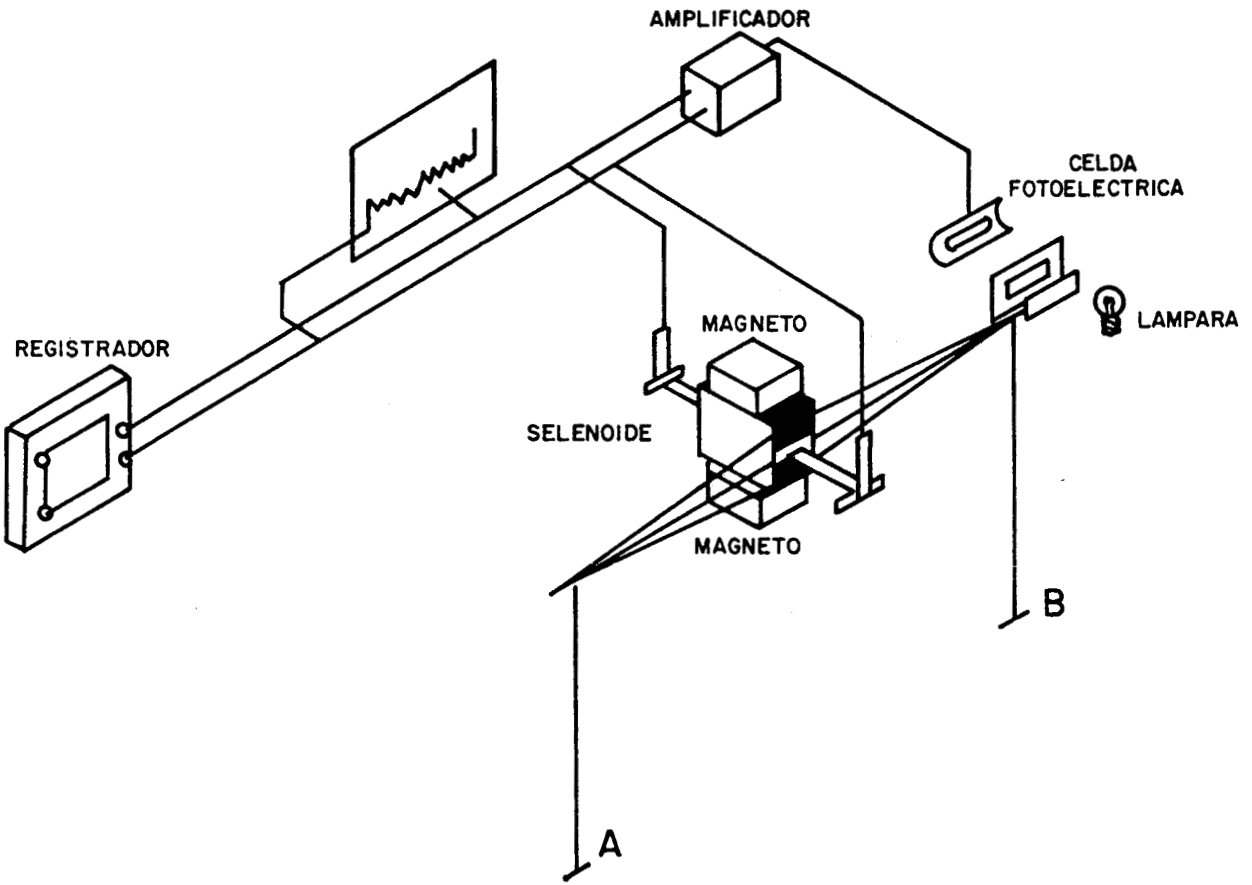


FIGURA 4 DIAGRAMA DEL SISTEMA ELECTRONICO DE LA ELECTROBALANZA

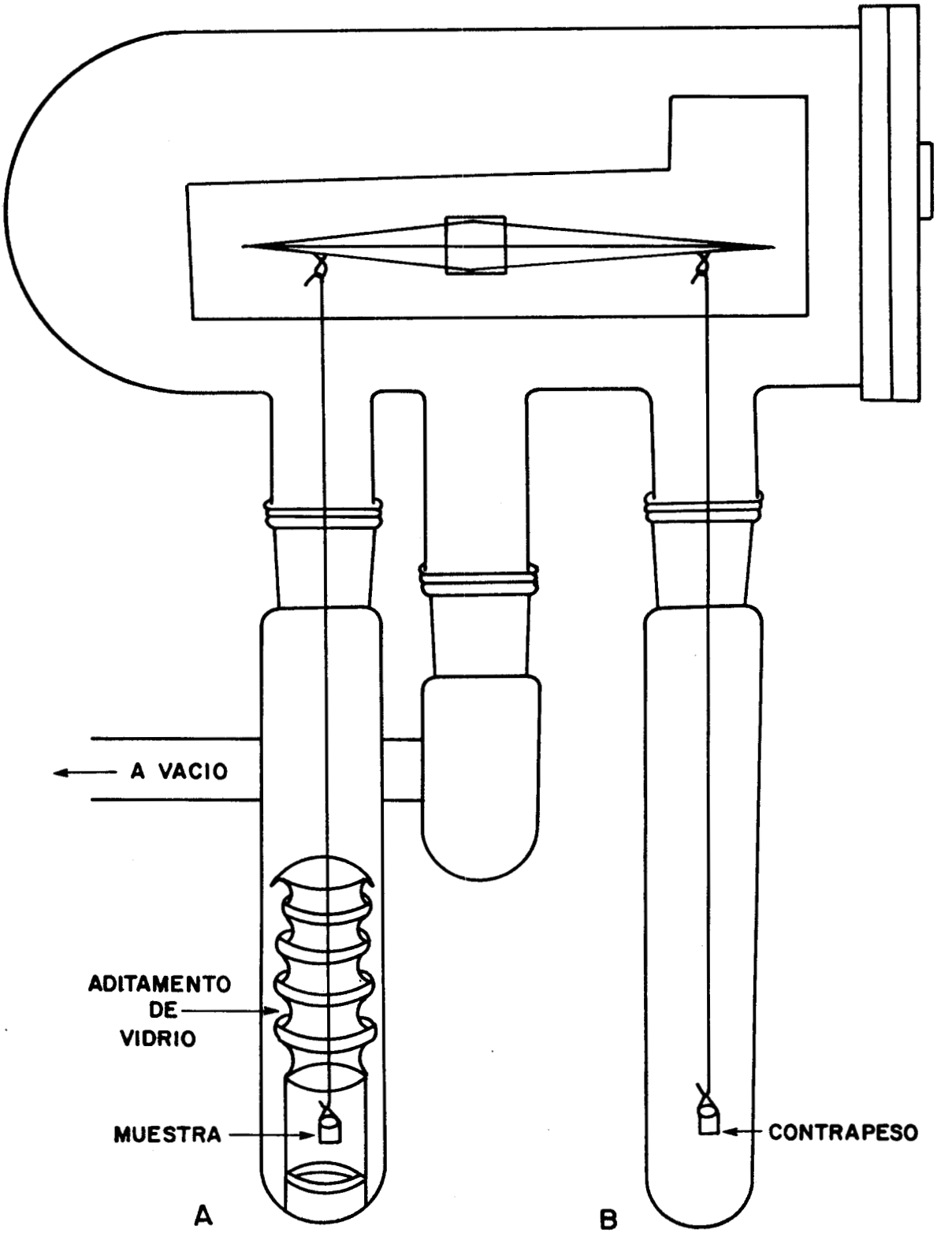


FIGURA 4a BALANZA

es tan rápida que no se aprecia movimiento alguno.

1.2.1.2 Características de la balanza

La máxima sensibilidad de la balanza Cahn RG es de 10^{-7} g y la carga máxima por lado es 1 g. Se encuentra encerrada en una botella de vidrio pyrex, diseñada para trabajar en alto vacío, 10^{-7} torr, o en atmósferas corrosivas de alta humedad. De los extremos del fiel cuelgan dos hilos de vidrio, en ellos se colocan las canastillas donde se pondrán la muestra y el contrapeso.

La balanza se encuentra conectada a un monitor que nos sirve para ubicar los intervalos de cambio de peso, así como los controles de calibración de la balanza a la sensibilidad que se desea. Del monitor se conecta a un registrador Omnigraphic 3000 de dos canales, que dispone de diferentes escalas en mv/pulg para el eje Y. En el máximo intervalo de sensibilidad de la balanza y el graficador se dispone de una escala de 0 a 1000 µgr en toda la apertura del papel.

El sistema de calentamiento está formado por un horno de asbesto y vidrio conectado a un programador de temperatura. La medida de la temperatura se hace con un termopar chromel-alumel conectado a un indicador digital marca Fluke.

1.2.1.3 Sistema de vacío

070781

El sistema de vacío está construido en vidrio pyrex de acuerdo al diagrama de la Fig. (5) y consta de:

1) Una bomba mecánica de paletas marca Welch, tipo Duo-seal 1400, con un vacío máximo de 10^{-4} torr.

2) Una bomba de difusión de aceite marca Bendix, tipo VF-10, enfriada por agua, con un vacío máximo de 10^{-6} torr y velocidad de desalojamiento de 11 lt/seg.

3) Trampas de N_2 líquido.

4) Medidor de vacío tipo Mcleod con intervalo de 0.125×10^{-3} torr.

5) Válvulas de alto vacío, selladas con grasa tipo Apizon H.

1.2.1.4 Método de operación

Se colocan 200 mg de muestra, equilibrando con pedazos de vidrio. Se hace pasar un flujo de H_2 a una velocidad de 3.6 lt/h, calentando la muestra a una velocidad de 7°C/min, hasta llegar a la temperatura de reducción (400°C). Esta temperatura se mantiene por espacio de dos horas y posteriormente se hace la desgasificación por otras dos horas a la misma temperatura.

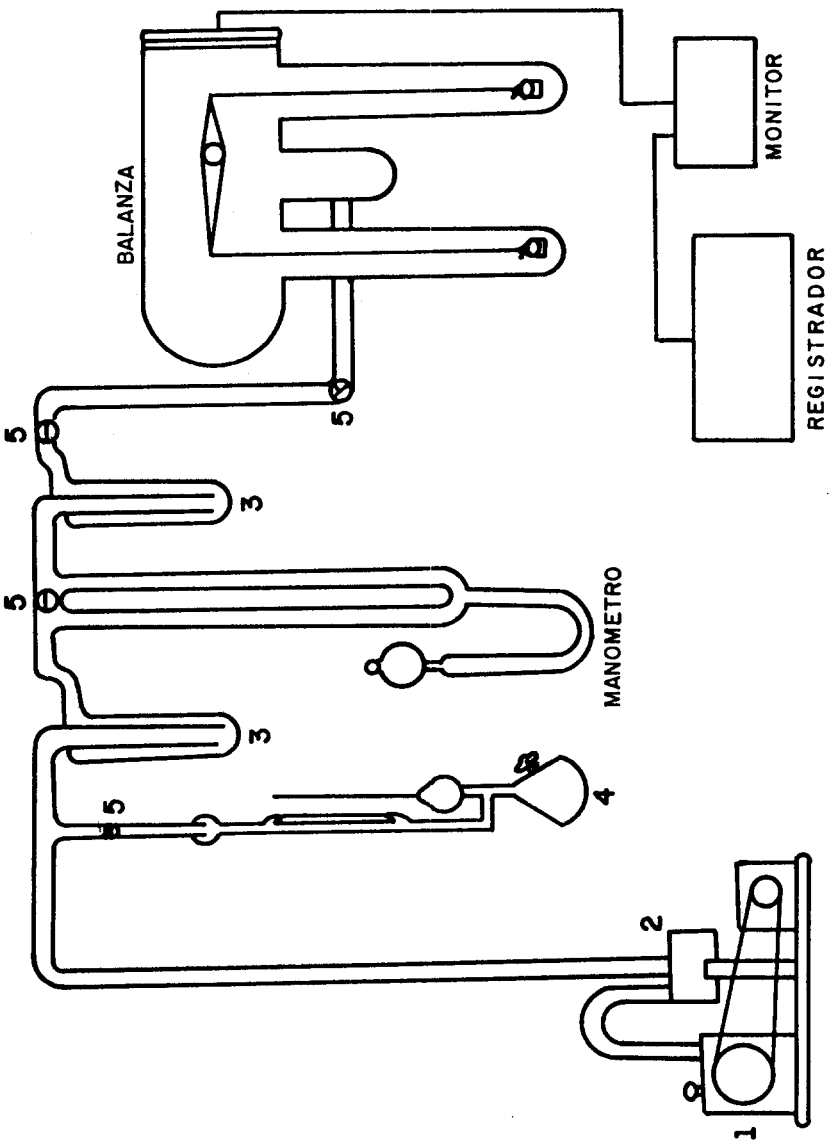


FIGURA: 5 SISTEMA DE VACIO

Se enfría la muestra a la temperatura de trabajo (70°C) procediendo a introducir los gases de acuerdo a la siguiente secuencia:

1o. O_2 a presión de 100 torr,
adsorción total de O_2 (O_1).

2o. Hacer vacío hasta el equilibrio,
adsorción irreversible de O_2 (O_1)

3o. Introducir H_2 a una presión de 200 torr,
adsorción total de H_2 (H_1).

El tiempo óptimo para el equilibrio en cada uno de los pasos es de 15-20 min. En la Fig. 6 se presenta una prueba estándar de adsorciones.

Los gases empleados fueron:

O_2 Matheson UHP 99.99%

H_2 Matheson UHP 99.99%

Para los cálculos se emplearon las ecuaciones propuestas por Kubicka[42]

$$Ru + 1/2\ H_2 \rightarrow Ru\ H$$

$$Ru + O_2 \rightarrow Ru\ O_2 \qquad O_I$$

$$Ru\ H + \frac{5}{4}\ O_2 \rightarrow Ru\ O_2 + 1/2\ H_2O$$

$$RuO_2 + \frac{5}{2}\ H_2 \rightarrow Ru\ H + 2H_2O \qquad O_{II}$$

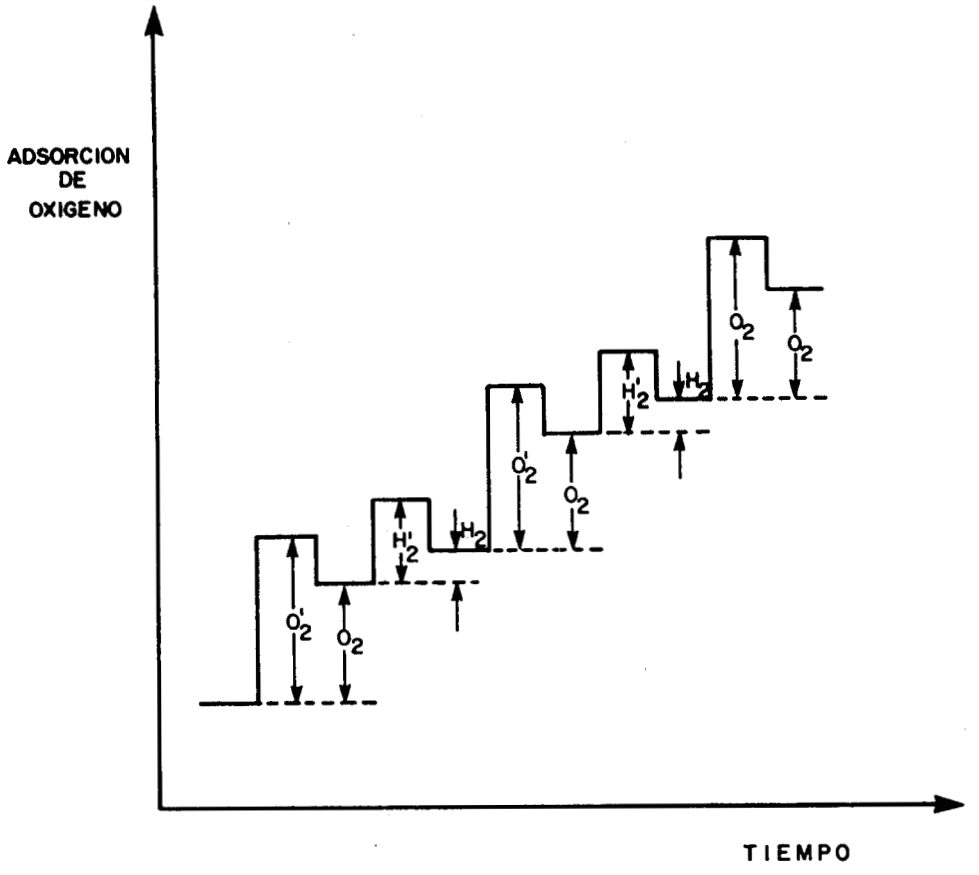


Fig. 6 DIAGRAMA DE LAS ADSORCIONES ESTANDAR

Las quimisorciones de CO a 100 torr de presión y 70°C de temperatura, se hicieron sobre fase metálica previamente cubierta con H_2, siguiendo las ecuaciones

$$Ru\ H + CO \rightleftarrows Ru\ H\ CO$$

$$Pt\ H + CO \rightleftarrows Pt\ H\ CO$$

Adicionalmente, en los catalizadores conteniendo Ru, se hicieron isotermas de quimisorción de N_2, a temperaturas de 250°C, 300°C y 350°C y presiones comprendidas entre 10-200 torr.

Los gases utilizados en estas dos experiencias fueron:

CO Matheson	UHP	99.99%
N_2 Matheson	UHP	99.99%

1.2.1.5 Cálculos

Los cálculos de la dispersión área superficial y tamaño de cristalito para los catalizadores Pt, Ru y Pt-Ru soportados, se hicieron en base a la adsorción irreversible de oxígeno en la titulación H_2-O_2 (O_{II}), para lo cual se tendrá la siguiente notación:

m = masa de gas quimisorbido en mg/g sólido

m_e = masa de gas quimisorbido en mg/g metal

M = masa molecular del gas en mg

σ = número de sitios activos por m^2 de metal
Este valor puede obtenerse a partir de los parámetros cristalinos del metal.

$\sigma_{Pt} = 1.12 \times 10^{19}$ sitios/m^2

$\sigma_{Ru} = 1.18 \times 10^{19}$ sitios/m^2

N = número de Avogadro

n = número de sitios ocupados por una molécula quimisorbida.

M' = masa molecular del metal en g.

ρ = densidad del metal

A. % Dispersión

a) Catalizadores Pt/Soporte

El porcentaje de dispersión fue calculado según la siguiente expresión:

$$\%D = \frac{2}{3} \frac{m \text{ en } M'}{M} \times 100$$

donde el 2/3 viene de la ecuación:

$$Pt\ H + 3/4\ O_2 \rightarrow Pt\ O + 1/2\ H_2O$$

b) Catalizadores Ru/soporte

$$\%D = \frac{4}{5} \frac{\text{m en M'}}{\text{M}} \times 100$$

el 4/5 viene de la ecuación:

$$Ru\ H + 5/4\ O_2 \rightleftarrows Ru\ O_2 + 1/2\ H_2O$$

n = 1, M' = 101 gr peso molecular de Ru.

c) Catalizadores Pt-Ru/soporte

En el caso de catalizadores bimetálicos Pt-Ru, poco se puede decir acerca de las propiedades superficiales de cada metal por separado, a partir de los datos de dispersión media. Sin embargo, si suponemos que la adsorción de CO sobre la superficie metálica previamente hidrogenada de una relación CO:H ≅ 1 [43,44] obtenemos las ecuaciones siguientes:

$$Pt\ H + CO \rightarrow Pt\ H\ CO$$

$$Ru\ H + CO \rightarrow Ru\ H\ CO$$

el cambio registrado en el sistema gravimétrico W_2 será igual a:

$$W_2 = a\ (\text{peso molecular en g de CO}) + b\ (\text{peso molecular en g de CO})$$

donde:

a = número de moles de Pt en la superficie del cristalito bimetálico.

b = número de moles de Ru en la superficie del cristalito.

$$W_2 = (28a + 28b) \text{ gr} \qquad (1)$$

Ahora bien, las ecuaciones de titulación H_2-O_2 son:

$$Pt\,H + 3/4\ O_2 \rightleftarrows PtO + 1/2\ H_2O$$

$$Ru\,H + 5/4\ O_2 \rightleftarrows RuO_2 + 1/2\ H_2O$$

el cambio de peso durante la titulación del sistema bimetálico, W_1 será igual a:

$$W_1 = a(3/4 \text{ peso molecular } O_2) + b(5/4 \text{ peso molecular de } O_2)$$

$$W_1 = (24a + 40b) \text{ gramos} \qquad (2)$$

Las expresiones 1 y 2 , nos dan un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas, el cual se resuelve fácilmente:

$$a = 0.085\ W_2 - 0.06\ W_1$$

$$b = 0.06\ W_1 - 0.05\ W_2$$

Los valores de a y b representan la cantidad de átomos metálicos tanto de Pt como de Ru en la superficie, así nos permiten determinar si uno de los dos metales no estuviera presente.

B. Cálculo del tamaño promedio de cristalito

Para catalizadores monometálicos se emplea la ecuación:

$$\Phi = \frac{K}{\%D}$$

donde $K = \frac{6 \times 100 \times M' \times \sigma}{\rho N}$

$\sigma R_u = 1.18 \times 10^{19}$ sitios/m^2 $\qquad$ $\sigma_{Pt} = 1.2 \times 10^{19}$ sitios/m^2

$\rho_{Ru} = 12.2 \times 10^{6}$ g/m^3 $\qquad$ $\rho_{Pt} = 21.45 \times 10^{6}$ g/m^3

$K_{Ru} = 973 \times 10^{-10}$ m $\qquad$ $K_{Pt} = 1016 \times 10^{-10}$ m

Para los catalizadores bimetálicos, el valor de la constante K se toma como la media entre K_{Pt} y K_{Ru}.

1.2.2 Caracterización Física

Para la caracterización física se utilizó el método de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se empleó un microscopio electrónico de transición: JEOL-100 CX de alta resolución, dotado de goniómetro y portamuestra de entrada lateral. Las muestras fueron preparadas para examen directo, mediante el siguiente procedimiento: se muelen en un mortero de ágata y se dispersan ultrasónicamente en alcohol etílico. Se coloca una gota de la suspensión sobre una rejilla y se seca al aire[45].

Para obtener un buen contraste de las partículas metálicas sobre el fondo del soporte, las impresiones se hicieron utilizando la técnica de campo oscuro. Los negativos resultantes se imprimieron en positivo.

Finalmente, se contaron y midieron las partículas sobre las microfotografías, en un orden de 1500 por catalizador, para obtener una estadística que permitió estimar el tamaño de partícula y la distribución relativa de tamaño de partícula sobre las superficies de los diferentes catalizadores.

El cálculo del diámetro promedio de las partículas se realizó mediante la expresión

$$\frac{\Sigma\ ni\ di^3}{\Sigma\ ni\ di^2}$$

2. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de dispersión obtenidos por quimisorción de H_2, O_2 y CO en los catalizadores monometálicos de Pt, Ru, soportados en SiO_2, Al_2O_3 y MgO se encuentran reportados en la Tabla III, donde se puede observar una magnífica concordancia entre ambos valores. Estos resultados confirman que las estequiometrías propuestas para O_2 en Pt y Ru de O/Pt = 1 y O/Ru = 2, son verificadas por las estequiometrías de CO/Pt=1 y CO/Ru=1.

En la Tabla III también se observan valores de quimisorción obtenidos por adsorción de N_2 en Ru/SiO_2 calculados tomando en cuenta una estequiometría de N/Ru = 1. Para poder aplicar la quimisorción de N_2 como un método conducente a la obtención de áreas metálicas en catalizadores de Ru, fue necesario buscar las condiciones experimentales adecuadas en las cuales la estequiometría propuesta de N/Ru = 1 se cumpliera.

Para esto se efectuaron isotermas de adsorción en Ru/SiO_2 a temperaturas comprendidas entre 250°C y 350°C y presiones de N_2 entre 5 y 200 torr. Las isotermas de la Fig. 7 muestran que se obtiene en todos los casos la saturación cuando las presiones de N_2 son del orden de 100 torr, sin embargo el efecto de la temperatura en el valor experimental de la superficie metálica es de gran importancia.

La temperatura a la cual se cumple la estequiometría N/Ru = 1 es de 300°C, para las temperaturas de 250°C el valor N/Ru = 0.4 y a 350°C el valor N/Ru = 2.5. Este estudio en nuestra opinión es de gran importancia ya que propone al

N_2 como un gas útil para determinar áreas metálicas de Ru, bajo condiciones de presión y temperatura de 100 torr y 300°C respectivamente, toda nueva estequiometría propuesta requiere de verificaciones adicionales. En la Tabla III los resultados propuestos por N_2 se comprueban muy satisfactoriamente al compararlos con aquellos de quimisorción de O_2 y CO.

La magnesia es un soporte que presenta frecuentemente enormes dificultades al intentar determinar el área de algún metal que se encuentre depositado en su superficie, ya que este soporte presenta una gran inestabilidad a los tratamientos térmicos y a las quimisórciones de O_2, especialmente si el metal que se trata de determinar es el Ru. Generalmente se observa o bien pérdidas de peso inusuales o bien adsorción nula de O_2 y CO, fue por lo tanto interesante aplicar la quimisorción de N_2 bajo las mismas condiciones en las cuales se encontró una estequiometría en SiO_2 de N/Ru = 1. Los resultados obtenidos son ampliamente satisfactorios al comparar el tamaño de partícula por quimisorción de N_2 en Ru/MgO con aquel proveniente de las curvas de distribución de tamaño de partícula determinada por miscroscopía electrónica (Tabla IV).

Sin embargo, este método aún cuando da indicios claros de su factibilidad, parece que para una aplicación extendida a otros soportes requiere de estudios adicionales, extensos y cuidadosos; ya que como se puede observar en la Tabla III, para el catalizador Ru/Al_2O_3 los valores obtenidos para la dispersión por adsorción de N_2 a 100 torr de presión y 300°C no son consistentes de los provenientes por titulación H_2-O_2 y quimisorción de CO.

En la Tabla IV se muestra un comparativo del diámetro de partícula para catalizadores de Pt y Ru por los métodos

de quimisorción de O_2, CO, N_2 y microscopía electrónica. En los valores reportados se observa un buen acuerdo entre ellos.

Los valores de tamaño de partícula determinados por microscopía electrónica se obtuvieron a partir de las curvas de distribución de tamaño de partícula de los diferentes catalizadores (Figuras 8-13).

Una vez que quedó demostrada la validez de la estequiometría de quimisorción de O_2 y CO en Ru y Pt y de N_2 en Ru soportados en sílice y magnesia, el método fue extendido a catalizadores bimetálicos.

Las isotermas de N_2 (Fig. 14) para catalizadores bimetálicos Pt-Ru muestran diferencias en la velocidad de adsorción en función de la presión del gas. Esta variación en la adsorción depende del tipo de soporte empleado. Si comparamos la forma de las isotermas de adsorción de catalizadores Pt-Ru con los de Ru y Pt monometálicos vemos un comportamiento muy parecido a Ru/SiO_2 en algunos casos y al Pt/SiO_2 en otros: Se observan curvas con una inflexión a bajas presiones como en el caso de Ru (Fig. 7) y curvas de saturación a bajas presiones como con Pt(Fig. 15). Las isotermas de N_2 para catalizadores bimetálicos podrían tomarse como una indicación del componente superficial en el sistema bimetálico. Esto sugiere también un método para medir dispersión selectiva, puesto que a altas presiones se alcanzaría la saturación total (Pt + Ru), esta idea requiere desde luego una serie de experiencias adicionales para poder aplicarla.

Los resultados obtenidos a partir de la quimisorción de CO y N_2 se encuentran reportados en la Tabla V, en la cual

se puede observar que la quimisorción de ambos gases conducen a valores muy similares. Una comprobación adicional de que en los catalizadores Pt-Ru no hay cambios de estequiometría en la quimisorción de CO o N_2 se puede hacer observando los resultados reportados en la Tabla VI. El tamaño de partícula en dos catalizadores escogidos al azar, el cual fue determinado por microscopía electrónica y calculado a partir de los histogramas de las figuras 10 y 13, concuerda bastante bien con aquél obtenido por quimisorción de CO y N_2.

Sin embargo, si la quimisorción de CO y N_2 nos conducen a la dispersión total (átomos de Pt en la superficie + átomos de Ru en la superficie), siempre es interesante intentar conocer por métodos químicos las concentraciones relativas de cada uno de estos metales, para esto previamente fue desarrollado un método de titulación de H_2 con O_2 comparado con la quimisorción de CO. Las diferentes estequiometrías en la quimisorción de O_2 que presentan el Ru y el Pt permitieron proponer las ecuaciones reportadas en la parte experimental y por aplicación de estas en el presente trabajo se obtuvieron los resultados de la composición en la superficie para catalizadores Pt-Ru soportados en SiO_2 y Al_2O_3.

La Tabla VII nos indica claramente que estos catalizadores se encuentran enriquecidos en Ru.

En conclusión, podemos decir que la caracterización de los catalizadores mono y bimetálicos de Ru y Pt se logra con bastante éxito por quimisorción de O_2 y CO y como una contribución novedosa también por quimisorción de N_2 a 300°C.

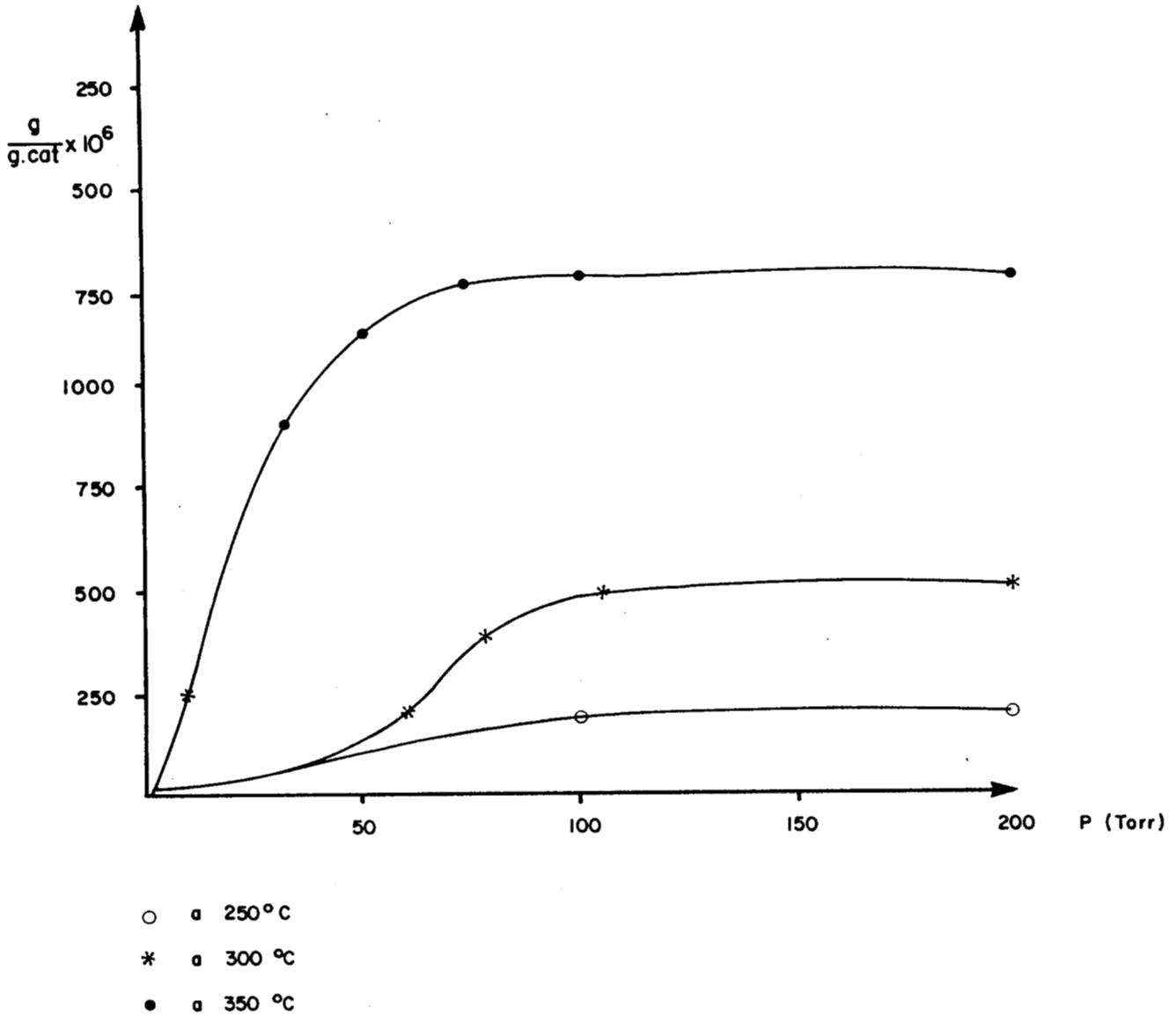


Fig. 7 ISOTERMAS DE NITROGENO PARA Ru/SiO_2

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA PARA EL CATALIZADOR Pt / SiO_2

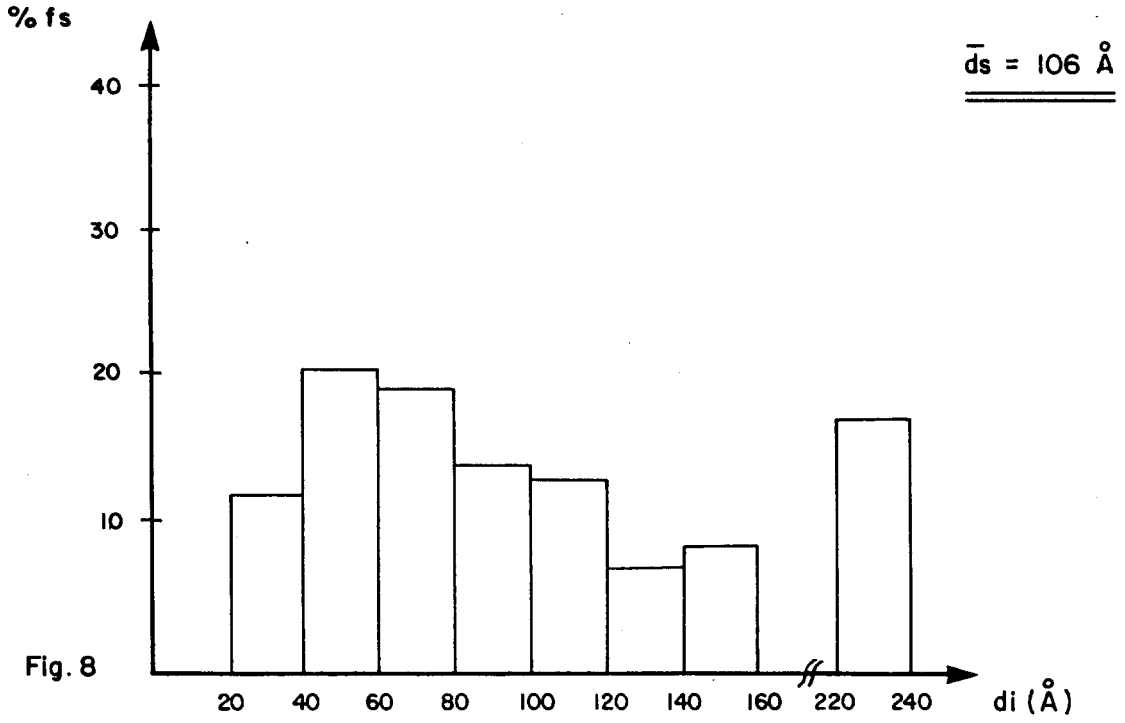


Fig. 8

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA PARA EL CATALIZADOR Ru/ SiO_2

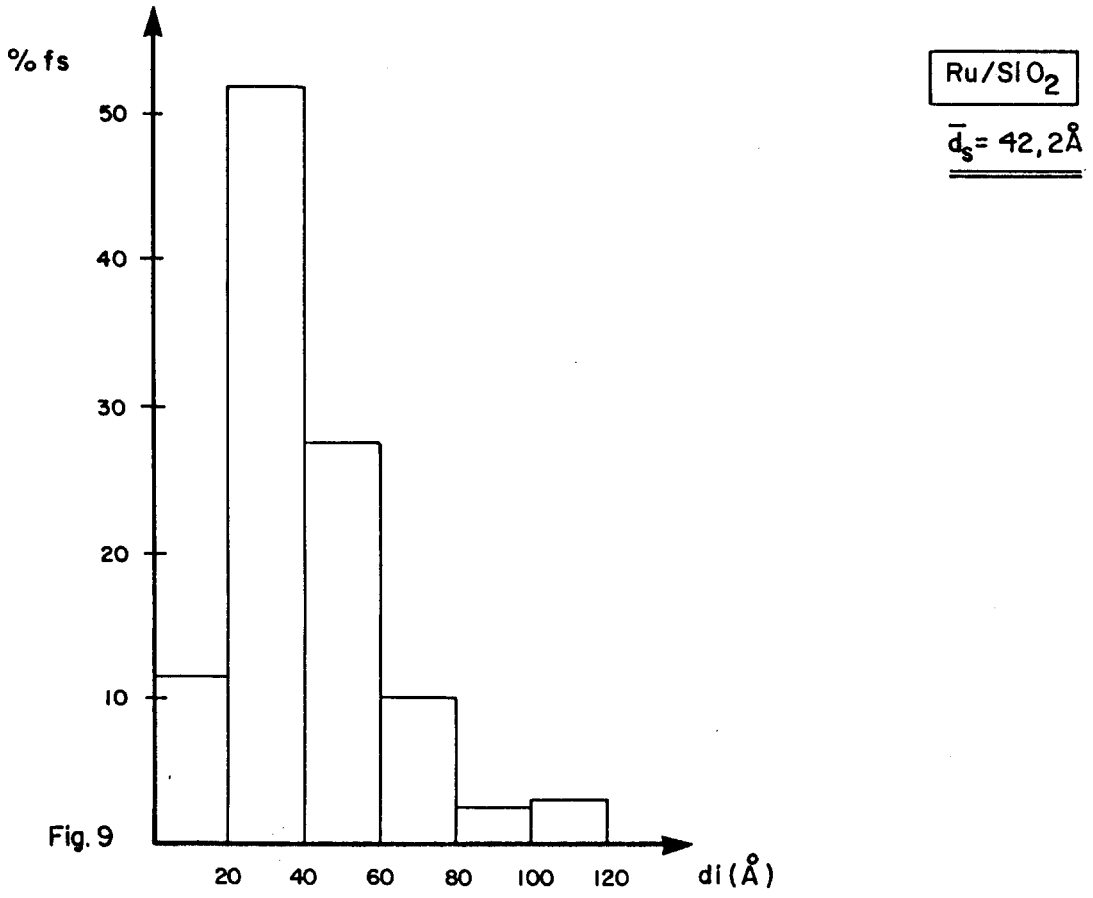
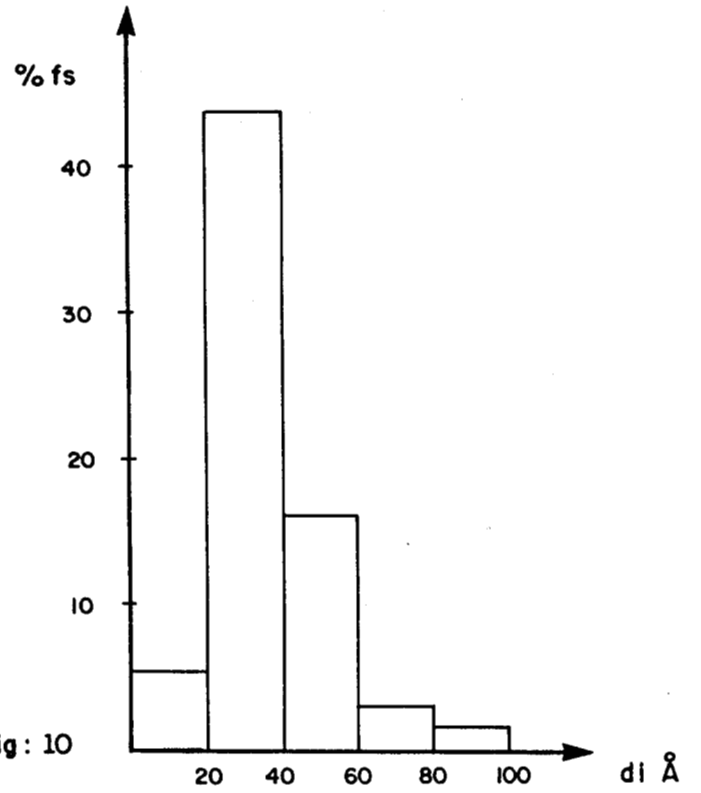


Fig. 9

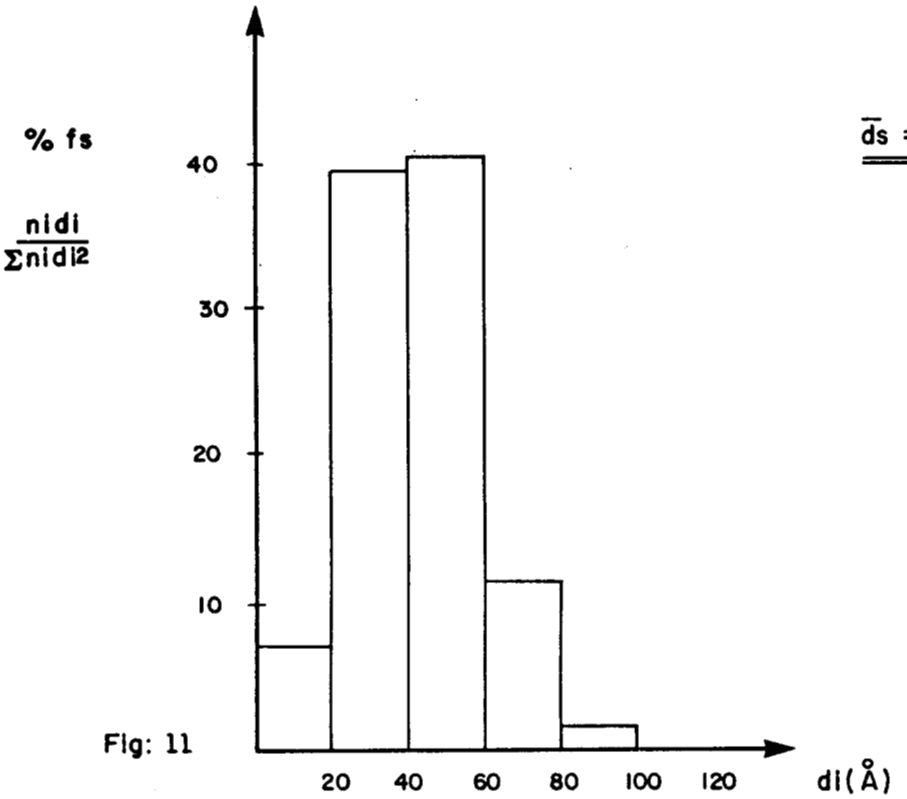
DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA PARA
EL CATALIZADOR Pt - Ru $|SiO_2$



$\bar{ds}$ = 34.7 Å

Fig: 10

DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA PARA
EL CATALIZADOR Pt | Mg O



$\bar{ds}$ = 42.9 Å

Fig: 11

DISTRIBUCION DEL TAMANO DE PARTICULA PARA
EL CATALIZADOR Ru / Mg O

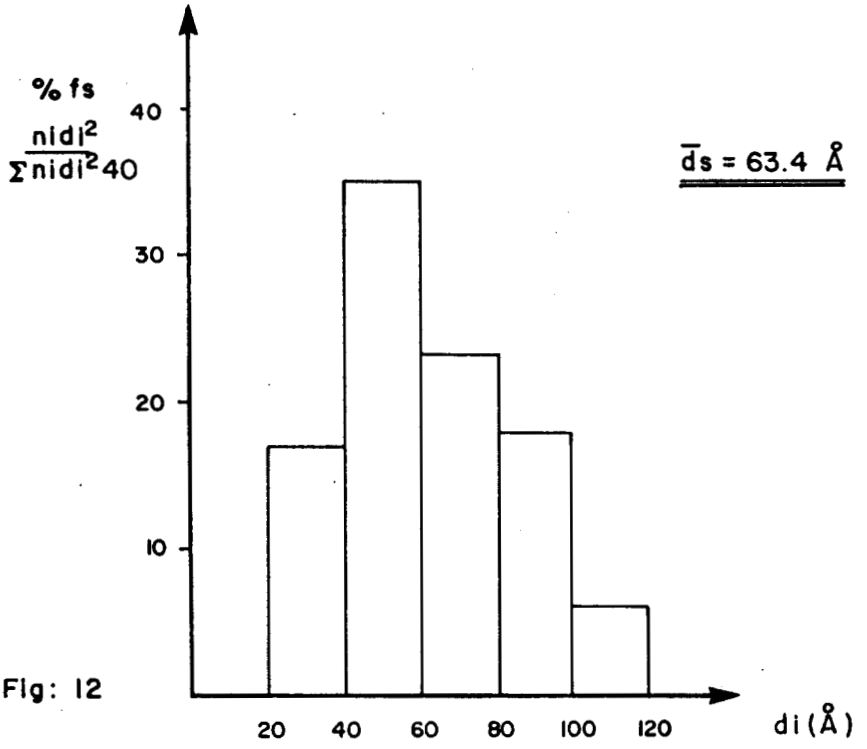


Fig: 12

DISTRIBUCION DEL TAMANO DE PARTICULA PARA
EL CATALIZADOR Pt - Ru / Mg O

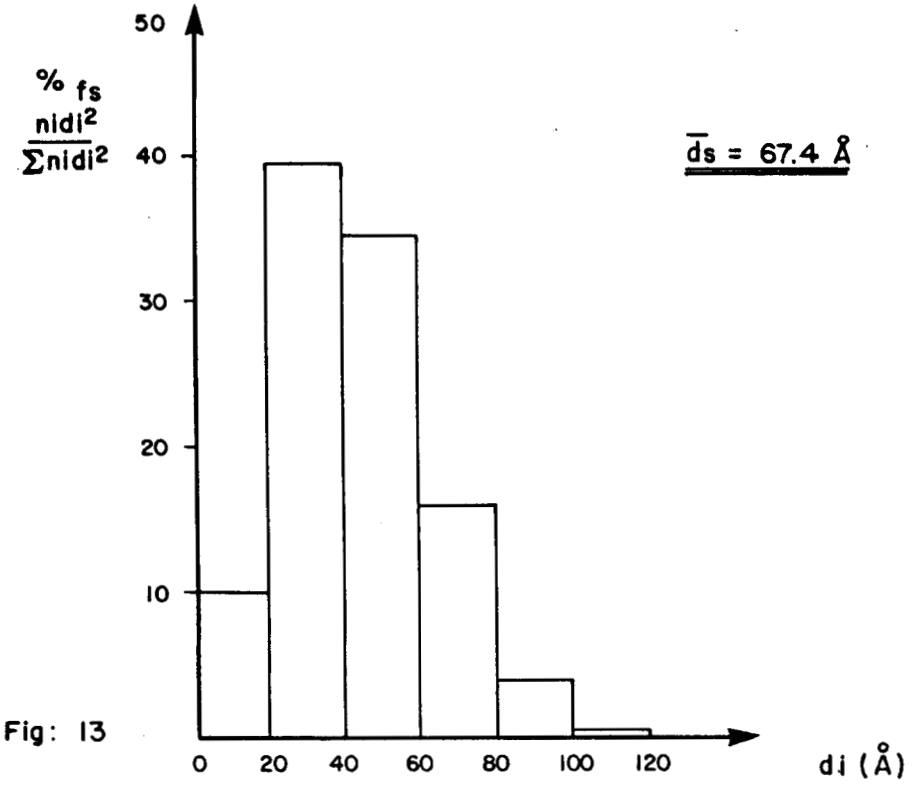


Fig: 13

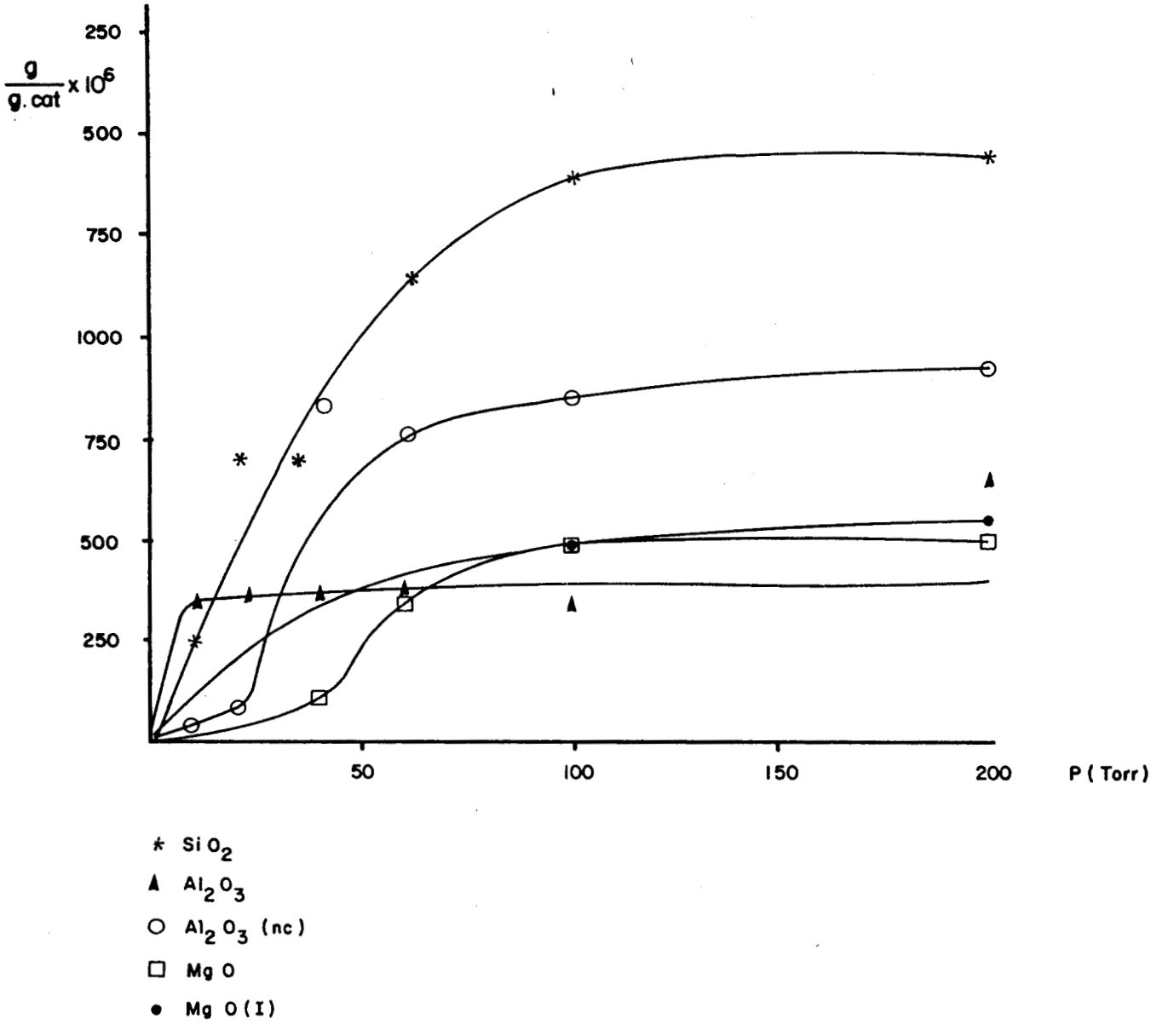


Fig. 14 ISOTERMAS DE NITROGENO PARA CAT. BIMETALICOS Pt - Ru A 300 °C

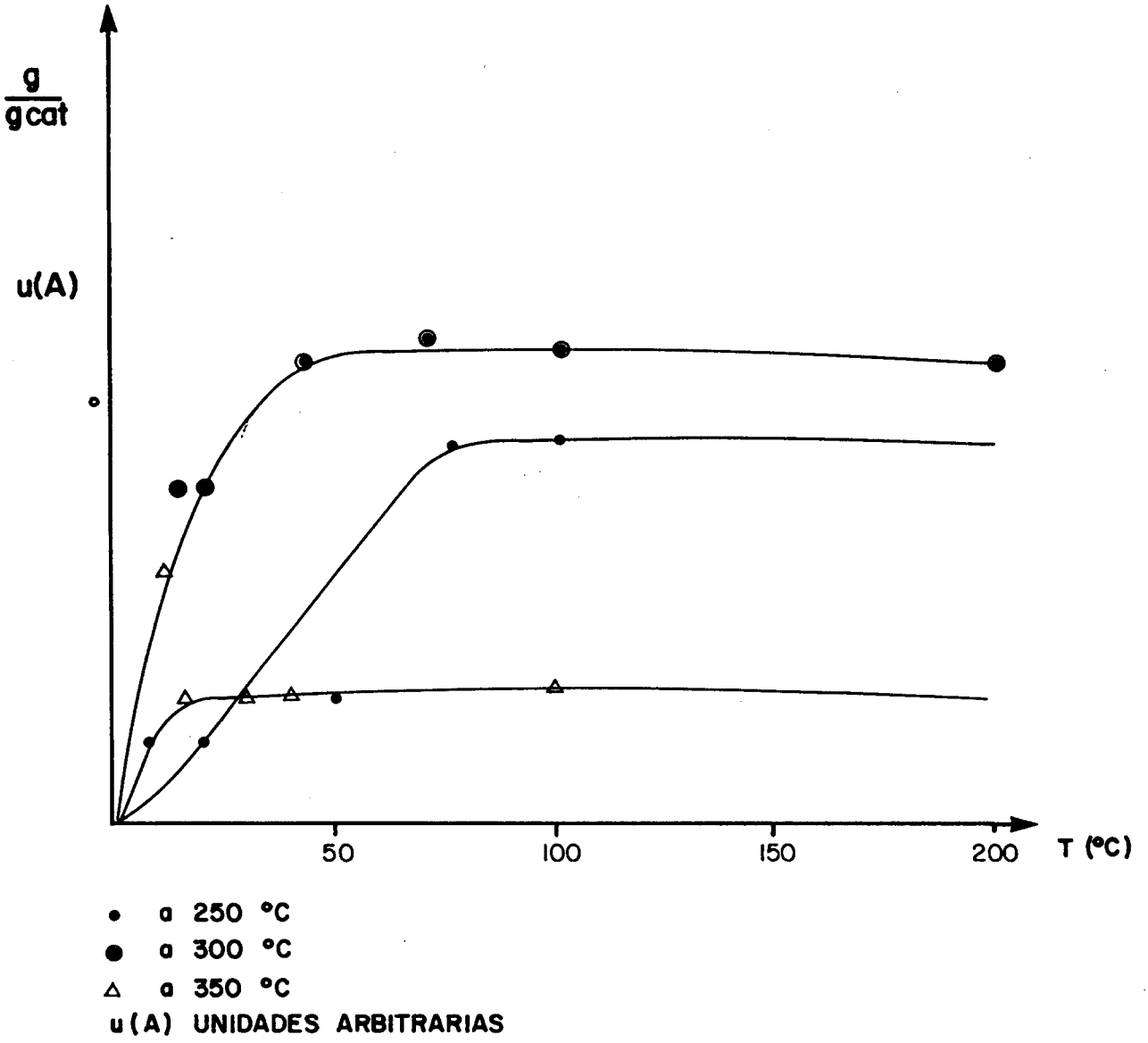


FIGURA: 15 ISOTERMAS DE NITROGENO PARA Pt/SiO_2

070781

TABLA I. CATALIZADORES MONOMETALICOS

METAL	SOPORTE	% METAL Ru	% METAL Pt
Ru	SiO_2	2	-
Pt	SiO_2	-	2
Ru	Al_2O_3	2	-
Pt	Al_2O_3	-	2
Ru	MgO	2	-
Pt	MgO	-	2

TABLA II. CATALIZADORES BIMETALICOS

METAL	SOPORTE	% METAL	
		Ru	Pt
Ru-Pt	SiO_2	2	2
Ru-Pt	Al_2O_3	2	2
Ru-Pt	Al_2O_3(nc)	2	2
Ru-Pt	MgO	2	2
Ru-Pt	MgO (I)	2	2

(nc) Al_2O_3 no calcinada

(I) MgO industrial

TABLA III. DETERMINACION DE LA DISPERSION DE CATALIZADORES MONOMETALICOS Ru y Pt SOPORTADOS POR TITULACION H_2-O_2 Y QUIMISORCION DE CO y N_2.

Catalizador	Ad.de O_2 (µg/g cat)	Ad. de CO (µg/g cat)	Ad.de N_2 (µg/g cat)	$\%DO_2$	$\%D_{CO}$	$\%D_{N_2}$
Pt/SiO_2	300	300	-	12.3	10	-
Ru/SiO_2	1500	1150	500	18.2	20.8	20
Pt/Al_2O_3	1300	1300	-	55.5	45.4	-
Ru/Al_2O_3	3000	2300	550	40	41.6	20
Pt/MgO	600	600	-	24.3	20.9	-
Ru/MgO	-	-	769	-	-	18.1

%D : Porcentaje de dispersión

µg : Microgramos

TABLA IV. TAMAÑO COMPARATIVO POR QUIMISORCION DE GASES Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DEL DIAMETRO DE PARTICULA, EN CATALIZADORES MONOMETALICOS Pt y Ru SOPORTADOS.

CATALIZADOR	ΦO_2	ΦCO	ΦN_2	ΦMET
Pt/SiO_2	81	100	-	106
Ru/SiO_2	55	48	50	42
Pt/Al_2O_3	18	22	-	-
Ru/Al_2O_3	25	24	50	-
Pt/MgO	41	47	-	42
Ru/MgO	-	-	55	63

Φ: Tamaño de partícula en Å

MET: Microscopía electrónica de transmisión.

TABLA V. DETERMINACION DE LA DISPERSION TOTAL DE CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Ru SOPORTADOS POR QUIMISORCION DE CO y N_2.

CATALIZADOR	Ad.de O_2 (µg/g cat)	Ad.de CO (µg/g cat)	Ad.de N_2 (µg/g cat)	$\%D_{CO}$	$\%D_{N_2}$
Pt-Ru/SiO_2	3200	2500	1500	30.3	33.3
Pt-Ru/Al_2O_3	1200	900	650	11.1	8
Pt-Ru/Al_2O_3(nc)	--	--	923	-	20
Pt-Ru/MgO	--	700	500	12	12
Pt-Ru/MgO(I)	--	--	550	-	20

(nc) Al_2O_3 no calcinada

(I) MgO industrial

TABLA VI. TAMAÑO COMPARATIVO POR QUIMISORCION Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DEL DIAMETRO DE PARTICULA EN CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Ru SOPORTADOS.

CATALIZADOR	ΦCO	ΦN_2	ΦMET
Pt-Ru/SiO_2	33	30	34
Pt-Ru/Al_2O_3	90	125	--
Pt-Ru/Al_2O_3 (nc)	--	50	--
Pt-Ru/MgO	83	83	67
Pt-Ru/MgO (I)	--	50	--

(nc) Al_2O_3 no calcinada

(I) MgO industrial

TABLA VII. DETERMINACION DE LA COMP. SUP. DE CAT. BIMETALICOS Pt-Ru POR TITULACION DE H_2-O_2 Y QUIMISORCION DE CO.

CATALIZADOR	COMP.SUP. (Pt %)	COMP. DE LA MASA (Pt %)
Pt-Ru/SiO_2	24	34
Pt-Ru/Al_2O_3	14	34

CAPITULO II

COMPOSICION EN LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES Pt-Ru POR DSC.

INTRODUCCION

El efecto de aleación ofrece nuevas vías en la actividad y selectividad catalítica. Sin embargo, una descripción detallada del catalizador encuentra dificultades por la falta de información de la composición de los bimetálicos y la interpretación del origen de los efectos observados. Se ha determinado por diferentes técnicas de estudio que la composición en la masa puede ser muy diferente de la composición en la supeficie y puesto que la actividad catalítica depende de esta superficie es de gran interés el estudio de esta composición.

La segregación o enriquecimiento de la superficie por uno de los componentes se puede producir minimizando la energía superficial[46] esto es fácil de evidenciarlo en películas. Sin embargo en sistemas bimetálicos cuyos metales son inmiscibles en la masa el fenómeno no está totalmente confirmado.

En sistemas como Ru-Cu[47] y Os-Cu[35] cuyos metales difieren en estructura cristalina, el Ru y el Os presentan un arreglo hexagonal compacto y el Cu cúbico centrado en las caras lo cual dificulta su miscibilidad, se ha observado un enriquecimiento de Cu en la superficie.

El soporte puede también ser un factor determinante

en la composición resultante, Galvagno et, al,[50-51] han mostrado que la composición superficial de catalizadores Ru-Au depende en gran parte de la naturaleza del soporte; en SiO_2 no se observa segregación[50] mientras que en MgO se encuentra un fuerte enriquecimiento en Ru.

El efecto del soporte en la composición superficial y estructura de clusters bimetálicos Pt-Ru ha sido estudiada por Miura et,al,[52], un enriquecimiento en Pt se observa para todos los catalizadores soportados en SiO_2.

Un resultado análogo fue observado en catalizadores Pt-Ru-Al_2O_3[53].

El efecto de las interacciones entre el precursor y el soporte en la composición superficial de "clusters" bimetálicos soportados ha sido objeto de estudio. La posibilidad de que este tipo de interacciones pueda tener gran influencia en la dinámica del proceso de nucleación del bimetálico no puede descontarse[52,54].

En un estudio reciente[55] sobre catalizadores de Ru-Au soportados, se reporta, la aplicación del análisis por DSC (calorimetría diferencial de barrido) para la caracterización estructural de ese sistema Ru-Au en MgO, SiO_2 y Al_2O_3 los resultados mostraron diferencias en el comportamiento de reducción de ambos metales en cada sustrato, esto fue correlacionado con la composición superficial de los catalizadores Ru-Au.

En esta parte se presenta un estudio de las temperaturas de reducción del sistema bimetálico Pt-Ru en diferentes soportes aplicando la teoría de DSC con el fin de compren-

der mejor la influencia del soporte en la reducción del Pt-Ru y la relación con la composición superficial.

1. EL ANALISIS TERMICO

Lo podemos definir como el conjunto de técnicas instrumentales que permiten la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas o químicas de un material como una función de la temperatura.

Las principales técnicas del análisis térmico son (Fig. 19):

1) Análisis termogravimétrico (TGA)

   Medición de la variación de la masa en función de la temperatura de la muestra.

2) Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
   Medición de la variación de energía absorbida o liberada por la muestra en función de la temperatura de la muestra.

3) Análisis térmico diferencial (DTA)

   Medición de la diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia en función de la temperatura de la muestra.

4) Análisis termo-mecánico (TMA)

   Medición de la variación en la longitud o el vo-

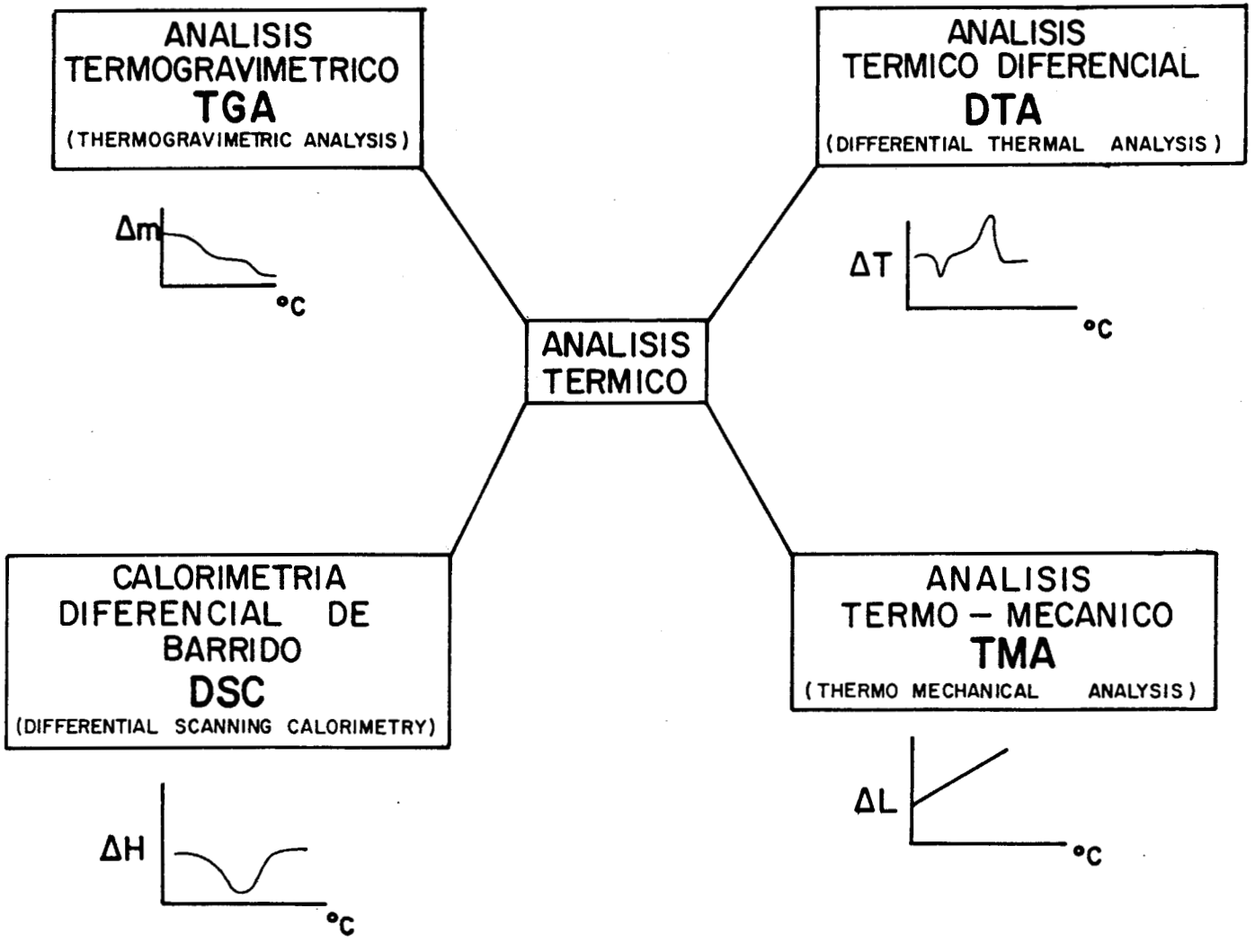


FIGURA: 19 DIAGRAMA ANALISIS TERMICO

lumen de la muestra en función de la temperatura de la muestra.

1.1 Calorimetría diferencial de barrido

El calorímetro diferencial de barrido está constituído por un disco de constantán como el medio principal de transferencia de calor hacia la muestra y la referencia, a su vez, es uno de los elementos de un termopar. La temperatura de la celda se controla por medio de una resistencia de calentamiento que está dentro de un bloque de Ag y un termopar de control. La temperatura del bloque se mide con el termopar y la potencia necesaria suministrada a la resistencia es regulada por la diferencia de señales entre el termopar de control y la salida del programador.

Las variables registradas son:

"ΔH (calorías) en las ordenadas y temperatura de la muestra o el tiempo en las abscisas.

La figura 20 muestra la disposición de la celda del calorímetro, los pequeños platillos sirven para colocar la muestra y la referencia. La plataforma donde se coloca la muestra tiene en su lado inferior dos alambres que forman un termopar. El voltaje de salida de este termopar es registrado en el eje X del termograma, la temperatura en ambas plataformas (muestra y referencia) es registrada, para su control, por un termopar chromel-constantán, formado por la unión del disco de constantán con un alambre chromel.

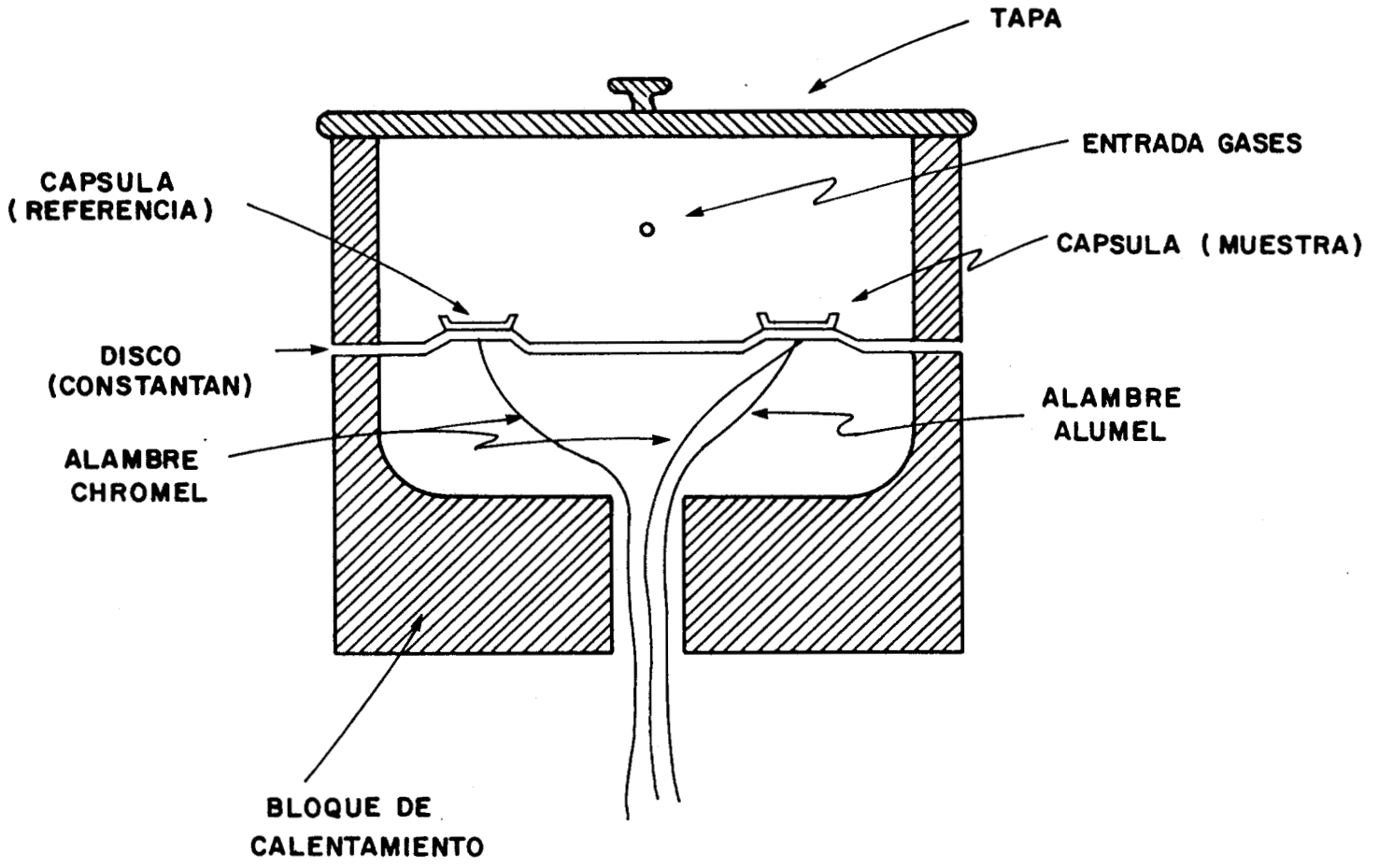


FIGURA: 20 CALORIMETRO DIFERENCIAL

1.2 Aplicaciones

Tenemos la determinación de propiedades como:

1) Temperatura de presión (°C)
2) Calor de fusión (cal/gm)
3) Porcentaje de cristalinidad
4) Capacidad calorífica a presión constante (cal/g °C).
5) Transiciones cristalinas

Entre las principales variables que pueden modificar los resultados de cualquier experimento de DSC tenemos:

1) La velocidad de calentamiento
2) La atmósfera que esté en contacto con la muestra
3) La historia térmica de la muestra

Un buen calorímetro diferencial de barrido debe poder someter a la muestra a velocidades de calentamiento o enfriamiento que sean precisas y reproducibles: proporcionar un buen contacto entre la muestra y la atmófera que la rodea y operar con una atmósfera estática o con un flujo de ella.

Las características de operación más importantes son:

1) Una alta sensibilidad de manera que puedan emplearse muestras pequeñas, reduciendo así los gradientes de temperatura dentro de la muestra

misma.

2) Una buena resolución que permita el estudio de eventos térmicos que ocurran a temperaturas muy cercanas entre sí.

3) Una buena línea base

4) Un manejo fácil de las muestras, permitiendo hacer el estudio térmico en cápsulas abiertas o cerradas.

1.3 Características de operación (DSC)

Temperatura de trabajo	-150°C hasta 600°C
Volumen de la muestra	0.05 ml
Platillo para la muestra	Aluminio (6.6 mm DI)
Volumen de platillo	2 ml
Precisión en la medición de temperatura	$\pm$ 1°C
Velocidad de calentamiento	0.5 a 10°C/min

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Descripción del equipo utilizado

Para determinar el comportamiento que siguen tanto el Pt como el Ru, durante el proceso de reducción se hicieron estudios en un equipo calorimétrico a temperatura programada.

El análisis de los catalizadores se llevó a cabo en un Analizador Térmico marca DuPont modelo 990, el cual consta de dos funciones completas e independientes. Controla varios módulos que realizan los análisis térmicos y registra los resultados de las mismos. Los módulos con que cuenta este equipo son: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termomecánico (TMA).

Las dos unidades funcionales son un programador y controlador de temperatura, y un registrador X-Y-Y. La temperatura de la muestra durante el análisis es controlada por el programador-controlador. El cambio en la propiedad de la muestra, ya sea absorción o desprendimiento de calor, cambio de peso u otra, se lee en el eje X del registrador.

Las partes del DSC son:

1. Estructura básica de la celda
2. Cobertura
3. Tapa de plata

4. Campana
5. Porta muestra de aluminio

La temperatura de la celda es controlada por medio de un bloque de calentamiento de plata y un termopar de platinel. El calor fluye radialmente por el disco de constantán hacia las plataformas de la muestra y la de referencia.

Las temperaturas de las plataformas son registradas por unos termopares de cromel-constantán. La diferencia en la señal de estos dos termopares, es alimentada al módulo amplificador y después registrada en el eje Y del registrador.

Los gases que entran a la celda son calentados por circulación a través del bloque de plata antes de entrar a la cámara de la muestra.

En la plataforma delantera se coloca la charola que contiene la muestra y en la plataforma trasera se coloca la charola de referencia.

2.2 Determinación de las temperaturas características de reducción.

Las muestras en estudio (sin reducir) fueron colocadas en la charola delantera de la celda, dejando vacía la charola de referencia del sistema de análisis (Fig. 20). Primero se hizo pasar flujo de N_2 al sistema durante 15 minutos, con el fin de limpiar la línea y el sistema, después

se pasó H_2 durante 5 minutos.

Una vez estabilizado el sistema, se fijó una velocidad de calentamiento de 20°C/min. A estas condiciones se registraron las temperaturas características de reducción en función de la temperatura. La cantidad de muestra de catalizador utilizada en cada análisis fue de aproximadamente 5 mg. La temperatura máxima de trabajo fue de 400°C para todos los catalizadores.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos y reportados en la Tabla VIII y las figuras 16-18 muestran que las temperaturas características de reducción de los metales varían notablemente en función del soporte empleado.

Para los sistemas Pt, Ru soportado en SiO_2 se observa que el Pt se reduce a una temperatura menor que el Ru (160 °C contra 130°C). Por el contrario cuando el soporte empleado es Al_2O_3(nc) o MgO, el orden de las temperaturas se invierte, es decir el metal que se reduce primero es el Ru. Esto muestra que la composición química del soporte influye drásticamente en el orden de reducción de los metales.

En la Tabla VIII también se observa que el origen del soporte MgO(I) y los tratamientos que se le apliquen (Al_2O_3) pueden afectar las temperaturas características de reducción de los metales.

La facilidad de reducción del Ru en SiO_2 calcinada con respecto a la Al_2O_3 calcinada está en buen acuerdo con lo reportado por Blanchard et. al.[56] en un estudio de reductibilidad del Ru/SiO_2 y $Ru/\gamma Al_2O_3$ preparados por impregnación del H_2RuCl_6.

El Pt presenta una mayor dificultad de reducción en Al_2O_3 cualquiera que sea el tratamiento con respecto a la SiO_2, esta dificultad de reducción en Al_2O_3 con respecto a la SiO_2 la reportan también D. McNicol[49] y J. Jenkins et. al.[57] en un estudio detallado de la reducción del Pt soportado preparado por intercambio iónico.

Las temperaturas de reducción en bimetálicos Pt-Ru en los diferentes soportes muestran una ligera variación con respecto a las temperaturas características de reducción de los monometálicos.

Una característica particular del sistema bimetálico Pt-Ru, según los diagramas de fase, estos metales son inmiscibles en un amplio rango de concentraciones y por lo tanto difícilmente se puede hablar de aleaciones, sino solamente de conglomerados bimetálicos.

Por lo tanto un modelo aplicable a este tipo de sistemas podría ser contemplado como un co-depósito de metales, formándose un núcleo de metal y enriquecido por el metal de más alta temperatura de reducción (Tabla VIII, columna 4).

Así tenemos en el sistema Pt-Ru/SiO_2 que la temperatura de reducción del Pt es menor que en Ru proponiéndose una nucleación inicial de átomos de Pt con átomos de Ru en la superficie, es decir una superficie enriquecida en Ru.

Con el objeto de conocer no sólo la naturaleza del soporte en las temperaturas de reducción sino también el tratamiento del soporte se hizo una impregnación del Pt-Ru en una alúmina no calcinada (nc) y en una alúmina calcinada a 450°C. En el primer caso Pt-Ru/Al_2O_3 (nc) a diferencia de los valores reportados en SiO_2, en este sistema el Ru es el metal que se reduce primero, lo que conduce a proponer

una superficie enriquecida en Pt.

En el segundo caso Pt-Ru/Al_2O_3 por el efecto del tratamiento de calcinación se obtiene una inversión en la composición de la superficie, es decir una superficie enriquecida en Ru.

En Pt-Ru/MgO los resultados mostrados en la Tabla VIII provinen de un soporte preparado en el laboratorio por calcinación de $MgCO_3$ y se muestra que en este sistema se obtienen partículas bimetálicas enriquecidas en Pt, sin embargo este resultado se invierte cuando el origen de la magnesia es industrial, así tenemos en este caso que en Pt-$Ru/MgO_{(I)}$ hay un enriquecimiento en Rutenio.

Estos resultados obtenidos a partir de las temperaturas características de reducción ponen de manifiesto que la reducción de los metales Pt, Ru es modificada por la naturaleza, los tratamientos y el origen del soporte. Las diferentes interacciones de precursor metálico con el soporte llevan a una mayor o menor facilidad en la reducción del metal. Esta facilidad o dificultad de reducción del metal, aunado a la inmiscibilidad de los metales sugiere que la formación de una partícula metálica conformada por los dos metales podría llevarse a cabo durante esta fase de reducción, proponíendose la formación, primero un núcleo del metal cubierto o enriquecido por el segundo metal de mayor temperatura de reducción. Obteniéndose en este caso especies enriquecidas ya sea en Ru o Pt (Tabla VIII) en función del soporte.

La composición superficial obtenida a partir de los resultados así obtenidos concuerdan con los obtenidos por quimisorción selectiva para algunos catalizadores (Tabla VII).

Este método cualitativo de determinar la composición superficial de un sistema bimetálico nos da una aproximación bastante aceptable comparada con los métodos tradicionales ya mencionados.

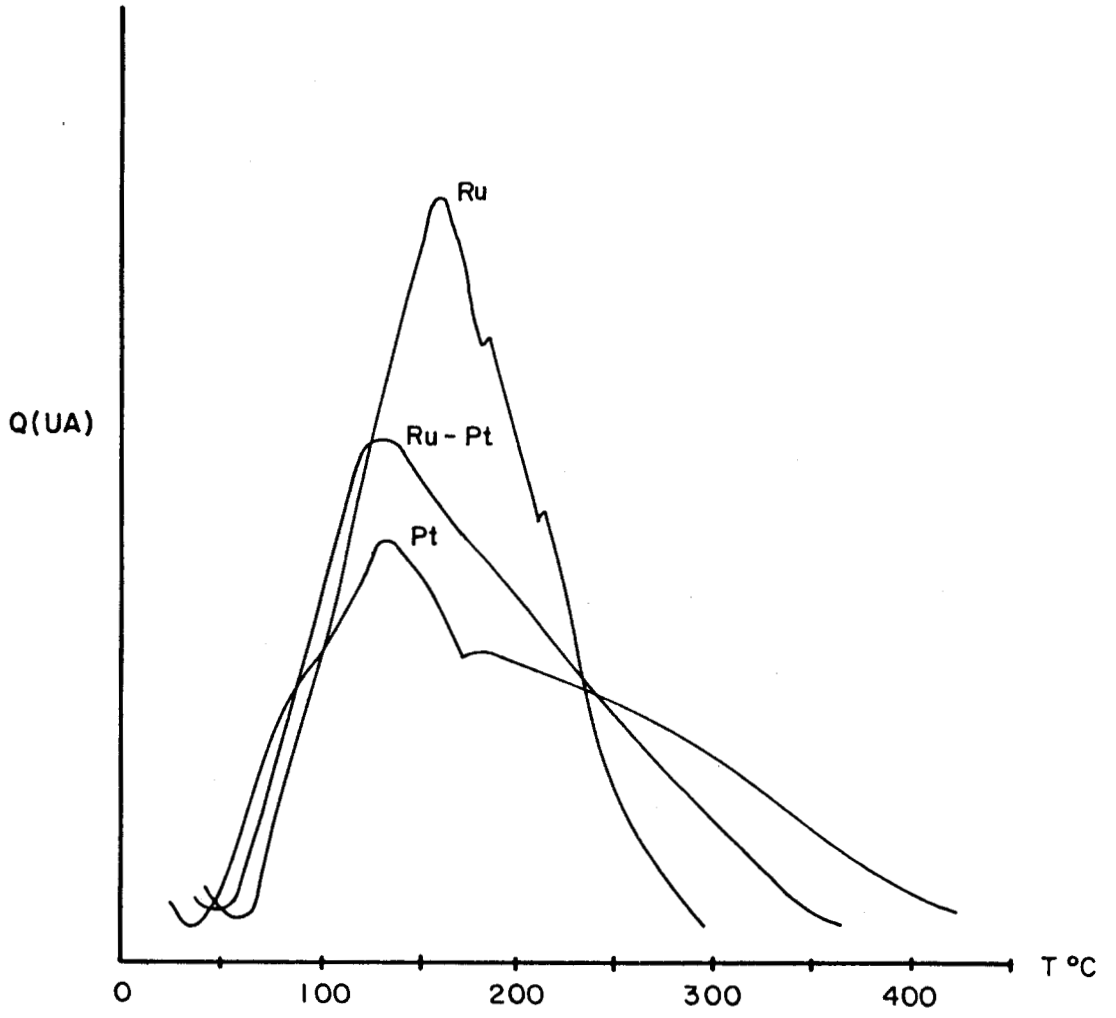


FIGURA: 16 TEMPERATURAS CARACTERISTICAS DE REDUCCION DEL Pt, Ru y Pt - Ru SOPORTADOS EN SiO_2

NOTA: UA = Unidades Arbitrarias.

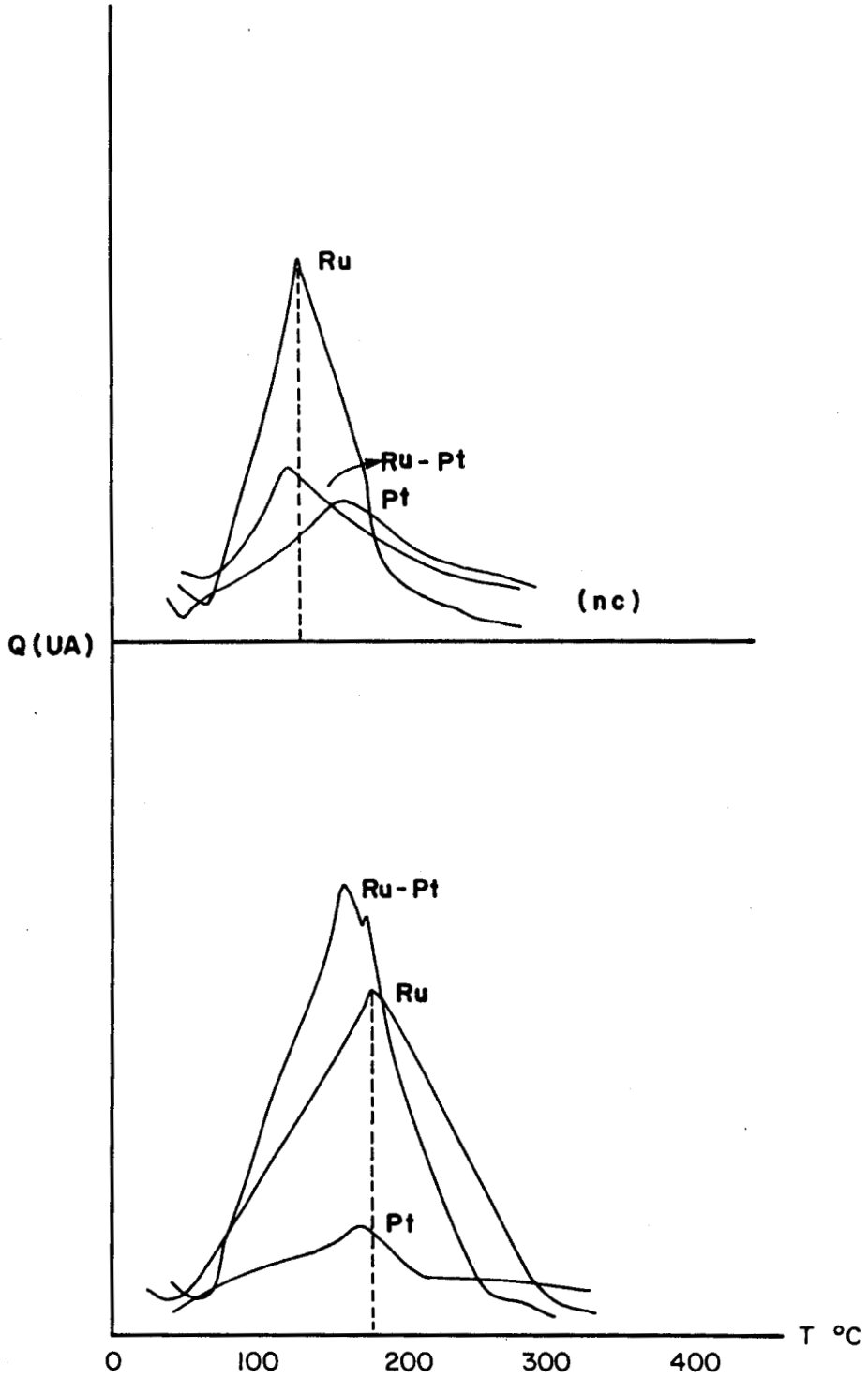


FIGURA: 17 TEMPERATURAS CARACTERISTICAS DE REDUCCION DEL Pt, Ru y Pt - Ru SOPORTADOS EN Al_2O_3 (nc) y Al_2O_3 CALCINADA A 450 °C

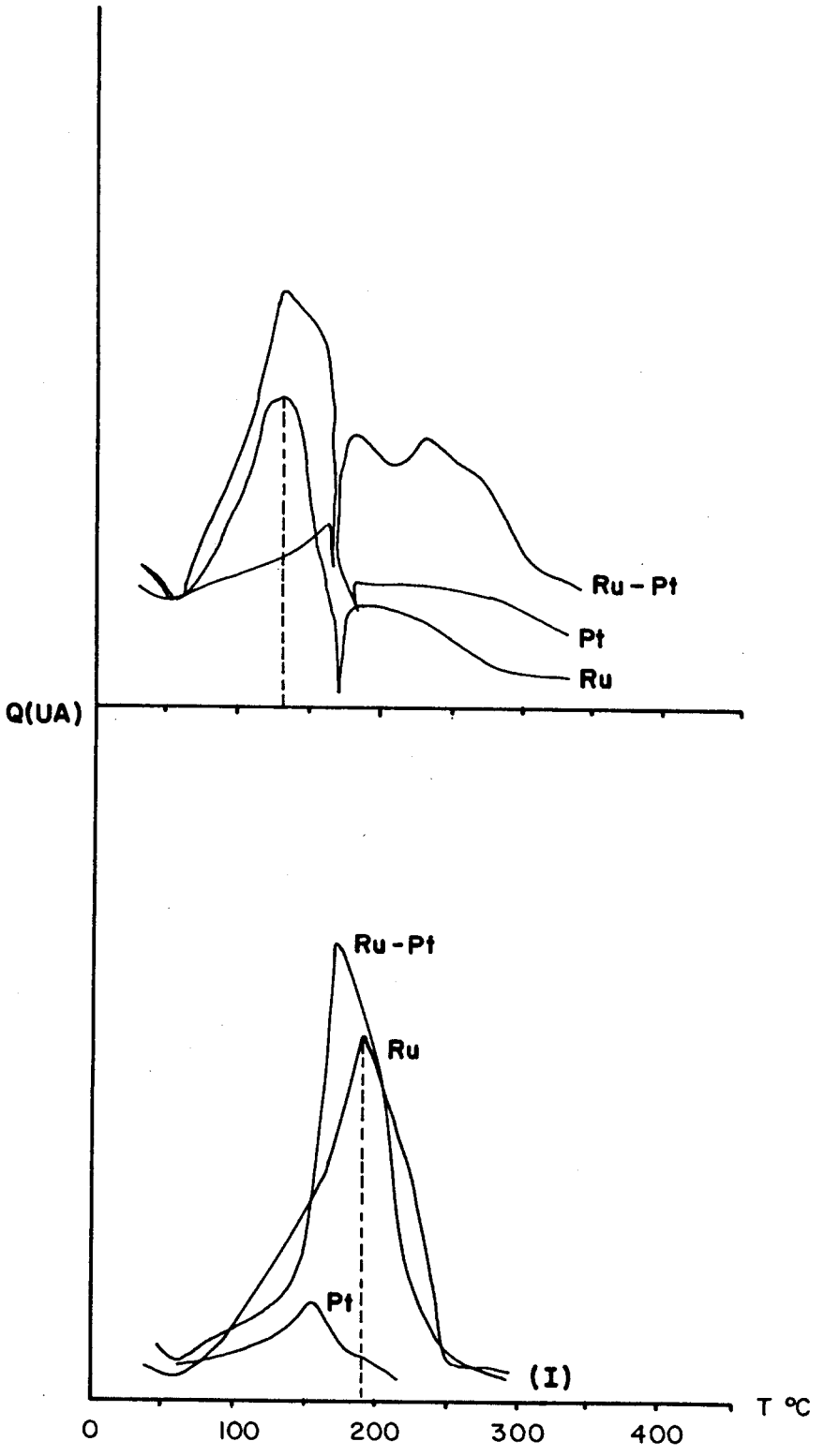


FIGURA: 18 TEMPERATURAS CARACTERISTICAS DE REDUCCION DEL Pt, Ru y Pt - Ru SOPORTADOS EN MgO A PARTIR DE $MgCO_3$, $MgO_{(I)}$

TABLA VIII. TEMPERATURAS CARACTERISTICAS DE REDUCCION

SOPORTE	Ru	Pt	METAL EN LA SUP.
SiO_2	160	130	Ru
Al_2O_3	185	170	Ru
Al_2O_3(nc)	130	160	Pt
MgO	130	160	Pt
MgO(I)	190	155	Ru

(nc) Al_2O_3 no calcinada

(I) MgO industrial

CAPITULO III

ACTIVIDAD DE CATALIZADORES Pt-Ru SOPORTADOS EN LA REACCION DE n - PENTANO

INTRODUCCION

Las propiedades catalíticas del Ru han sido ampliamente estudiadas en los últimos años y es bien conocido que el Ru es uno de los metales más activos en reacciones de hidrogenólisis. Carter et. al.[58] estudiaron la hidrogenólisis de n-heptano sobre una serie de metales no soportados encontrando que la actividad de estos metales fue como sigue: Ru>Ir>Rh~Pt>>Pd. Este orden de actividad corresponde al patrón de variación de porcentaje de carácter d del enlace metálico. En la hidrogenólisis de hidrocarburos saturados como el isopentano se observó una ruptura preferencial de los enlaces C_I y C_{II}[59]. Se ha observado también que el Ru presenta una estabilidad a enlaces implicando carbones terciarios[60] contrariamente a lo que se observa en Co y Ni.

La hidrogenólisis de neohexano estudiada en Ru y otros metales como Ni, Fe, Co han permitido poner en evidencia la estabilidad de enlaces con un carbón cuaternario, en el mismo trabajo la hidrogenólisis de n-hexano mostró que el Ru hidrogenoliza los diferentes enlaces C_I-C_{II}, C_{II}-C_{II} con una probabilidad casi idéntica.

Rogani et.al.[61] estudiando la reacción del n-pentano

a temperaturas elevadas y tiempos de contacto muy bajos en catalizadores Ru/Al_2O_3 han puesto en evidencia la presencia mayoritaria de olefinas. En otro tipo de reaccions Parravano[62] y Kubicka[63] han mostrado que catalizadores de Ru soportados en Al_2O_3 o SiO_2, presentan una actividad para la hidrogenación de compuestos aromáticos que es netamente superior a aquella observada para catalizadores de Pt.

Las propiedades hidrogenolizantes de Pt han sido muy estudiadas principalmente para la hidrogenólisis de alcanos cíclicos como el metilciclo pentano[64,65]. Se ha mostrado que la selectividad para la ruptura del ciclo es función del tamaño de partícula en Pt soportado en Al_2O_3.

En la hidrogenólisis de alcanos lineales todos los enlaces C-C son hidrogenolizados estadísticamente en Pt/Al_2O_3 [66]. El Pt sin embargo es un catalizador reconocido de isomerización y de ahí su uso extensivo en los catalizadores de reformación.

La isomerización de hexanos en catalizadores Pt/Al_2O_3 ha sido muy estudiada por Gault et. al.[67]. Así mismo la hidrogenólisis e isomerización de n-pentano en Pt/Al_2O_3 fue seguida por F. Garin et. al.[68]. Las tres principales reacciones que se observan son el cracking, isomerización e hidrociclización. La selectividad de las dos últimas reacciones depende mucho de las condiciones de reacción.

En un sistema bimetálico formado por estos dos metales Pt, Ru se esperaría una modificación de la actividad y selectividad con respecto a los metales individuales, estas variaciones dependerían en gran parte de la superficie del Pt-Ru.

Presentamos en esta parte un estudio sobre la composición superficial del Pt-Ru en función del soporte utilizando la reacción de n-pentano como "test" catalítico para caracterizar la superficie de este sistema bimetálico.

Estos dos metales muestran propiedades catalíticas bastante diferentes, el Ru es principalmente un catalizador de hidrogenólisis mientras que el Pt muestra propiedades isomerizantes. Debido a estas diferencias en selectividad de los dos metales se seleccionó la reacción de n-pentano para estudiar la composición en la superficie del Pt-Ru, tomando como índice de comparación la producción de CH_4 (hidrogenólisis extensiva) para el Ru y la de ciclopentano e isomerización para el Pt. Se pretende una estimación de la superficie a partir de la contribución de cada una de estas reacciones tomando en cuenta la composición en la masa.

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1 Equipo empleado

La actividad catalítica para la hidrogenólisis de n-pentano se determinó en el sistema mostrado en la Fig. 21, el cual se compone de las siguientes unidades.

a) Suministro de H_2, O_2 y N_2
b) Saturador. Contiene el n-pentano
c) Reactor de vidrio de lecho fijo. Contiene el catalizador.

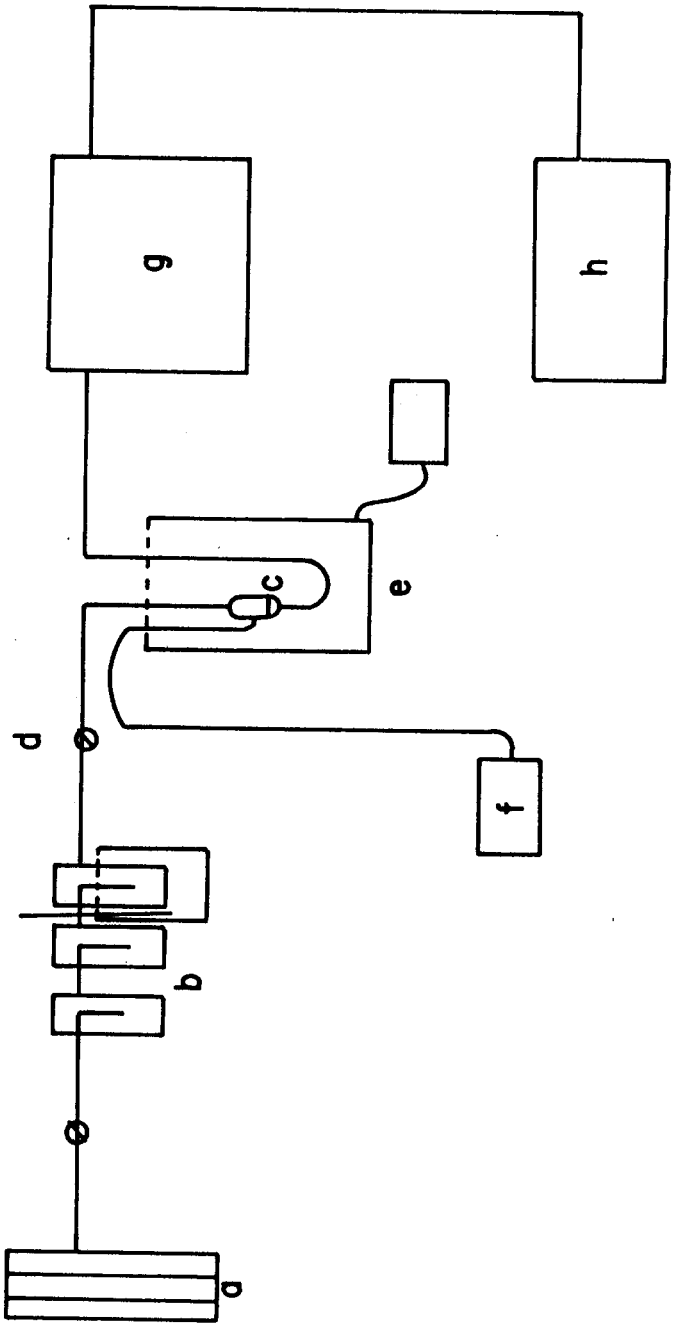


FIGURA: 21 SISTEMA CATALITICO

d) Llave de cuatro vías que permite aislar el saturador, o sea que sólo pase hidrógeno al reactor,
e) Horno eléctrico y redóstato.
f) Lector digital de temperatura
g) Cromatógrafo de gases
h) Integrador registrador

El cromatográfo de gases y el tren catalítico se acoplan mediante una válvula de inyección.

El circuito cromatográfico se compone de:

Un cromatógrafo Varian, modelo 2800, el cual consta de:

- Un detector de ionización de flama.
- Una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE 30 al 30% sobre Chromosorb W.

El registrador-integrador es un Schimadzu modelo CRlA, el cual permite el cálculo simultáneo de las áreas relativas de cada componente.

Las condiciones de trabajo en el cromatógrafo fueron:

Temperatura de la columna	40°C
Longitud de la columna	2 mts
Temperatura del detector	200°C
Presión de nitrógeno en la columna	12 psi
Flujo de hidrógeno en el detector	30 ml/min
Flujo de aire en el detector	300 ml/min

1.2 Reactivos y condiciones de reacción

El reactivo utilizado fue:

n-pentano - J.T. Baker Photrex

La presión parcial del reactivo fue de 184 torr y una temperatura de reacción de 350°C. La reacción se efectuó a presión atmosférica manteniéndose una conversión inferior al 10%. El intervalo de temperatura del análisis catalítico fue de 300 a 370°C.

1.3 Procedimiento

Se colocaron en el reactor aproximadamente 20 mg de catalizador, previamente reducido, se mantuvo en flujo de hidrógeno (1 ml/seg) durante 2 horas a 400°C. Esto permitió la reactivación del metal en la superficie del soporte. Una vez activado el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción. Inmediatamente después de procedió a determinar la conversión del n-pentano siguiendo la técnica de pulsos. Se hizo pasar hidrógeno saturado con la presión de vapor del reactivo sobre el catalizador, después de 5 min de reacción, los productos se analizaron en el cromatógrafo.

2. CALCULOS

2.1 Determinación de la actividad específica

La actividad específica definida como el número de moles de reacción transformados por segundo y por gramo de catalizador, a temperatura y presión constantes, se calcula mediante la siguiente expresión

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{Pv}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273}{T} \times \frac{\%C}{100}$$

donde

F : Flujo de hidrógeno (ml/s)
Pv: Presión de vapor del reactivo en el saturador (torr)
m : Masa de catalizador (mg)
T : Temperatura ambiente (°K)
%C : Porcentaje de conversión

Las unidades de la velocidad son mol gr^{-1} seg^{-1}.

2.2 Actividad por sitio

La actividad por sitio, para una reacción dada es característica del metal e independiente del método de preparación del catalizador.

Este parámetro se expresa como la relación de las moléculas de reactivo transformadas por sitio activo del metal y por segundo

$$TON = \frac{V}{\text{No. sitios activos/gr cat}}$$

siendo V la velocidad específica (molecs/seg g cat.).

La actividad por sitio activo hace posible comparar en una forma significativa, la actividad específica de diferentes catalizadores.

2.3 Selectividad

La selectividad se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\%S = \frac{\% C_i}{\%C_{TOTAL}}$$

donde

$\%C_i$ representa el porcentaje de conversión

$\%C_{TOTAL}$ representa el porcentaje de conversión total.

2.4 Determinación de la energía aparente de reacción

La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad K con la temperatura de reacción por medio de la siguiente ecuación:

$$K = A \exp(-E/RT)$$

Esta ecuación se puede escribir en forma logarítimica

$$\ln K = \ln A - E/RT$$

donde

A = factor de frecuencia

E = energía de activación

Por medio del valor de la pendiente de la recta representando Log v en función del inverso de la temperatura se encuentra el valor de la energía de activación.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Para acceder al conocimiento de la composición superficial de catalizadores bimetálicos, tal y como se ha visto en los dos capítulos anteriores, se pueden aplicar métodos de quimisiorción selectiva de gases o bien métodos instrumentales como la Calorimetría Diferencial de Barrido.

Sin embargo la prueba contundente de un catalizador es por definición el estudio de sus propiedades catalíticas de reacciones químicas previamente seleccionadas. El problema a resolver en catalizadores bimetálicos es el de encontrar reacciones adecuadas que sean específicas para cada uno de los metales involucrados. En la bibliografía se reporta por ejemplo el estudio de la reacción de Fischer-Tropsch para conocer la composición en la superficie con respecto al Ru, en el Pt-Ru/SiO_2, ya que el Ru a diferencia del Pt es el único que produce esta reacción a velocidades más importantes que el Pt[69].

Para poder aplicar una reacción química y determinar con esta la composición superficial de dos metales activos en la misma reacción, un parámetro que puede dar información correcta es el de la selectividad, si es que esta es diferente en ambos metales, así tenemos que la isomerización de n-pentano se efectúa notablemente en Pt y por el contrario, la hidrogenólisis extensiva llegando a la formación de CH_4 es una particularidad de Ru con el n-pentano. Teniendo en cuenta ésto con los catalizadores Pt-Ru soportados en SiO_2, Al_2O_3 y MgO se efectúo el estudio de la reacción de hidrogenólisis e isomerización de n-pentano.

Los resultados obtenidos son reportados en las tablas IX-XI para SiO_2, Al_2O_3 y MgO respectivamente, en las cuales se puede observar que la selectividad en la formación de C_1 es una propiedad exclusiva del Ru, cuando este se encuentra soportado en SiO_2 y MgO. Sin embargo, si el soporte es Al_2O_3, la hidrogenólisis extensiva se ve disminuída y aparecen productos en C_2 y C_4 principalmente.

En lo que respecta al comportamiento del Pt este presenta una alta selectividad a ciclopentano e isopentano, productos que en ningún momento es capaz de producir el Ru o en el caso contrario, sólo en cantidades despreciables en comparación a su poder hidrogenolizante. Teniendo en cuenta estos valores experimentales, se puede proponer que la concentración en Pt de los catalizadores es proporcional a la de la selectividad en la formación de ciclopentano:

Pt-Ru/MgO 37% > Pt(3.5)-Ru(0.5) / SiO_2 29% >

Pt-Ru/SiO_2 6.9% > **Pt-Ru**/Al_2O_3 6.1% > Pt-Ru/$MgO_{(I)}$ 2.0%

Por otro lado, los resultados obtenidos por DSC del estudio de descomposición de las sales de Pt-Ru en los diferentes soportes nos indican un orden semejante al obtenido en las selectividades (Tabla XII). Estos resultados muestran que la reacción de hidrogenólisis e isomerización de n-pentano en catalizadores bimetálicos Pt-Ru es un buen "test" catalítico, puesto que nos da una información cualitativa sobre la abundancia de Pt en la superficie bimetálica.

Así mismo, también con estos resultados se puede ob-

servar que en la composición de catalizadores bimetálicos tanto las concentraciones relativas de cada uno de ellos como la naturaleza del soporte pueden influir notablemente en la estabilización de la fase bimetálica, así se observa que los catalizadores Pt-Ru/SiO_2 a concentraciones del 2% de cada uno de ellos comparado con aquel que contiene 0.5% Ru y 3.5% Pt, la abundancia relativa de Pt en ellos puede ser totalmente diferente, es decir, en el primer caso un enriquecimiento en Ru y en el segundo caso un probable enriquecimiento en Pt.

En lo que respecta a la naturaleza del soporte en la Tabla XII se observa que no tan sólo influye la composición química del mismo, sino también se encuentra un fuerte efecto del método de preparación del soporte y así se tiene que en un Pt-Ru/MgO preparado a partir de la descomposición de $MgCO_3$ existe un probable enriquecimiento en Pt y por el contrario en un catalizador Pt-Ru/MgO sintetizado éste por métodos industriales existe un probable enriquecimiento en Ru.

La interpretación anterior en base a la selectividad de formación de ciclopentano, es totalmente cualitativa y ha permitido establecer el orden de abundancia de Pt:

a) Con respecto a soportes de diferente naturaleza,
b) entre soportes de la misma naturaleza pero difetentes métodos de preparación y
c) entre diferentes relaciones atómicas Ru/Pt

Una interpretación semicuantitativa siempre da origen a una mejor comprensión de los fenómenos de enriquecimien-

to, para acceder a ésto no tan sólo se toma en cuenta la selectividad a ciclopentano, sino también la contribución de los productos de hidrogenólisis (C_1-C_4) en cada soporte y para cada metal. Los valores de selectividad están definidos por la relación:

$$\frac{\Sigma(C_1\text{-}C_4)}{\Sigma(C_1\text{-}C_4) + \Sigma(iC_5+cC_5)}$$

y es característica de cada metal y soporte.

El valor intermedio se calcula a partir del valor de referencia de los metales, tomando en cuenta la composición atómica la cual es de un 34% en Pt. El valor intermedio correspondería a una superficie homogénea con respecto a la masa, un valor mayor o menor a éste indicaría un enriquecimiento en Ru o Pt según sea el caso, (Tabla XIII). Estas composiciones así obtenidas son bastante consistentes con las obtenidas por DSC y quimisorción selectiva.

Otra información de interés en el estudio de catalizadores bimetálicos es la determinación de la actividad por sitio, la cual se obtiene mediante la relación de la velocidad entre el número de sitios totales; en las Tablas IX a XI se reporta la actividad por sitio de cada uno de los catalizadores en los cuales se puede observar que los catalizadores bimetálicos presentan en algunos casos y dependiendo del soporte, efectos sinergéticos o bien efectos de actividades inferiores a los correspondientes monometálicos. Aún cuando las determinaciones de actividad se hicieron en un sistema a pulsos, todo parece indicar que no se puede dar una interpretación adecuada ya que las energías de activación determinadas experimentalmente varían de Pt

a Ru en al menos unas 20 Kcal/mol (Figs. 22-24). Los bajos valores de energía de activación especialmente en los catalizadores de Ru, dan fuertes indicios que bajo estas condiciones experimentales existe una desactivación importante.

Una correcta interpretación de estas actividades por sitio, por tanto requeriría una correcta determinación de las actividades iniciales determinadas mediante el estudio y análisis de las curvas de desactivación producidas por el depósito de carbón en los sitios metálicos.

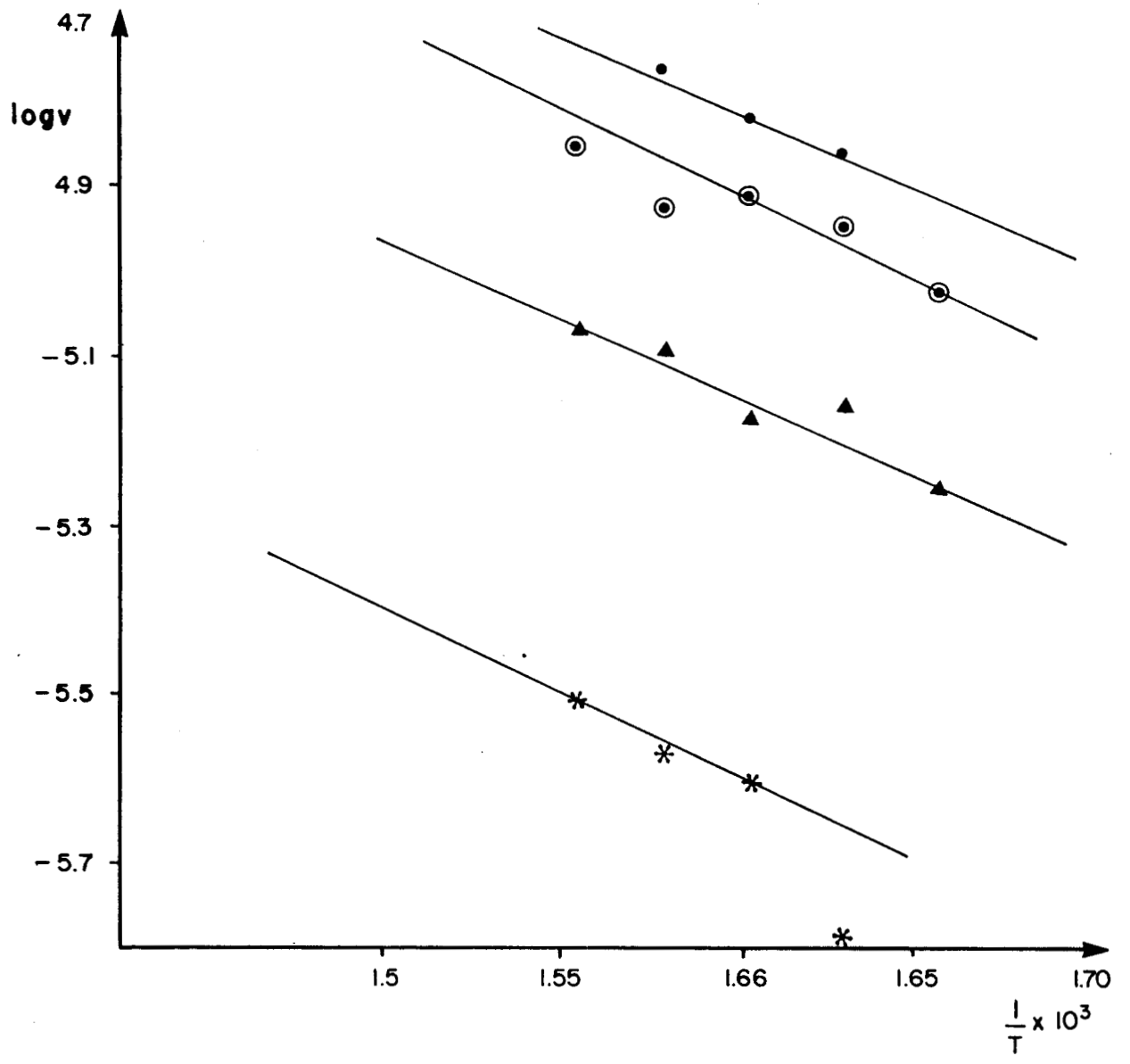


FIGURA: 22 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA CATALIZADORES
*) Pt/Al_2O_3 , ◉) Ru/Al_2O_3 , ▲) $Pt-Ru/Al_2O_3$, •) $Pt-Ru/Al_2O_3$
(nc) EN HIDROGENOLISIS DE n-PENTANO

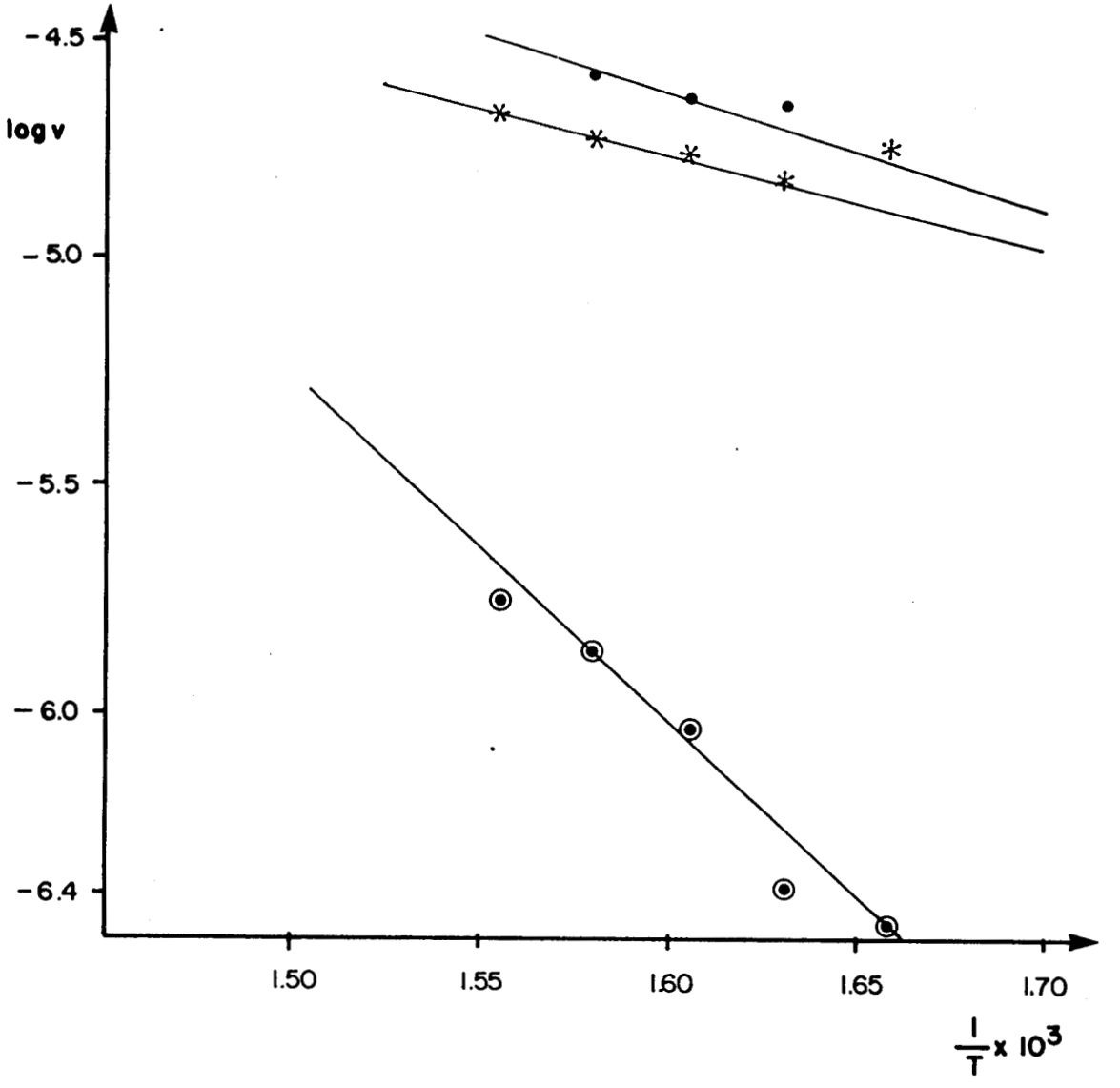


FIGURA: 23 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA CATALIZADORES
⊙) Pt/SiO_2 , ✳) Ru/SiO_2 , •) $Pt-Ru/SiO_2$
EN HIDROGENOLISIS DE n - PENTANO

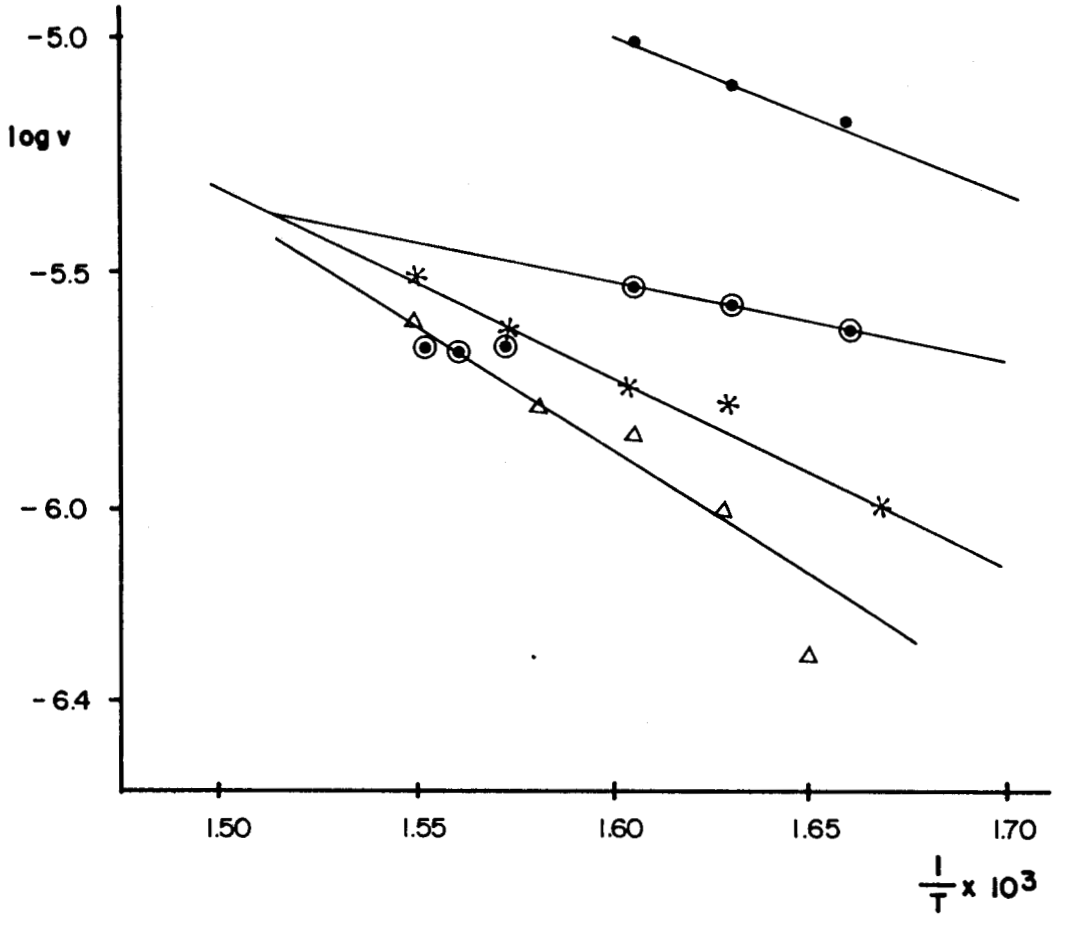


FIGURA: 24 DIAGRAMA DE ARRHENIUS PARA CATALIZADORES △) Pt/MgO, ◉) Ru/MgO, ✳) Pt-Ru/MgO, •) Pt-Ru/MgO (I) EN HIDROGENOLISIS n - PENTANO

TABLA IX. HIDROGENOLISIS DE n-PENTANO A 350°C SOBRE CATALIZADORES DE Ru, Pt y Ru-Pt SOPORTADOS EN SiO_2.

CATALIZADOR		SELECTIVIDADES								
%Ru	%Pt	$\%C_T$	C_1	C_2	C_4	iC_5	cC_5	$v \times 10^6$	E_a	TON
2	-	5.3	100	-	-	-	-	17.3	5.2	482.1
-	2	1.4	9	12.5	10.8	16.7	50.6	0.9	34.4	73
2	2	11.4	39.7	22.1	27.6	3.6	6.9	22.5	3.4	247
0.5	3.5	2.4	17.3	20.6	17	16	29	4.8	33.7	-

v : mol/seg gr. cat

E_a : Kcal/mol

TON : molec/sitio. seg.

$\%C_T$: porcentaje de conversión total

TABLA X. HIDROGENOLISIS DE n-PENTANO A 350°C SOBRE CATALIZADORES DE Ru, Pt y Ru-Pt SOPORTADOS EN Al_2O_3.

CATALIZADOR		SELECTIVIDADES								
%Ru	%Pt	$\%C_T$	C_1	C_2	C_4	iC_5	cC_5	$v \times 10^6$	E_a	TON
2	-	4.2	65.8	16.6	14.6	3	-	12.3	6.5	155.8
-	2	3.7	18.7	20.5	26.8	5.9	28	2.5	24.	43.3
2	2	6.8	39.3	23.7	26.1	4.8	6.1	6.7	7.3	201.6
2	2(nc)	7.7	36.1	28.4	26.2	4.6	4.7	15.3	7.8	255

v : mol/seg. gr. cat.

E_a : Kcal/mol

TON : molec/sitio.seg.

C_T : porcentaje de conversión total

TABLA XI. HIDROGENOLISIS DE n-PENTANO A 350°C SOBRE CATALIZADORES DE Ru, Pt y Ru-Pt SOPORTADOS EN MgO.

CATALIZADOR		SELECTIVIDADES								
%Ru	%Pt	$\%C_T$	C_1	C_2	C_4	iC_5	cC_5	$v \times 10^6$	E_a	TON
2	-	1.3	100	-	-	-	-	2.8	6.4	79.5
-	2	2.2	5.2	8.3	-	29	57.5	1.4	31.7	57.3
2	2	1.9	15.7	11.3	14.1	21	37.8	1.8	20.1	51.5
2	2(I)	4.8	45.8	23.3	23.5	5.3	2	9.5	13.7	158.2

v : mol/seg. gr. cat.

E_a : Kcal/mol

TON : molec/sitio. seg

$\%C_T$: porcentaje de conversión total

TABLA XII. COMPARACION DE LA COMPOSICION SUPERFICIAL DEL Pt-Ru EN FUNCION DEL SOPORTE, DETERMINADA POR VARIOS METODOS.

CATALIZADOR	SELECTIVIDAD c^{C_5}	ENRIQUECIMIENTO PROBABLE EN LA SUPERFICIE (DSC)	COMP. DE Pt* EN LA SUPERFICIE, DETERMINADA POR QUIMISORCION
Pt/SiO_2	50	-	-
$Pt-Ru/SiO_2$	7	Ru	24
$Pt-Ru/SiO_2$ (3.5-0.5)	29	Pt	-
Pt/Al_2O_3	28	-	-
$Pt-Ru/Al_2O_3$	6	Ru	14
Pt/MgO	57	-	-
Pt-Ru/MgO	37	Pt	-
Pt-Ru/MgO (I)	2	Ru	-

* Composición en la masa 34% Pt.

TABLA XIII. COMPOSICION SUPERFICIAL DEL Pt-Ru/SOPORTADOS, DETERMINADA A PARTIR DEL FACTOR DE SELECTIVIDAD PARA LA REACCION DE n-PENTANO.

METAL	SOPORTE	SELECTIVIDADES $\frac{\Sigma(C_1 - C_4)}{\Sigma(C_1-C_4)+\Sigma({}_cC_5+{}_iC_5)}$		ENRIQUECIMIENTO PROBABLE EN LA SUPERFICIE
		CAT.HOMOGENEO		
Ru	SiO_2	1	-	-
Pt	SiO_2	0.32	-	-
Pt-Ru	SiO_2	0.89	0.54	Ru
Ru	Al_2O_3	0.97	-	-
Pt	Al_2O_3	0.66	-	-
Pt-Ru	Al_2O_3	0.89	0.77	Ru
Ru	MgO	1.0	-	-
Pt	MgO	0.14	-	-
Pt-Ru	MgO	0.40	0.42	Pt
Pt-Ru	MgO (I)	0.92	0.42	Ru

CONCLUSIONES

Las determinaciones de dispersión de los catalizadores de Pt y Ru hechas por quimisorción de O_2, H_2 y CO presentan un buen acuerdo entre sí. Por otro lado, la aplicación de la quimisorción de N_2 para determinar la superficie del Ru/SiO_2 mostró buenos resultados y bastante comparables a los obtenidos por quimisorción de H_2 y O_2. Se observó que la temperatura tiene un efecto importante en la adsorción del N_2, obteniéndose la estequiometría de N/Ru = 1 a una temperatura de 300°C.

Aplicando la quimisorción de N_2 al Ru/MgO, catalizador en el cual se dificultó la determinación por quimisorción de O_2 y H_2, se observan valores muy satisfactorios comparados con los de microscopía electrónica. Este método de quimisorción de N_2 se extendió a catalizadores bimetálicos. Las formas de las isotermas de adsorción de N_2 para este tipo de catalizadores Pt-Ru es muy parecida al que se observa en el caso del Ru y Pt en SiO_2 monometálicos, en Ru curvas de saturación a altas presiones con una inflección a bajas presiones, en Pt la saturación a bajas presiones.

En catalizadores bimetálicos esto podría dar una indicación del componente en la superficie y sugeriría también una manera de medir dispersiones selectivas. Sin embargo, esto requiere todavía un estudio más detallado y sistemático.

Comparando los resultados de quimisorción de N_2 con

los de CO en Pt-Ru se observa un buen acuerdo entre ellos y con los obtenidos por microscopía electrónica.

De los estudios por DSC sobre las reducciones de Pt y Ru se observó que la reducción de las sales metálicas impregnadas es función de la naturaleza del soporte empleado. En SiO_2 el Pt es más fácil de reducir que el Ru. Sin embargo, si el soporte es MgO o Al_2O_3 (nc) este orden se invierte. Se observó también que existen otros factores que pueden afectar, estos son el tratamiento previo (Al_2O_3) o el origen del soporte (MgO(I)).

El enriquecimiento en la superficie por un metal, observado en este tipo de sistemas, podría de alguna manera estar relacionado con este comportamiento. Se propone, para explicar el enriquecimiento en la superficie, que el metal que se reduce primero formaría el centro de nucleación de una partícula bimetálica, siendo el metal de mayor temperatura de reducción el que estaría en la superficie, el soporte jugaría un papel importante en este caso.

De acuerdo a ésto, se esperaría en el sistema Pt-Ru/SiO_2 una superficie enriquecida en Ru y de igual manera para Pt-Ru/Al_2O_3 y Pt-Ru/MgO(I) contrariamente a los sistemas Pt-Ru/Al_2O_3(nc) y Pt-Ru/MgO en donde la superficie enriquecida sería más bien en Pt.

La hidrogenólisis e isomerización de n-pentano en Pt y Ru muestran selectividades características de estos, Cracking extensivo en Ru y la formación de ciclopentano e isopentano en Pt (como productos principales) en todos los soportes MgO, SiO_2 y Al_2O_3.

Una interpretación cualitativa acerca de la abundancia del Pt en la superficie se hace en base a la selectividad. Considerando que la formación del ciclopentano, producto que sólo se observa en Pt, es proporcional a la concentración de este metal en la superficie.

Otra interpretación en función de las selectividades para determinar la abundancia superficial de los metales de una manera semicuantitativa es tomando en cuenta la contribución de los productos de hidrogenólisis (C_1-C_4) a partir del factor de selectividad

$$\frac{\Sigma(C_1\text{-}C_4)}{\Sigma(C_1\text{-}C_4) + \Sigma({}_iC_5 + {}_cC_5)}$$

el valor intermedio, en donde se supone una composición homogénea con respecto a la masa, fue calculado a partir de los valores de selectividad de referencia de los metales Pt, Ru.

La desviación al valor intermedio indicaría una composición diferente a la composición en la masa. De esta manera se obtienen superficies enriquecidas por Ru en los sistemas Pt-Ru/SiO_2, Pt-Ru/Al_2O_3 y Pt-Ru/MgO(I) y superficies ricas en Pt en Pt-Ru/MgO.

También se observó que la concentración relativa de los metales Pt/Ru parece ser determinante en la composición superficial.

Las actividades por sitio de los bimetálicos Pt-Ru para la reacción de n-pentano presentan variaciones, efectos

sinergéticos o actividades inferiores con respecto a los monometálicos, y energías de activación bajas con respecto a los reportados en la bibliografía, esto debido tal vez a un depósito de carbón en la superficie.

Resumiendo, se observa que los resultados acerca de la composición en la superficie obtenidos a partir de los diferentes métodos empleados son consistentes entre sí.

La quimisorción de N_2 se presenta como un método proble para determinar dispersiones selectivas en este sistema.

El método de análisis por DSC permite una buena estimación sobre la composición en la superficie de catalizadores bimetálicos.

La reacción test usada para caracterizar la superficie de los catalizadores Pt-Ru aporta resultados bastante aceptables acerca de la composición de esta superficie.

BIBLIOGRAFIA

(1) Germain, G. E., Catalyse Hetérogéne. Ed. Dunod (1959).

(2) Pettre,M., Claudel,B., Elements de Cinetique Chimique, Ed. Gordon y Breach.

(3) Thomas,J.M., Thomas,W. J. Introduction to the principles of heterogeneous Catalysis. Academic Press (1967).

(4) Thompson, S. J. and Webb, G. Heterogeneous Catalysis. Cap. I, 10.

(5) Boudart, M., Adv. Catal. 20, 153 (1969).

(6) Sinfelt, J. H., Catal. Rev. 9, 147 (1974).

(7) Germain, J. E., Bull Soc. Chim. France , 22, (1966).

(8) MacKee, D. W., J. Amer. Chem. Soc. 87, 1981 (1965).

(9) De Maio, D., Naglari, A., Chem. Eng. 29, 126 (1968).

(10) Prettre,M., J. Chim. Phys. 51, 409 (1954).

(11) Sinfelt, J. H., Platinum Metal Review. 20, 4 (1976).

(12) Sachtler., Le Vide (París), 28, 164 (1973).

(13) Sheng-Yi Lee and Rutherford,Aris. Catal. Rev. Sci. Eng. 27 (2), 207 (1985).

(14) Pettre, M., La Cat. Au Lab, et. ind CNRS (1968).

(15) Portillo, R. Tesis Maestría en Química, UAM (1984).

(16) Germain, J. E., Ostym, M., Beaufils, J. P., J. Chem. Phys. 62, 32 (1965).

(17) Spenadel,L., Boudart, M., J. Chem. Phys. 64, 204 (1960).

(18) Aben, P. C., J. Catal., 10, 224 (1968).

(19) Scholten, J. J. F., Van Montfoort, A., J. Catal. 1, 85 (1962).

(20) Benson, J. E., and Boudart, M., J. Catal. 4, 704 (1965).

(21) Barbaux, Y., Roger, B., Beaufuls, J. P., et Germain J. E., J. Chem. Phys. 67, 1035 (1970).

(22) Benson, J. E., Hwang, M. S., Boudart, M., J. Catal. 30, 146 (1973).

(23) Vannice, M. A., Benson, J. E., Boudart, M., J. Catal. 16, 348 (1970).

(24) Basset, J. M., Primet, M., Theolier. A., Pettre, M., J. Chem. Phys. 70, 144 (1973).

(25) Figueras, F., Gómez, R., Primet., Adv. Chem. Ser., 121, 480 (1973).

(26) Corro, G., Gómez, R., Reac. Kinet. Catal. Lett. 9, 325 (1978).

(27) Kubicka, H., and Kuznicka, B., React. Kinet. Cat. Lett. 8, 131 (1978).

(28) Emmett, P.H., Brunaver, S. J., Am. Chem. Soc., 59, 310, 1553 (1937).

(29) Gregg, S. J., Sing, K. S. W. "Adsortion Surface Area and Porosity" Chapter 6, Academic Press, New York, (1967).

(30) Sinfelt, J. H., and Yates, D. J. C., J. Catal. 10, 362 (1968).

(31) Haro, J., Gómez, R., Ferreira, J. M., J. Catal. 45, 326 (1976).

(32) Verbeek, H. , and Sachtler, W. M. H., J. Catal. 42, 257 (1976).

(33) Bacaud, R., and Figueras, F., R. Acad. Sc. Paris, Ser. C., 281, 479 (1975).

(34) Sinfelt, J. H., J. Catal. 42, 73 (1976).

(35) Sinfelt, J. H., J. Catal. 29, 308 (1973).

(36) Bolivar, C., Charcosset,H., Fretty, R., and Primet, M. J., Cat. 45, 163 (1976).

(37) Menon, P. G., J. Cat. 29, 188 (1973).

(38) Anderson, J. R., and MacDonald, R. J., J. Catal. 19, 227 (1970).

(39) Contact Catalysis, Ed. Z. G. Szabó. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-Oxford., New York (1976).

(40) Linsen, B. G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis. London 1970. Ac. Press.

(41) Córdoba, G., Tesis de Licenciatura en Química, UAP (1983).

(42) Kubicka, H., J. Catal. 20, 163 (1971).

(43) Kraemer, K., and Menzel, D., Ber. Bunsengs. Phys. Chem. 79, 649 (1975).

(44) Mc.Kee, D. W., J. Catal. 8, 240 (1967).

(45) Vázquez, A., Tesis,M. C. IFUNAM (1980).

(46) Sachtler, W. M. H., and Van Santen, R. A., "Advances in Catalysis", Vol. 26, p. 69, Acad. Press, New York, (1977).

(47) Sinfelt, J. H., Lam, Y. L., Cusumano, J. A., and Barnett, A. E., J. Catal. 42, 227 (1976).

(48) Fuentes, S., Figueras, F., J. Catal. (en prensa).

(49) McNicol, B. D., J. Catal. 46, 438 (1977).

(50) Galvagno, S., Schwank, J., Parravano, G., Garbassi, F., Marzi, A., Tauszick, G. R., J. Catal. 69, 283 (1981).

(51)a. Bassi, I., Garbassi, F., Vlaic, G., Marzi, A., Tauszick, G. R., Cocco , G., Galvagno, S., Parravano, G., J.

Catal. 64, 405 (1980).

b. Schuwank, J., Parravano, G., Graber, H. L., J. Catal. 61, 19 (1980).

(52) Miura, H., Suzuki, T., Ushikubo, Y., Sujiyama, K., Matsuda, T., and González, R., J. Catal. 85, 331 (1984).

(53) Gómez, R., Corro, G., Díaz, G., Maubert, A., and Figueras, F., Now. J. Chim. 4, 677 (1980).

(54) González, R., Appl. Surf. Sci., 19, 113 (1964).

(55) Viniegra, M., Asomoza, M., and Gómez, R., Reac. Kinet. Catal. Lett. 28, No. 2, 399 (1985).

(56) Blanchard, G., Charcosset, H., Chenebaux, M. T. and Primet, M., Proceeding of the 2nd International Symposium on Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts, Louvain, La-Neuve, Belgium, 1978. Paper No. B8.

(57) Jenkins, J. W., McNicol, B. D., and Robertson, S. D. Chem. Technol., 7, 316 (1977).

(58) Carter, J. L., Cusumano, J. A., and Sinfelt, J. H., J. Catal. 20, 223 (1971).

(59) Kempling, J.,et Anderson, R. B., Catalysis. Elsevier Amsterdam, 2, 1099 (1973).

(60) Machiels, C. J., et Anderson, R. B., J. Catal. 58, 260 (1979).

(61) Forni, L., Rogaini, V., Mao, L. V., J. Catal. 33, 153 (1974).

(62) Amano, A., Parravano, G., Adv. Catal. 9, 716 (1957).

(63) Kubicka, H., J. Catal. 12, 223 (1968).

(64) Gault, F. G., Annls. Chim. 645 (1960).

(65) Gault, F. G., et Germain, J. E., "Actes du deuxieme congres international de Catalyse. Paq. 2461. Technip. París (1961).

(66) Myers, C. G., and Munns, G. W., Ind. Eng. Chem. 50, 1727 (1958).

(67) Dartiques, J. M., Chambellan, A., Corolleur, F., Gault, F. G., Renouprez, A., Moraweck, B., Bosch-Giral, P., et DalmaiImelik, G., Nouv. J. Chim. 3, No. 10, 591 (1979).

(68) Garin, F., Gault, F. G., et Maire, G., Nouv. J. Chim. 5, 11 (1981).

(69) González, R. D., and Miura, H., J. Catal. 77, 338 (1982).

(70) Sachtler, W. M. H., et Dargelo, G. J. H., J. Catal. 4, 654 (1965).

(71) William, F.L., and Boudart, M., J. Catal. 30, 438 (1973).

(72) Park, R. L., et Houston, J. F., J. Vac. Sci. Technol. 10, 176 (1977).

(73) Polizohi, R. S., and Bourton, J., J. Vac. Sci. Technol. 14, 347 (1977).

(74) Sinfelt, J. H., Lam, Y. L., Cusumano, J. H., Barnett, A. E., J. Catal. 227 (1976).