

37.



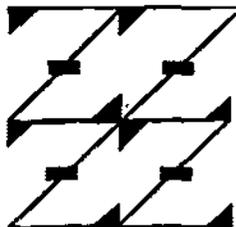
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

"CARACTERIZACION DE LA ESTRUCTURA Y
SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETALICOS
Pt-Ir SOPORTADOS EN Al_2O_3 , TiO_2 Y SiO_2
UTILIZANDO LA REACCION DE HIDROGENOLISIS
DE N-HEXANO"

T E S I S
Que para obtener el Titulo de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a
AQUILINO ZECUA FERNANDEZ

UNAM
FES
ZARAGOZA



LO HUMANO
EJE
DE NUESTRA REFLEXION

Director de Tesis:
DR. ARMANDO VAZQUEZ ZAVALA

México, D. F.

290875

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

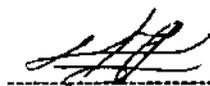
Jurado:

Presidente: M. en C. Roberto Mendoza Serna
Vocal: Dr. Armando Vázquez Zavala
Secretario: M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente: M. en C. Néstor Noé López Castillo
Suplente: I.Q. Guillermo Gaspar Grimaldo

Asesor

Firma

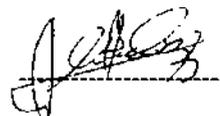
Dr. Armando Vázquez Zavala



Sustentante

Firma

Aquilino Zecua Fernández



Instituto de Física, UNAM
Depto. de Física-Química
Ciudad Universitaria. México D.F. 2000.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme realizar una formación académica, especialmente a la **Facultad de Estudios Superiores Zaragoza** que me forjó como profesionista.

Al **Dr. Armando Vázquez Zavala** por la dirección de este trabajo de tesis, por el interés mostrado al compartir sus conocimientos, dedicándome su tiempo y atención, su apoyo y amistad en todo momento.

A la **Dra. Gabriela Díaz Guerrero** por permitirme usar las instalaciones del laboratorio de catálisis, facilitándome material y equipo para el desarrollo de este trabajo.

Al **M. en C. Antonio Gómez Córtes** por su asesoría técnica, comentarios y sugerencias.

Al **Dr. José Reyes Gasca** por las facilidades prestadas para el uso del microscopio electrónico de transmisión, así como material de laboratorio.

Al **Dr. Adolfo Cordero Borboa** por su asesoría en el uso del difractorómetro de rayos X.

Agradezco Al **Instituto de Física de la UNAM** por permitirme el uso de sus instalaciones, así como a todo su personal que labora, principalmente al **Físico Roberto Hernández**, al **Físico Edilberto Hernández** y al **Sr Pedro Mexía**, por su asesoría en la preparación de muestras por microscopía y por los difractogramas de rayos X.

A todos mis profesores que me forjaron durante la carrera, por sus conocimientos y sus experiencias, especialmente al **Ing. Fernando Herrera**, **Ing. Cornelio Flores Hernández** y **Ing. Rene de la Mora Medina**.

A los compañeros del **IFUNAM** que me brindaron en todo momento su amistad y apoyo: **Raúl Pérez**, **Juan García Gómez**, **Arturo Mendoza Alvarez**, **Arturo Barrera** y **Manuel Quintana**.

Gracias.

DEDICATORIA

Esté trabajo lo dedico particularmente:

A mis padres

**Amada Fernández Aguila
Aquilino Zecua Hernández**

Son pocas las palabras para agradecer su amor, su comprensión y apoyo. Gracias a ustedes he aprendido a lograr uno de mis objetivos y a continuar luchando para alcanzar mis metas, gracias por todo lo que han dado, los quiero mucho.

A mis hermanos

Caty, Isabel, Margarita, Mary, Joel y Andres

Gracias por estar conmigo en todo momento, por el apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y por el cariño que nos une como familia.

A mi sobrino y cuñado

Luis Guillermo y Guillermo

Por los momentos que compartimos y por el cariño que me han brindado.

A mis amigos

Jorge Gómez Pedraza y José Luis Bardales

Por todos los momentos que hemos convivido, por su amistad y apoyo.

A todos mis amigos y compañeros de "Ingeniería Química".

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

I.1 Revisión Bibliográfica.	1
I.2 Objetivos.	17

CAPÍTULO II. ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS.

II.1 Generalidades.	18
II.2 Catálisis Heterogénea.	19
II.3 Teorías de la Catálisis Heterogénea.	20
II.3.1 Teoría Electrónica o Banda Rígida.	20
II.3.2 Teoría Geométrica.	21
II.3.3 Teoría de la Aproximación Química.	21
II.4 Mecanismo General del Fenómeno Catalítico.	22
II.4.1 Termodinámica en una Reacción Química.	22
II.4.2 Cinética en una Reacción Química.	22
II.5 Etapas del Fenómeno Catalítico.	26
II.6 Clasificación de los Catalizadores Heterogéneos.	28
II.6.1 Catalizadores no Metálicos.	28
II.6.2 Catalizadores Metálicos.	29
II.7 Tipos de Soportes.	30
II.8 Técnicas de Preparación de Catalizadores.	31
II.9 Características de los Catalizadores.	31
II.10 Catalizador Modelo.	32

CAPÍTULO III. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

III.1 Preparación de Catalizadores.	34
III.1.1 Método de Preparación de Catalizadores.	35
III.1.1.1 Impregnación.	35
III.1.1.2 Función del Soporte en la Preparación del catalizador.	38
III.1.1.3 Propiedades del precursor.	39

III.1.1.4 Catalizadores Bimetálicos.	40
III.1.1.5 Formación de Partículas Bimetálicas.	41
III.2 Caracterización de Catalizadores.	43
III.2.1 Método Químico.	43
III.2.1.1 Quimisorción de Hidrógeno.	43
III.2.2 Métodos Físicos.	48
III.2.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	48
III.2.2.1.1 Técnica de Campo Claro.	54
III.2.2.1.2 Técnica de Campo Oscuro.	54
III.2.2.2.3 Difracción Electrónica.	55
III.2.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).	55
III.2.2.2.1 Digitalización de Imágenes.	57
III.2.2.3 Difracción Cristalografica de Rayos X.	58
CAPÍTULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
IV.1 Preparación de Catalizadores.	62
IV.1.1 Catalizador Modelo.	62
IV.1.2 Catalizadores Preparados por Técnicas Convencionales.	62
IV.2 Técnicas químicas y físicas de Caracterización.	64
IV.2.1 Técnica de Catacterización Química.	64
IV.2.1.1 Calibración del Sistema Volumétrico.	66
IV.2.1.2 Técnica Experimental.	67
IV.2.1.3 Determinación de Moles Adsorbidas.	67
IV.2.2 Técnica de Caracterización Física.	71
IV.2.2.1 Preparación de Muestras.	71
IV.2.2.2 Determinación del Tamaño de Partícula.	71
IV.2.3 Evaluación de la Actividad Catalítica.	73
IV.2.3.1 Reacción de Hidrogenólisis de n-hexano.	73
IV.2.3.2 Descripción del Equipo de Reacción.	76
IV.2.3.3 Selectividad Catalítica y % de Conversión.	79
IV.2.3.4 Actividad por Sitios (Turnover).	80

CAPÍTULO V. RESULTADOS.	
V.1 Caracterización Química.	81
V.1.1 Determinación del Tamaño de Partícula y Dispersión Total.	81
V.1.2 Cálculo de la Dispersión.	83
V.2 Caracterización Física.	86
V.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.	86
V.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución.	92
V.2.2.1 Catalizador Modelo.	92
V.2.3 Difracción de Rayos X.	94
V.3 Evaluación de la Actividad Catalítica.	95
V.3.1 Actividad Catalítica de los Soportes.	95
V.3.2 Actividad Catalítica de la Reacción de n-hexano.	96
V.3.3 Cálculo de Velocidad de Reacción.	99
V.3.4 Selectividad Catalítica de la Reacción de n-hexano.	101
V.3.5 Actividad por Sitios (Turnover).	103
CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	
VI.1 Caracterización Química.	106
VI.1.1 Quimisorción de Hidrógeno.	106
VI.2 Caracterización Física.	107
VI.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.	107
VI.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución.	108
VI.2.3 Difracción de Rayos X.	109
VI.3 Actividad Catalítica de los Soportes y del n-hexano	110
VI.3.1 Velocidad de Reacción.	111
VI.3.2 Selectividad del n-hexano.	112
VI.3.3 Actividad por Sitio (Turnover).	114
VI.4 Aplicación de los catalizadores Pt, Ir y Pt-Ir en la Industria Química.	115
CONCLUSIONES.	118
APÉNDICES.	121
BIBLIOGRAFÍA.	132

INTRODUCCIÓN

A medida que la información cinética comenzó a acumularse durante el siglo pasado, se hizo evidente que las velocidades de un buen número de reacciones estaban influidas por la presencia de un material que en sí mismo permanecía sin cambiar durante el proceso [1]. En 1836 J.J. Berzelius revisó cuidadosamente esas reacciones, llegando a la conclusión de que intervenía una fuerza "catalítica". Aunque el concepto de una fuerza catalítica propuesto por Berzelius ha sido descartada, se ha retenido el término de catálisis para describir todos los procesos en los cuales la velocidad de la reacción está influida por una sustancia que permanece sin alterarse químicamente.

La comprensión del mecanismo de funcionamiento de los catalizadores ha sido un problema muy desafiante y elusivo. La aceptación que han llegado a tener varias teorías desaparece a medida que se van obteniendo nuevas evidencias experimentales. Sabatier sugiere que el mecanismo de la actividad de níquel como catalizador de hidrogenación puede involucrar la formación de un compuesto químico; el hidruro de níquel. Desde entonces se le ha seguido dando importancia al factor químico. Posteriormente, Taylor, Balandin y Beek comprobaron la importancia de las propiedades geométricas. De acuerdo con este concepto, la actividad catalítica de una superficie sólida depende de la separación entre los átomos, lo que facilita la adsorción de las moléculas reactantes. Con el paso del tiempo, han surgido muchas dudas sobre la teoría geométrica, excepto en lo que se refiere a las películas metálicas. Las investigaciones de Boudart y Beeck debilitaron los conceptos de las consideraciones geométricas, acentuando la importancia de las propiedades electrónicas. En 1948, Dowden y Cols propusieron que los catalizadores se clasificarán, en base a su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

La introducción de los catalizadores bifuncionales metal-ácido en 1949 [2] fue un hecho que revolucionó los procesos de reformación de naftas. El catalizador de Pt fue soportado sobre alúmina cuya actividad fue fomentada por la adición de cloro. Otros grandes avances ocurrieron en 1968 con la adición de Re como promotor del Pt. Estos eventos abrieron la era de los catalizadores bimetalicos ya que estos catalizadores son más estables que los monometálicos. Trabajos posteriores hechos a bajas presiones observaron que se incrementa la selectividad de compuestos aromáticos y decrece la formación de compuestos de cracking. Para mejorar la

estabilidad y selectividad los catalizadores monometálicos fueron reemplazados por los bimetalicos. En las últimas décadas muchos catalizadores bimetalicos y multimetalicos semejantes como el Pt-Sn, Pt-Ge, Pt-Re-Ir y en particular el Pt-Ir fueron patentados y algunos de ellos son usados comercialmente.

Las propiedades catalíticas pueden también modificarse por la adición de un segundo metal, que puede ser inactivo o activo en la reacción en cuestión. La formación de partículas bimetalicas con sitios duales y por consecuencia con propiedades particulares es una posibilidad. Los sistemas que más se han estudiado incluyen metales completamente miscibles a nivel macroscópico. Sin embargo, se ha mostrado experimentalmente, que partículas bimetalicas de metales con solubilidad limitada se forman a nivel de nanopartículas[3].

En cúmulos bimetalicos formados por solo algunos cientos de átomos, se puede dar una gran variedad de combinaciones metálicas que no se conocen en las aleaciones volumétricas. Sinfelt [4], encontró que partículas pequeñas de Ru-Cu, Os-Cu y en particular Pt-Ir forman cúmulos bimetalicos, originando con estos estudios una controversia debido a que los diagramas de fases para estos sistemas indican inmiscibilidad para formar una aleación másica. Estos resultados cuestionan la aplicabilidad de los diagramas de fase de sólidos para los cúmulos bimetalicos, varias son las hipótesis propuestas para explicar la miscibilidad de estos cúmulos. De cualquier manera, el estudio de la microestructura de las partículas multimetalicas pequeñas es un campo de gran interés para varias disciplinas científicas.

La caracterización de la estructura de partículas metálicas pequeñas es muy importante en catálisis donde la composición superficial de las partículas se correlaciona con la actividad catalítica. El catalizador bimetalico Pt-Ir es una aleación que presenta una buena resistencia a la corrosión y tiene buenas propiedades mecánicas, además presenta excelentes propiedades en procesos de reformación de hidrocarburos. A pesar de su importancia en la industria petrolera poco se sabe de la composición superficial de esas aleaciones lo cual hace que cualquier intento de interpretar sus propiedades catalíticas sea muy difícil, la falta de esta información fue una de las razones por la cual elegimos este sistema como objeto de nuestra investigación.

Siguiendo con esta línea el objetivo fundamental de este trabajo consistirá en investigar la influencia que tiene al adicionar iridio al platino conociendo las buenas propiedades catalíticas de ambos metales. Así mismo intentar explicar el comportamiento (actividad, selectividad y tiempo de vida) de los catalizadores e identificar las estructura, morfología y las posibles fases químicas que se presenten. Para ello es importante controlar las variables de la técnica de preparación y los tratamientos térmicos.

Los catalizadores se estudian principalmente siguiendo dos caminos, uno de ellos es utilizando catalizadores preparados mediante técnicas convencionales utilizadas en la elaboración de catalizadores tipo industrial; el otro camino es utilizar modelos de estos catalizadores elaborados con técnicas específicas para el estudio de película delgada. En ambos casos, el estudiar catalizadores de tipo comercial o un modelo tiene ventajas y desventajas, las cuales se discutirán en el presente trabajo.

Es creible que la aleación ó mezcla formada entre dos metal de grupo VIIIB, Pt e Ir altera el comportamiento catalítico comparado con el catalizador monometálico de Pt en donde se incrementa la selectividad hacia los productos deseados también como una disminución de la velocidad de desactivación, estos son algunos de los aspectos benéficos de estos catalizadores aleados.

Una evaluación catalítica y microestructural detallada de los catalizadores monometálicos y binetálicos a diferentes concentraciones atómicas del los metales, fueron llevados a cabo. Los catalizadores fueron soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 evaluados en la reacción prueba de hidrogenólisis de n-hexano, estudiando los cambios de selectividad con el propósito de conocer los productos que se forman en el transcurso de la reacción y de esta manera poder identificar la orientación de los productos formados como: productos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales) isómeros del n-hexano (2-metilpentano y 3-metilpentano), el ciclohexano y el benceno y al mismo tiempo se caracterizarón estas mismas muestras con técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución y quimisorción de hidrógeno.

La presente tesis se divide en VI capítulos. En el capítulo I y II se expone un breve resumen bibliográfico de los estudios realizados, así como de las características generales del sistema Pt-Ir. Incluyendo los objetivos de la tesis y las generalidades acerca de la catálisis heterogénea.

En el capítulo III, se aborda en forma breve los principales métodos de preparación de catalizadores de metales soportados, dando énfasis a los sistemas bimetalicos. Por otra parte se exponen las técnicas de uso convencional para la caracterización de catalizadores.

El capítulo IV, hace referencia a los procesos experimentales utilizados en la preparación y caracterización de catalizadores, así como en la evaluación de la actividad y selectividad de éstos en la reacción de n-hexano.

El capítulo V presenta los resultados referentes a la caracterización de la fase metálica como de sus propiedades catalíticas; actividad y selectividad.

La discusión general de los resultados se presenta en el capítulo VI, así como las conclusiones del trabajo.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 ANTECEDENTES

Muy poco se sabe sobre las fases y la composición de los catalizadores bimetálicos Pt-Ir. Sin embargo, se han hecho algunas investigaciones para tratar de entender e interpretar lo que posiblemente suceda al adicionar Ir al Pt. Se encontraron antecedentes bibliográficos desde la década de los años 70's, muy esporádicos, pero con un contenido importante que sirvieron de referencia para los trabajos posteriores de los años 80's y 90's.

Es necesario señalar que en la mayoría de las investigaciones desarrolladas con el sistema Pt-Ir, el soporte utilizado fue alúmina y sílice, con excepción de algunos trabajos en los que utilizó titanía y que será señalado oportunamente. Algunos de los efectos que se presentan al adicionar iridio al catalizador de platino son los siguientes:

- 1) Proporciona un cambio en la selectividad, para reacciones de reformación catalítica.
- 2) Presenta gran capacidad para destruir los depósitos de coque por hidrogenólisis.
- 3) Mejora la estabilidad del catalizador en un cierto tiempo y se incrementa el tiempo de desactivación por residuos carbonáceos sobre la superficie del catalizador
- 4) Inhibe la sinterización de las partículas metálicas durante la regeneración a que es sometido el catalizador debido a los depósitos de coque que se forman en reacciones de reformación y que son quemados a altas temperaturas.
- 5) Al ser sulfurados se reduce la actividad por hidrogenólisis e incrementa la deshidrogenación.

De las observaciones anteriores surge el interés por tratar de entender el efecto de introducir un segundo metal, que por sí solo presenta características muy diferentes al del monometálico de Pt. El sistema catalítico bimetalico Pt-Ir se ha caracterizado utilizando diversas técnicas tanto físicas como químicas con la finalidad de poder correlacionar los resultados y proponer diversas explicaciones al fenómeno que se presenta.

En uno de los primeros estudios preliminares hechos al catalizador de iridio soportado en Al_2O_3 por McVicker y colaboradores [5] encontraron que los óxidos del grupo IIA de la tabla periódica (Ca, Sr, y Ba excepto el Mg) estabilizan el área superficial del Ir en una atmósfera de oxígeno a temperaturas elevadas. Esta estabilización oxidativa es consistente con la formación de un iridato superficial inmóvil con especies de óxido de iridio molecular y óxidos del grupo IIA altamente dispersos. Los iridatos superficiales son fácilmente reducidos a Ir metálico y al óxido del grupo IIA correspondiente. En la presencia de un óxido del grupo IIA, el catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presinterizado es redispersado en oxígeno a temperaturas relativamente altas. La redispersión ocurre probablemente por la formación de especies de óxido de iridio molecular que migran sobre la superficie de la alúmina y finalmente llegan a ser capturados e inmovilizados por los óxidos del grupo IIA altamente dispersos. La reducción del iridato superficial estable produce una fase de Ir metálico altamente disperso que es la que se tenía inicialmente. Las mediciones hechas muestran claramente que el catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sinterizado y el catalizador $\text{Ir}/\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se redispersan en una atmósfera de oxígeno por un mecanismo de migración molecular. Este descubrimiento es la primera verificación directa del modelo de migración atómica descrita por Flynn y Wanke [6].

En otro estudio realizado por Garten y Sinfelt [7] sobre la estructura del Pt e Ir monometálico y el Pt-Ir bimetalico soportado en alúmina que contiene 1.75% de carga metálica en cada uno de los catalizadores, reportan que su investigación consistió en incorporar dentro del catalizador una pequeña cantidad de ^{57}Fe (0.1%) como prueba para los experimentos de espectroscopia Mössbauer, sus resultados se mostraron consistentes con lo visto en el catalizador que contiene cúmulos bimetalicos de Pt e Ir altamente dispersos, si la temperatura de exposición del catalizador en aire durante su preparación no es muy alta. La calcinación en aire a una temperatura de 260°C es muy satisfactoria para la formación de los cúmulos bimetalicos. El uso de temperaturas de calcinación altas resulta en la oxidación y aglomeración del Ir, con la formación de cristalitas grandes de IrO_2 . Bajo reducción, el catalizador puede entonces ser caracterizado como un sistema que contiene dos tipos diferentes de entidades metálicas, una que consiste de cúmulos ricos en Pt o Pt altamente disperso y la otra de cristalitas ricos en Ir. Los resultados muestran la importancia de las condiciones de preparación para la formación de cúmulos bimetalicos altamente dispersos en el sistema Pt-Ir.

Por otra parte está el trabajo realizado por Baker y Sherwood [8] en donde se estudió la interacción del Pt, Ir y Pt-Ir con el grafito usando la gasificación catalítica de los residuos carbonáceos como una reacción prueba para determinar la naturaleza de una partícula bimetalica activa, esto se utilizó para explicar su comportamiento en un medio ambiente de hidrógeno. En este estudio se muestra que cuando las partículas de Pt-Ir son calentadas en hidrógeno, la superficie de las partículas se enriquece en Pt. Una combinación de los descubrimientos de este trabajo con un sistema similar reaccionando con oxígeno [9] sugiere que para intercambiar el Pt e Ir en la superficie de una partícula aleada se necesita intercambiar el oxígeno con hidrógeno y viceversa. Este estudio también revela que las partículas de Pt e Ir soportadas en grafito son redispersadas tratando las muestras en hidrógeno a 755 y 965°C respectivamente.

Observaciones hechas por Sinfelt y Via [10] sobre la estructura de los cúmulos bimetalicos de Pt-Ir dispersos sobre sílice y alúmina utilizando EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) y difracción de rayos-X muestran que estudios previos de difracción de rayos-X del sistema Pt-Ir soportados en sílice conteniendo 5%-20% en peso indicaron que estos elementos están presentes en la forma de cúmulos bimetalicos con tamaño de partícula en el intervalo de 25 a 50Å. La investigación por EXAFS proporciona más información estructural detallada sobre tales cúmulos y extiende el alcance de la investigación para incluir más catalizadores de Pt-Ir altamente dispersos que no pueden ser investigados satisfactoriamente por difracción de rayos-X. En este camino es posible extender la evidencia estructural para cúmulos bimetalicos Pt-Ir al caso en el cual la relación de átomos superficiales a átomos totales se aproxime a la unidad.

En las investigaciones por Fogar y Jaeger [11] se prepararon catalizadores bimetalicos y monometalicos por coimpregnación en SiO₂ donde encontraron lo siguiente: (1) Cuando el H₂PtCl₆ y H₂IrCl₆ son reducidos en H₂ a 500°C, las partículas de la aleación Pt/Ir de una sola fase se forman únicamente si la concentración del Pt e Ir son aproximadamente iguales. (2) El Ir es oxidado cuando las partículas de aleación Pt/Ir son calentadas en una atmósfera de 1% o más de oxígeno en un gas inerte. Debajo de 300°C el producto es un óxido superficial, Ir₂O₃, pero arriba de los 300°C se forman muchos cristales de IrO₂. (3) La formación de Ir₂O₃ cambia la superficie original rica en Pt de las partículas de aleación en favor del Ir, pero la composición superficial original se reestablece por calentamiento en hidrógeno a 400°C por 20 hr. (4) En el intervalo de 300-550°C, los cristales de IrO₂ crecen afuera de las partículas aleadas y el óxido y el metal están

en íntimo contacto. Arriba de 550°C el transporte en fase gaseosa del IrO_2 conduce a la formación de cristales de óxido grandes separados de las partículas metálicas. (5) La reducción de IrO_2 es autocatalítica; el hidrógeno quimisorbido se disocia sobre las partículas metálicas nucleadas y residuales y se difunde en forma de átomos sobre el óxido adyacente, donde se facilita la nucleación de más partículas metálicas.

Otras investigaciones realizadas por Apesteegúa y Barbier [12] acerca de los catalizadores presulfurados $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Ir/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ son evaluados en reacciones de reformación catalítica e hidrogenólisis. Se menciona que los catalizadores sulfurados en H_2S son tratados a 500°C en una atmósfera de hidrógeno y que únicamente una parte del azufre adsorbido se elimina fácilmente. El azufre se localiza sobre el metal a concentraciones constantes sin considerar el nivel de H_2S en la mezcla sulfurada. Los valores de azufre obtenidos para cada uno de los catalizadores $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt-Ir/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Re/Al}_2\text{O}_3$ dan una relación atómica de azufre/metal cercana a 0.5. Con el mismo recubrimiento de azufre, los catalizadores Pt-Re se desactivan más rápidamente que los catalizadores Pt y Pt-Ir. Por otra parte, la adición de pequeñas cantidades de Ir al Pt incrementa el envenenamiento por azufre. El azufre es un veneno selectivo, ya que la selectividad para la hidrogenación-deshidrogenación relacionada a la hidrogenólisis se incrementa considerablemente. La hidrogenólisis de los hidrocarburos lineales son las reacciones más inhibidas.

Existen diversos estudios por Rice y Kang Lu [13] donde se estudia la adición del Ir al Pt soportado en alúmina, así como la actividad/selectividad en la reformación catalítica de n-heptano sus conclusiones son las siguientes: (1) El Ir tiene una actividad intrínseca más alta para la deshidrociclización e hidrocrqueo que el Pt. (2) A condiciones de reformación comercial los catalizadores Pt/Ir tienen una alta actividad y mejor actividad permanente que el catalizador de Pt debido a que el sinergismo entre Pt e Ir da una capacidad superior de Pt/Ir para hidrogenar los precursores de coque. (3) El comportamiento del catalizador Pt/Ir es completamente diferente del catalizador de la mezcla mecánica de Pt e Ir y mucha de esta diferencia se atribuye a una asociación muy próxima entre el Pt e Ir en el catalizador aleado Pt/Ir, incluso al grado de formar cúmulos bimetalicos. (4) Pruebas a presión atmosférica relacionan la actividad/selectividad de los catalizadores Pt/Ir y Pt aunque estas pruebas no son buenos indicadores del comportamiento relativo a condiciones comerciales.

Otro experimento interesante realizado por Foger [14] acerca del comportamiento de Ir soportado sobre titania, alúmina y sílice conduce a lo siguiente: (1) Los datos de reacción medidos para hidrogenólisis de n-butano y neopentano muestran que Ir/TiO₂ tiene una dispersión alta cuando se reduce a una temperatura menor de 250°C, y que está de acuerdo con el patrón de reacción reportado para el Ir soportado en sílice altamente disperso. (2) Mientras que para el Ir/SiO₂ ó Ir/Al₂O₃, estas reacciones son independientes del tamaño de partícula, se observa una fuerte dependencia en el tamaño de partícula con el sistema Ir/TiO₂ donde las partículas de Ir grandes soportadas sobre titania exponen sitios altamente reactivos para la hidrogenólisis de n-butano y neopentano. (3) La reducción en hidrógeno a temperatura alta (500°C) resulta en una Fuerte Interacción Metal Soporte (SMSI) del tipo propuesto por Tauster [15] y Horsley [16]. Cambios en la selectividad de los catalizadores por la SMSI se atribuye a cambios estructurales adicionales de las partículas metálicas debido a la fuerte interacción con el soporte, la formación de estructuras tipo "pastillas o sombreros" se reportan para Pt/TiO₂ [17], pero cabe mencionar que trabajos posteriores muestran la existencia de tales estructuras (4). El estado SMSI se suprime por un tratamiento de óxido-reducción a una temperatura de 200°C. Por consiguiente este es el mismo caso como el que se observó en los catalizadores antes del tratamiento en hidrógeno a temperatura alta. Sin embargo, el IrO₂ se forma a temperaturas de oxidación arriba de los 300°C originando cambios estructurales irreversibles en todo el catalizador.

En otros artículos publicados por el mismo autor [18, 19] acerca de la redispersión del Ir monometálico y el Pt-Ir bimetalicos soportados en SiO₂ y Al₂O₃ conteniendo Cl y otros gases se presentan los siguientes resultados. En el primer caso para el Ir se utilizó un sistema de flujo a una temperatura en el intervalo de 200-560°C con Cl o HCl con uno o dos de los siguientes gases: N₂, He, O₂, H₂O, NO, CO o aire. Para el segundo caso se utilizó un sistema de flujo a presión atmosférica con Cl₂ y N₂ o Cl₂ mezclado con NO o CO y N₂ a una temperatura en el intervalo entre 300-400°C en el primer caso para el Ir monometálico, las partículas aglomeradas de Ir soportadas ya sea en Al₂O₃ o en SiO₂ son difíciles de dispersar por medio de tratamientos con cloro con alguno de los gases ya mencionados principalmente por la baja volatilidad del IrCl₃ resultante. La fase de transporte de gas se induce por medio del incremento en la temperatura de reacción arriba de los 480°C o por medio de la introducción del O₂, H₂O, CO o NO. Sin embargo, bajo la mayoría de las condiciones, los productos de las reacciones no interaccionan fuertemente

con el sustrato y forman cristales grandes, los cuales se reducen a aglomerados comparables en tamaño a las partículas de Ir originales. La redispersión se logra para el catalizador de Ir soportado en alúmina por medio del tratamiento en un flujo de $\text{Cl}_2 + \text{N}_2$ ($4 > \text{Cl}_2/\text{CO} > 2.5$) en N_2 , o en un flujo de $\text{Cl}_2 + \text{NO}$ ($\text{Cl}_2/\text{NO} > 2$) en N_2 . Se cree que la fase cloro es la responsable de la redispersión formada de complejos de iridio de clorurocarbonil o complejo de cloruronitrosil, estabilizados en la superficie de la alúmina.

Para el segundo caso el Pt-Ir bimetálico soportado en alúmina y sílice las partículas son fácilmente tratadas en un gas de reacción conteniendo cloro. La especie volátil responsable de la redispersión de los metales en la superficie-soporte esta compuesta de cloro mezclado con Pt e Ir. En cualquiera de los dos tipos de catalizadores se forman especies de PtCl_2 y AlCl_3 (PtAl_2Cl_8) o es más probable una molécula de PtCl_2 con algunos átomos de Pt intercambiados por Ir, estas evidencias sugieren que las partículas metálicas pequeñas observadas después de la reducción de los catalizadores tratados con cloro tiene la misma composición que las partículas aleadas grandes presentes antes del tratamiento de redispersión. Después del tratamiento con cloro, los catalizadores consisten de mezclas de partículas de Pt e Ir separadas, únicamente el Pt se redispersa fácilmente, mientras que los aglomerados de Ir permanecen sin alteración. La redispersión de catalizadores Pt-Ir de fase separada con mezclas de CO y Cl_2 es difícil de controlar debido a que las especies clorurocarbonil del Pt formado son extremadamente volátiles. Las mezclas de NO y Cl_2 son apropiadas para la redispersión de ambos catalizadores Pt e Ir. Aunque la composición de las partículas metálicas pequeñas resultantes esta determinada, esto es probablemente por que son cúmulos bimetálicos.

Le Van Tiep y colaboradores [20] estudiaron el efecto de las condiciones de reducción del cloro contenido en el Ir/TiO_2 , así como su actividad para hidrogenación de benceno. En este experimento se utiliza el precursor K_3IrCl_6 en TiO_2 teniendo dos etapas bien definidas, la primera ocurre entre 80 y 200°C y consume una cantidad de hidrógeno independiente del contenido de Ir, el HCl no se libera durante esta etapa esto sugiere que los iones IrCl_6^{3-} interaccionan con los grupos Ti-OH para formar una monocapa de especies de $\text{IrCl}_x(\text{O-Ti})_{6-x}$ las cuales en la reducción forman partículas de Ir altamente dispersas de 1-2.5nm y que el HCl formado por eliminación y durante la reducción clorina otros grupos de Ti-OH. El precursor K_3IrCl_6 en exceso forma una monocapa que consiste de microcristales que dan origen a partículas de Ir más grandes en la reducción. La

eliminación completa del Cl⁻ con hidrógeno no puede ser lograda completamente en esta etapa. El efecto de la precalcinación y el tratamiento óxido-reducción sobre el contenido de Cl⁻ se examinó en este trabajo. El Cl⁻ residual afecta la titulación del oxígeno en el hidrógeno quimisorbido, dando bajos resultados para el número de átomos de Ir superficiales. Las frecuencias de Turnover (actividad por sitio activo) son por consiguiente poco fiables, pero el Ir/TiO₂ que se reduce a temperatura baja presenta actividad específica en la hidrogenación de benceno comparado al del catalizador Ir/SiO₂. Las actividades por sitio activo bajas para el Ir/TiO₂ después de la reducción a altas temperaturas se atribuyen a la multitud de sitios libres para especies TiO₂ (2-x). Para entender el papel del Cl⁻ en los catalizadores soportados en TiO₂ se necesita una completa revaloración de los resultados.

Existen resultados interesantes realizados por Chan, y colaboradores [21] donde se estudió por Espectroscopia de Láser Raman los catalizadores monometálicos de Pt e Ir y la influencia de adicionar Ir al Pt en un soporte de alúmina. Las muestras investigadas son preparadas por impregnación con las soluciones apropiadas de ácido hexacloroplatinico y ácido hexacloroirídico. Los metales resultantes son entonces calentados en aire a varias temperaturas, los espectros de Láser Raman indican diferencias significativas en la naturaleza de las especies superficiales permanentes cuando en la preparación el Pt/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ se mantienen a diferentes tratamientos térmicos. Después de una etapa de secado a 110°C, la preparación del Pt/Al₂O₃ exhibe bandas Raman de frecuencias muy próximas a aquellas bandas reportadas para los iones PtCl₆⁴⁻, mientras que para el Ir/Al₂O₃ se produce un espectro significativamente diferente de aquel reportado para el ion IrCl₆³⁻. Con el incremento en la temperatura, ambas especies de Pt e Ir se descomponen con pérdidas de ligandos de cloruro. Después de ser calentado en aire a 500°C, la muestra de Ir/Al₂O₃ exhibe un espectro Raman característico de IrO₂ cristalino. La presencia de Pt en la muestra Pt-Ir/Al₂O₃ bimetalica inhibe la formación de IrO₂ cristalino de alguna manera.

Dees y Ponec [22] estudiaron la influencia del azufre en los catalizadores bimetalicos Pt/Ir, como también en los monometálicos Pt e Ir soportados en silice y alúmina, en este caso utilizan las reacciones de n-hexano e hidrogenación siendo caracterizadas por reducción a temperatura programada y también por difracción de rayos-X. Los resultados muestran la formación de una aleación en los catalizadores soportados en silice cambiando el contenido de Ir resultando en un

cambio drástico en la selectividad debido a la actividad hidrogenolítica del Ir. Sin embargo, después de la sulfuración todos los catalizadores que contienen Ir presentan un comportamiento igual al del Pt con respecto a su selectividad. El rendimiento se incrementa en los catalizadores Pt/Ir e Ir sulfurados, cuando estos son comparados con el catalizador de Pt también sulfurado, y esto se debe a la alta actividad de deshidrogenación del Ir.

Otro estudio realizado sobre la estructura del catalizador Ir soportado en titanía (TiO_2) realizado por Foger [23] donde se compara con los catalizadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 . Los catalizadores de titanía son caracterizados por TEM, quimisorción selectiva de hidrógeno y hidrogenólisis de n-butano y 2,2 dimetilpropano, para esto se emplearon dos tipos de soporte de titanía (degussa P25, conteniendo 80% de anatasa y 20% de rutilo y una mezcla equimolar de anatasa-rutilo) los resultados son los siguientes: la oxidación de Ir en la titanía arriba de 400°C resulta en la desaparición de las partículas metálicas pequeñas, que no son detectadas por TEM o XRD ni por ninguna fase de óxido de Ir. El análisis químico demuestra que el Ir no se pierde en el soporte durante la oxidación, de acuerdo con esto, las partículas de Ir reaparecen sobre algunos granos de la TiO_2 bajo reducción. En el TiO_x las partículas de Ir son observadas solamente sobre cristales de rutilo. Por lo tanto, se deduce que los cristales del soporte P25 se decoran de partículas de Ir bajo el tratamiento de reducción.

En un estudio reciente por TEM y XRD sobre la oxidación del Ir/ SiO_2 e Ir/ Al_2O_3 [11] se observa que el IrO_2 se forma arriba de los 400°C . Bajo condiciones estáticas, capas de IrO_2 encapsulan las partículas metálicas residuales, pero bajo condiciones de flujo los cristales de IrO_2 crecen inicialmente afuera de las partículas metálicas y posteriormente forman cristales aislados más grandes. En el presente caso se cree, que el Ir es también oxidado a IrO_2 y entonces es transportado desde los cristales de anatasa a rutilo ya sea por migración superficial o transporte fase-vapor. El rutilo (TiO_2) y óxido de iridio (IrO_2) tienen la misma estructura cristalina [24] y parámetros de red muy similares (rutilo: $a=0.459\text{nm}$ y $c=0.296\text{nm}$ e IrO_2 : $a=0.450\text{nm}$ y $c=0.315\text{nm}$), Triggs y colaboradores [25] han demostrado que hay epitaxia para cristales macroscópicos de IrO_2 formados por transporte de vapor químico $>1030^\circ\text{C}$ sobre superficies de rutilo (001), (100) y (110), incluso en los bordes de las partículas de rutilo donde los cristales de Ir se forman preferentemente bajo reducción, por lo tanto sugiere que bajo las condiciones intermedias, el IrO_2 crea epitaxia sobre superficies expuestas en una forma de capa por capa. La

comparación con estudios más recientes [11] demuestra que el Ir es mucho más resistente a la sinterización por tratamiento térmico en una atmósfera oxidante y reductora sobre TiO_2 , que en SiO_2 o Al_2O_3 . Por ejemplo, la oxidación a 400°C seguida por la reducción a 250°C , reduce los valores de dispersión de Ir arriba de 95% hasta aproximadamente 40% sobre TiO_2 y menos del 20% en SiO_2 y Al_2O_3 [11]. Incrementando la temperatura de oxidación y el número de ciclos óxido-reducción disminuye la dispersión del Ir en SiO_2 y Al_2O_3 , pero sobre TiO_2 la dispersión permanece inalterable. Al incrementar la temperatura de reducción desde 300°C se produce una disminución pronunciada en el valor de la dispersión para el Ir sobre TiO_2 , pero no hay sinterización de las partículas metálicas en agregados más grandes. Por lo tanto, se atribuye la disminución en la quimisorción de hidrógeno al fenómeno SMSI, donde las partículas metálicas son parcialmente o completamente encapsuladas por capas de subóxido de titania [26]. Estos encapsulamientos parecen estabilizar las partículas metálicas contra aglomeraciones a temperaturas altas de reducción ya que las partículas similares de Ir sobre SiO_2 o Al_2O_3 [18], resultan desde la reducción en capas de halogenuros metálicos delgados bajo condiciones suaves, además sinterizan a temperaturas altas de reducción.

En los catalizadores Ir/SiO_2 , $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ir/TiO_2 las velocidades de hidrogenólisis son de 2 a 3 ordenes de magnitud más grandes para el n-butano que para el 2,2 dimetilpropano. La oxidación arriba de 400°C y la reducción abajo de los 250°C no tiene influencia sobre la hidrogenólisis para Ir/SiO_2 , pero para el Ir/TiO_2 las velocidades se incrementan de 15 a 30 veces para el 2,2 dimetilpropano y doblemente para el n-butano.

En los catalizadores de Ir/TiO_2 recién preparados la mayoría del Ir está finamente distribuido sobre todos los granos del soporte mientras que después de la óxido-reducción, estas se acumulan sobre los granos de rutilo. Sin embargo, se ha demostrado que el comportamiento de la hidrogenólisis del Ir ya sea sobre rutilo o anatasa recién preparados es la misma.

Existen algunas publicaciones en donde se estudia la reacción de coquización con ciclopentano a diferentes presiones sobre catalizadores bimetalicos de $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hechas por Barbier y colaboradores [2]. A presión atmosférica la adición de Ir o Re al Pt, actúa de la misma forma sobre la cantidad de coque depositado como un incremento en la presión de trabajo en el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tales modificaciones inducen una disminución en el contenido de coque y produce más depósitos carbonáceos deshidrogenados. A pesar de lo dicho la

toxicidad del coque definida por su efecto de falla sobre la reacción metálica para deshidrogenación de benceno depende de la naturaleza de la fase metálica y de la presión total. Esta toxicidad esta relacionada con la presencia de compuestos poliaromáticos ligeros que son los precursores del coque grafitico.

Durante la reacción del ciclopentano a presión atmosférica a 440°C, la adición de Ir o Re al Pt induce una disminución en la cantidad de coque depositado. Este cambio esta relacionado con una alta actividad hidrogenolítica para catalizadores bimetalicos y ésta de acuerdo con la explicación de Carter y colaboradores [27], quien sugieren que la adición de Ir o Re al Pt provoca la transformación de precursores de coque por hidrogenólisis. Una explicación similar fue dada por Bertolacini y Pellet [28] para mezclas mecánicas de catalizadores de Pt/Al_2O_3 y Re/Al_2O_3 .

Por otro lado, la disminución en los depósitos de coque induce una modificación de la naturaleza del coque, el cual en promedio llega a estar más deshidrogenado. Sin embargo, catalizadores de $Pt-Ir/Al_2O_3$ coquizados a presión atmosférica muestra la presencia de hidrocarburos ligeros en el coque extraído. Trabajos previos [29,30] demuestran que el coque depositado sobre la partículas metálicas esta menos deshidrogenado, implicando que los productos ligeros extraibles están adsorbidos sobre la fase metálica. La alta toxicidad para reacciones catalizadas de Pt/Al_2O_3 presentan depósitos de coque a baja presión que en el $Pt-Ir/Al_2O_3$ no se presenta, esto explica que los compuestos poliaromaticos ligeros son tomados en cuenta para la desactivación de la función metálica. Este resultado concuerda con lo obtenido en catalizadores de Pt/Al_2O_3 de dispersiones variadas [31], con los que se muestra que el coque es más tóxico sobre partículas de Pt grandes y conduce a más productos ligeros. Incluso esta conclusión parece ser contradictoria a las presentadas por Somorjai y Blakely [32] y Sachtler[33] quienes sugieren que los fragmentos carbonáceos adsorbidos llegan a ser venenos catalíticos únicamente después de la reorganización de átomos, resultando en estructuras grafiticas. Tal diferencia puede ser explicada suponiendo que los productos poliaromáticos ligeros son precursores del coque grafitico y por lo tanto, el recubrimiento más grande de la superficie metálica esta formado de compuestos poliaromaticos ligeros, lo que produce la cantida más alta de coque grafitico sobre la función metálica. Cuando la presión total de los reactantes se incrementa la cantidad de coque depositado disminuye cualquiera que sea la fase metálica. Este efecto fue previamente reportado en el caso del catalizador Pt/Al_2O_3 [34] a pesar de todo lo dicho, el efecto de la presión de trabajo es más

importante para catalizadores de Pt-Ir/Al₂O₃, para la cual la cantidad de depósitos de coque es muy por abajo de 3×10^3 kPa. Tal disminución en el contenido de coque está de acuerdo con una disminución en la toxicidad de coque para reacciones metálicas, y por el otro lado con la desaparición de los compuestos poliaromáticos ligeros en el coque extraíble. Tales efectos de la presión de trabajo que promueve la grafitización de coque sobre el soporte fueron previamente descritos para catalizadores no metálicos de Pt/Al₂O₃ [34]. Finalmente, el contenido de coque para los catalizadores de reformación bifuncionales puede disminuir, por un lado, mediante las aleaciones de Pt con Ir o Re y por el otro lado, por el incremento en la presión de trabajo, por todo ello, las toxicidades del coque para las dos funciones del catalizador (función metálica y función ácida) están definidos por la localización de los depósitos carbonáceos que evolucionan independientemente de los contenidos de coque. Por lo tanto la función metálica de los catalizadores de Pt-Ir/Al₂O₃ es más sensible al coque depositado a baja presión que la función metálica de los catalizadores Pt/Al₂O₃. A altas presiones de trabajo, en los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃, el coque es depositado principalmente sobre el soporte, por lo tanto evita la desactivación de la fase metálica. Tales resultados muestran que una explicación del desempeño de los catalizadores Pt-Ir y Pt-Re que se basen únicamente sobre una disminución de los grupos de partículas de Pt grandes al añadir Ir o Re es insuficiente. Previamente se puntualiza que para el catalizador Pt/Al₂O₃, incluso a presiones de trabajo bajas, hay un incremento en la dispersión metálica que disminuye la cantidad de coque depositado sobre el metal y protege la actividad metálica. Es más probable que el balance entre la formación, polimerización y destrucción de los precursores de coque sobre la fase metálica dependa de la naturaleza de la fase metálica y de la presión de trabajo. A baja presión de hidrógeno los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃ pueden promover la polimerización de compuestos poliaromáticos más altos, mientras que a alta presión de hidrógeno los mismos catalizadores son capaces de destruir tales precursores de coque. En conclusión la adición de Ir o Re al Pt actúan de la misma forma sobre la cantidad de coque depositado a presión normal como lo hace un incremento en la presión total para la reacción de coquización sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃. Tales modificaciones producen una disminución en el contenido de coque. Sin embargo, la toxicidad del coque definido por su efecto de falla sobre la reacción catalizada depende de la naturaleza de la fase metálica y también de la presión de trabajo.

Existen investigaciones realizadas por Subiamanian y Schwarz [35] sobre la estructura y la actividad de los catalizadores Pt e Ir soportados en óxidos compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este trabajo se utilizan dos técnicas de caracterización, reducción a temperatura programada/desorción a temperatura programada (TPRd/TPD) y además usan la hidrogenólisis del etano. Las técnicas TPRd/TPD proporcionan información sobre la estructura de los catalizadores mientras que la hidrogenólisis de etano proporciona información sobre la estructura y actividad. Los resultados TPRd, TPD e hidrogenólisis de etano sugieren que los procesos ocurren en ambientes reductores, estos son: La disolución de iones Al^{3+} en soluciones de impregnación ácida y la formación de capas de TiO_x que aparecen en un medio ambiente afectando la estructura y actividad de estos catalizadores. Específicamente, los resultados de TPRd indican que las especies Al^{3+} readsorbidas inhiben la cantidad de cloro liberado durante la calcinación, esto da como resultado un incremento en la cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción. Los resultados de TPD indican la formación de capas de TiO_x que ocurren en el caso de óxidos compuestos. Los iones Al^{3+} readsorbidos incrementan la actividad por hidrogenólisis de estos catalizadores. La adsorción íntima del metal noble y los iones Al^{3+} presenta aleaciones de la forma Pt_3Al y IrAl que existen en la superficie del los catalizadores Pt e Ir. Estos factores son considerados y se han propuesto modelos para la estructura de estos catalizadores.

En un estudio realizado por Huang y Fung [36] se observa el efecto del Cl y el vapor de agua en la interacción Pt-Ir y los aglomerados de IrO_2 en el catalizador bimetalico Pt-Ir sujeto a un tratamiento de calcinación en oxígeno a 460°C . El grado de aglomeración del IrO_2 es evaluado en experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados son los siguientes: se encontró que el nivel de cloro en el catalizador es uno de los factores principales que afectan la aglomeración del Ir en el catalizador bimetalico de Pt-Ir, a una temperatura dada de calcinación en aire, hay un umbral (inicio) del nivel de cloro para la aglomeración del Ir que da lugar a la formación de partículas de IrO_2 grandes con la disminución del nivel de cloro. La presencia de vapor de agua durante la calcinación en aire promueve la aglomeración de IrO_2 . La función principal del agua durante la calcinación es eliminar el cloro de la superficie del catalizador. Si la concentración del vapor de agua en la mezcla de gas de calcinación se incrementa se elimina más cloro del catalizador, lo cual conduce a más aglomeraciones del IrO_2 .

Otro experimento realizado por Bonneviot y Haller [37] sobre la morfología y los efectos de los sitios bloqueados por el azufre en el catalizador Pt soportado en TiO_2 y SiO_2 , se reporta lo siguiente: los efectos de inhibición en la superficie por envenenamiento de azufre o por la fuerte interacción metal soporte son comparados en partículas pequeñas. El cambio en las propiedades es monitoreado ya sea por quimisorción de H_2 ó CO a temperatura ambiente o por hidrogenólisis de n-butano e isomerización. Ambos efectos aparecen a temperaturas altas en una atmósfera de H_2 a condiciones de reducción de temperatura alta (HTR). Esto es atribuido a la migración del azufre y a fragmentos de subóxidos de TiO_x en el soporte sobre la superficie de las partículas. Estas especies se forman por la reducción de cualquier sulfato localizado sobre el soporte o en el soporte mismo respectivamente como una consecuencia de la parte irreversible del H_2 ó CO quimisorbido, las cuales titulan la superficie del metal y se eliminan completamente.

La parte reversible de la quimisorción se mantiene solamente para CO y se incrementa para muestras con baja carga de metal (0.44wt %). Esto es atribuido a la adsorción de estas moléculas sobre iones Ti^{3+} y a vacancias de oxígeno creadas en la proximidad de las partículas de Pt a condiciones de reducción de temperatura alta (HTR). Después de la temperatura media de reducción 300°C del Pt/TiO_2 , el Pt experimenta una ligera disminución en la capacidad de quimisorción. Este estado intermedio, es generado en alúmina solamente a temperaturas altas, y se evidencia por la disminución de un factor de 10 y 4 veces en soportes de TiO_2 y Al_2O_3 respectivamente. Se toma como referencia la actividad original del catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ después de una reducción a 240°C . Para ambos soportes, una disminución en la energía de activación genera en particular isomerización y, aún a menor alcance, la ruptura del enlace terminal de C-C. Esto se atribuye a un cambio morfológico de partículas la cual consiste de un aplastamiento causado por la humidificación del soporte y la exposición de los planos de Pt de bajo índice que son menos activos a la fase gaseosa. Se observa que en presencia de azufre este estado intermedio se logra únicamente a condiciones de reducción a temperatura media (MTR) en TiO_2 .

La quimisorción de H_2 sobre un catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ sulfurado, como se muestra en la literatura, es similar a aquella sobre el catalizador Pt/TiO_2 , por la inhibición fuerte del azufre y por la SMSI después de la reducción a temperatura alta, la inhibición en la actividad (caída de tres ordenes de magnitud en la actividad para hidrogenólisis) se explica por un simple bloqueo de sitios. La diferencia entre el rodio, iridio y platino reside parcialmente en el cambio de morfología

que primeramente ocurre para partículas de Pt. La inhibición en las propiedades superficiales, por lo tanto, son bastante similares e independientes de su origen. Esto resulta por la SMSI y por las superficies envenenadas por azufre, las aleaciones con un metal inactivo o depósitos carbonáceos son reacciones auto-envenenadas. En todos los casos el efecto geométrico es el que domina a estas reacciones sensibles a la estructura.

En el trabajo realizado por Rodríguez y Guerrero [38] se compara el comportamiento del Ir soportado en carbón activado y alúmina con diferentes cargas metálicas preparadas por impregnación. La dispersión de la fase metálica es estudiada por quimisorción de H_2 y CO y observada por TEM. Así mismo se evaluaron las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano y la hidrogenación de benceno los resultados son los siguientes. La quimisorción de H_2 sobre los cristales de Ir soportados en carbón activado son bastante diferentes a la quimisorción de H_2 sobre Ir soportado en alúmina. Observaciones por TEM muestran partículas en forma de esferas en el Ir soportado en carbón y como balsas en el Ir soportado en alúmina. Por lo tanto, ambas reacciones son insensibles a la dispersión del Ir y al soporte. El nivel de los catalizadores es medido con alimentaciones conteniendo 4ppm de tiofeno. En el caso de la deshidrogenación de ciclohexano el nivel de tolerancia tampoco es afectado por el soporte, ni por la dispersión metálica del catalizador Ir/carbón. Sin embargo, en la hidrogenación de benceno el Ir soportado en carbón es más resistente al envenenamiento que el Ir soportado en alúmina. Este comportamiento está interpretado como una diferencia morfológica de las diferentes microestructuras metálicas producidas en los dos soportes. Por otra parte, el tamaño cristalino del Ir tampoco afecta las frecuencias de Turnover ni la resistencia al envenenamiento de ambas reacciones.

Otra investigación realizada por Bong y colaboradores [39] donde se estudió el comportamiento de la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores monometálicos Pt e Ir y bimetalicos Pt-Ir soportados en Al_2O_3 y HY (zeolita) son caracterizados por quimisorción de H_2 , y sometidos a tratamientos de calcinación a diferentes temperaturas en el intervalo de 300-500°C, además se utilizó la reacción de reformación de n-hexano. Todos los catalizadores en este estudio son preparados por impregnación. El Ir(0.5)/ Al_2O_3 e Ir(0.5)/ Al_2O_3 experimentan una severa aglomeración oxidativa y una reducción en la dispersión metálica cuando la temperatura de calcinación aumenta desde 300 hasta 500°K, mientras que el Pt(0.5)/ Al_2O_3 e Ir(0.5)/HY exhibe reducciones relativamente menores en la dispersión metálica. Los catalizadores bimetalicos

Pt(0.5)Ir(0.5)/Al₂O₃ y Pt(0.5)Ir(0.5)/HY no están sujetos a la severa aglomeración oxidativa y su actividad y selectividad en la reformación de n-hexano es diferente de los catalizadores monometálicos Pt e Ir. Los catalizadores soportados en zeolita tienen rendimientos más altos en isómeros y rendimientos más bajos en hidrocarburos ligeros C₁-C₅ y benceno que los catalizadores soportados en alúmina, lo cual es una buena característica de los catalizadores para la producción del reformado con un alto valor de octanos conteniendo menos compuestos aromáticos. Aunque los catalizadores soportados en zeolita tienen actividad inicial alta, ellos también sufren de una severa desactivación al igual que los catalizadores soportados en alúmina. Los catalizadores de Pt-Ir soportados en alúmina y zeolita tienen una alta selectividad y una actividad para hidrocarburos con un valor de alto octano cuando ambos metales están en cantidades iguales de 0.5wt %. Las actividades totales de los catalizadores bimetalicos de Pt-Ir soportados en alúmina y zeolita están relacionadas aproximadamente a aquellas de deshidrociclización e isomerización, respectivamente. Por consiguiente, se puede concluir que la naturaleza del soporte influye principalmente en la actividad y selectividad para la reformación de n-hexano.

Un artículo más reciente es el realizado por Bonivardi y colaboradores [40] donde se muestra que al añadir Ir al Pt sucede lo siguiente: el iridio tiene mucho más alta velocidad de Turnover para hidrogenólisis que para isomerización, ciclización y deshidrogenación. La velocidad de Turnover para hidrogenólisis en el Ir es de dos órdenes de magnitud más alta que para el Pt, mientras la velocidad de Turnover en las reacciones de isomerización y ciclización es casi la misma como la velocidad para el Pt de un orden de magnitud. En cuanto a la adición de azufre o presulfuración a la superficie que contiene Ir, esto inhibe fuertemente la actividad para hidrogenólisis del n-hexano y mantiene la actividad y selectividad para las otras reacciones de reformación. Por lo tanto, el azufre es necesario para envenenar las reacciones no deseadas en un catalizador que contiene Ir.

La superficie bimetalica Pt-Ir tiene propiedades catalíticas de reformación únicas con una composición superficial correspondiente al Pt₂Ir. Esto muestra actividades más altas para la isomerización y ciclización del n-hexano para el Pt e Ir puro. Esta velocidad de Turnover mejorada permanece para superficies bimetalicas sulfuradas. De esta manera el Pt-Ir-S actúa como un catalizador de reformación de Pt-más activo.

Un catalizador Pt-Ir sulfurado puede entonces ser operado a una temperatura más baja que el Pt con el mismo nivel de conversión el cual resulta en una velocidad de desactivación más baja comparada al Pt. Por lo tanto, el efecto combinado en la adición de Ir y azufre al Pt producen un mejor catalizador de reformación.

Por medio de esta revisión bibliográfica observamos que en el estudio del sistema Pt-Ir se ha presentado una serie de controversias en lo que respecta a los resultados obtenidos por los diversos grupos de investigadores; los principales tópicos a los que se ha puesto atención son:

- i) La formación de fases bimetalicas de Pt y Ir dependiendo de las concentraciones de ambos metales, así como la estabilidad y actividad catalítica de las mismas.
- ii) El estado de oxidación del iridio, dependiendo del precursor utilizado, de los tratamientos térmicos y de la presión bajo las cual se trato.
- iii) La influencia del tipo de soporte y del área superficial del mismo.
- iv) El método de preparación y los tratamientos térmicos proporcionados.
- v) La importancias de los depósitos carbonáceos en la superficie de los catalizadores. Así como la influencia del azufre en las diferentes reacciones catalíticas.

I.2 OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL

Incrementar el conocimiento del sistema bimetalico Pt-Ir soportado en Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 en relación a su comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenólisis de n-hexano.

OBJETIVOS PARTICULARES

- I. Preparar catalizadores "reales" monometálicos de Pt e Ir, así como catalizadores bimetalicos Pt-Ir con una carga metálica de 1% a diferentes concentraciones atómicas en Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 como soporte y utilizando en su preparación el método de impregnación clásico, y otra serie preparada al 4% en SiO_2 para su caracterización por rayos-X.
- II. Preparar un catalizador "modelo", por la técnica de evaporación secuencial de los metales al vacío, del sistema Pt-Ir soportado en SiO_2 .
- III. Caracterizar los catalizadores reales utilizando técnicas físicas y químicas como: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) y Quimisorción Selectiva de Hidrógeno respectivamente.
- IV. Caracterizar los catalizadores soportados en sílice (SiO_2) al 4% en carga metálica por medio de Difracción de rayos-X.
- V. Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de n-hexano a temperatura de 400°C.
- VI. Observar la estructura, morfología y las posibles fases químicas presentes en los catalizadores reales.
- VII. Observar la estructura, morfología y las posibles fases químicas presentes en el catalizador modelo.
- VIII. Relacionar la actividad catalítica con las posibles fases químicas identificadas.

CAPÍTULO II

ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS.

II.1. GENERALIDADES.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimiento y conocimientos que permiten que la rapidez con la que transcurre una reacción química, se incremente in-situ. Un catalizador abre a la reacción un nuevo camino con una serie de etapas elementales más rápidas y con energía de activación menor.

La catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, la cual provee un camino alternativo al proceso de transformación química, dicha alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción, es decir, se observa un camino en la "variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o uno de los productos que aparecen en el sistema con respecto del tiempo"[41]. De esta forma podemos definir a un catalizador como "una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin ser apreciablemente consumida en el proceso"[42]; un catalizador puede sufrir cambios específicos en su estructura y composición como parte del mecanismo de su participación en la reacción.

En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.

Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. Esta situación genera por lo común una distribución de productos diferentes a la que se observa con otro mecanismo. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada en tanto que se demoran las indeseables.

La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada con un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados **centros activos** o **sitios catalíticos** (regiones de gran actividad química en la superficie) adquieren una importancia preponderante [43].

En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante será la misma que la de un sistema no catalizado.

En una reacción autocatalítica, en donde uno de los productos de reacción actúa como catalizador, debe estar presente una cantidad pequeña del producto para iniciar la reacción.

Medir la actividad de los catalizadores por lo llamados números de "turnover": el número de transformaciones de moléculas realizadas por un centro activo por unidad de tiempo. El uso de esta medida de actividad supone que el número total de centros activos por unidad de peso del catalizador es conocido. En los sistemas reactivos catalíticos, donde el número de centros activos sobre el catalizador es constante, la velocidad de transformación de los reactantes es limitada por la suma del número de turnover de los únicos centros activos. Es decir incrementando la concentración de reacción en el sistema, se presenta la saturación. Esto significa que la velocidad de reacción no puede ser incrementada más allá de cierto límite.

II.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

El Fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido [41].

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. En la reacción heterogénea catalizada, al menos uno de los reactivos (gas o líquido), debe estar adsorbido en la superficie del catalizador. Estos sistemas de reacción son preferidos por las conversiones industriales a gran escala; conversiones las cuales son operadas usualmente como sistemas de reacción abierto es decir, como sistemas con cambio continuo de materia y energía con el ambiente.

Puesto que en las reacciones heterogéneas hay interacción entre procesos químicos y físicos, la velocidad global sufre la influencia de factores que afectan ambas clases de procesos, entre éstos se incluyen [43]:

- 1.- Factores de transferencia de masa, característicos de difusión de las fases fluidas.
- 2.- Patrones de contacto de las fases, cada fase puede estar en uno de los dos patrones ideales de flujo, es decir, el de tipo o el de retromezclado.
- 3.- Factores dinámicos del fluido; velocidad másica, grado de turbulencia, etc.
- 4.- Área de la entrecara.
- 5.- Geometría del recipiente de reacción.
- 6.- Factor de cinética química; es decir, energía de activación, concentraciones de los reactivos, etc.
- 7.- Temperatura y presión.

II.3 TEORÍA DE CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

Según Satterfield [42] las teorías de la catálisis heterogénea se puede agrupar de la siguiente forma:

II.3.1 TEORÍA ELECTRÓNICA O BANDA RÍGIDA.

La teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra la distorsión o desplazamiento de nubes electrónicas y ellas intentan relacionar la actividad a las propiedades del catalizador. Esto puede darse en términos de la estructura electrónica del sólido como un todo, o en términos de los orbitales alrededor de átomos individuales. En la teoría de transferencia de carga de catálisis, se postula que la velocidad de reacción es controlada por la disponibilidad de portadores de carga electrones o agujeros en el catalizador. La quimisorción está entonces relacionada a las propiedades electrónicas del catalizador, por ejemplo, la facilidad o dificultad de remoción o donación de un electrón de la red como es predicho al aplicar la teoría de bandas desarrolladas para metales y semiconductores.

Por mucho tiempo el modelo dominante fue el llamado "teoría electrónica de catálisis" y el comportamiento de los catalizadores bimetalicos fue explicado en términos de la "teoría de banda rígida". Los bimetalicos fueron supuestos resultados en el llamado de una banda "d" por los electrones del segundo elemento, y como los agujeros en la banda "d" fueron considerados responsables para la quimisorción, el comportamiento catalítico desaparecía cuando la banda "d" era llenada. Como una consecuencia, entre las transferencias de cargas los elementos fueron esperados, y la individualidad de cada tipo de átomos fue pérdida en la nueva banda así creada.

Los cálculos de estructuras de bandas y la llegada de la fotoemisión permitió el abandono de esta teoría. Excepto en pocos casos como Ni-Al o Pd-Zr, donde se observaron pequeñas transferencias de cargas. Además la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y la Espectroscopia Fotoelectrónica Ultra Violenta (UPS) mostraron que los átomos en los bimetalicos mantenían su individualidad.

II.3.2 TEORÍA GEOMÉTRICA.

La teoría geométrica enfatiza la importancia de la correspondencia entre la configuración geométrica de los átomos activos en la superficie del catalizador y el arreglo de los átomos en la porción de la molécula que reacciona y que se adsorbe sobre el catalizador, esta porción es llamada algunas veces el grupo índice. Esta teoría establece entonces la importancia de arreglo geométrico de los átomos en la superficie del catalizador. En un sentido, lo usual de esta aproximación está limitada a que frecuentemente uno pueda cambiar el arreglo geométrico de átomos en la superficie del catalizador sin cambiar ningún otro parámetro. Estudios de velocidades de reacción sobre diferentes caras cristalinas de un metal han mostrado que las velocidades pueden cambiar con la geometría, y se ha encontrado que la introducción de defectos por bombardeo radioactivo puede cambiar substancialmente la velocidad de una reacción si la temperatura de la reacción es lo suficientemente baja para que los defectos no migren rápidamente o que la estructura no tome una configuración más estable.

II.3.3 TEORÍA DE LA APROXIMACIÓN QUÍMICA.

La aproximación química considera al catalizador como un intermediario químico que forma un complejo superficial transitorio con los reactantes. Este se descompone en los productos finales, regresando el catalizador a su estado inicial. Las razones para estos procesos y las estructuras formadas se supone que obedecen a principios químicos. Si la energía de formación del intermedio inestable es baja, la afinidad entre catalizador y reactante será débil y la razón total estará limitada por la velocidad de formación del intermedio. Si la energía de formación es alta, el compuesto intermedio será estable y la velocidad total estará limitada por la velocidad de rompimiento de este intermedio.

II.4 MECANISMOS GENERALES DEL FENÓMENO CATALÍTICO

II.4.1 TERMODINÁMICA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA.

La termodinámica de una reacción química no sólo involucra la viabilidad de la misma, sino que aporta datos para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio, son etapas previas importantes en el estudio de una reacción química.

La presencia de un catalizador en una reacción, se limita a incrementar la rapidez de transformación, pero de ninguna forma modifica las variables termodinámicas de la misma, por lo que resulta importante mencionar que:

- a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$).
- b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico, por lo que la presencia de un catalizador no modifica dicho valor.
- c) El calor de reacción ó cambio de entalpía de un sistema catalítico, es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir la cantidad de energía que se desprende ó se adsorbe en una reacción depende exclusivamente de la naturaleza de los reactantes, de los productos y de las condiciones a las cuales se efectúa la reacción, como son temperatura, presión, etc.

El estudio termodinámico de una reacción química se limita a las condiciones estáticas o de equilibrio de un sistema, sin poder predecir el mecanismo de una reacción ó la rapidez de la reacción y por lo tanto no puede explicar el fenómeno catalítico.

II.4.2 CINÉTICA EN UNA REACCIÓN QUÍMICA.

Para el estudio dinámico de la rapidez de transformación química en una reacción la catálisis se apoya en la Cinética Química.

La cinética química estudia la rapidez a la cual se lleva a cabo una transformación química y los mecanismos a través de los cuales una especie se transforma en otra, considerando los factores que pueden influir en la reacción (temperatura, presión, composición, etc.) [1].

Una reacción química se lleva a cabo cuando ocurre una reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, realizándose la reacción química a través de etapas, las cuales en una reacción se encuentran relacionado con la molecularidad, que se refiere a

número de moléculas de reactivo que están involucradas en un paso químico elemental. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la rapidez global de reacción.

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. La comparación entre una reacción no catalizada y una catalizada, se ilustra en la **Figura II.1.**

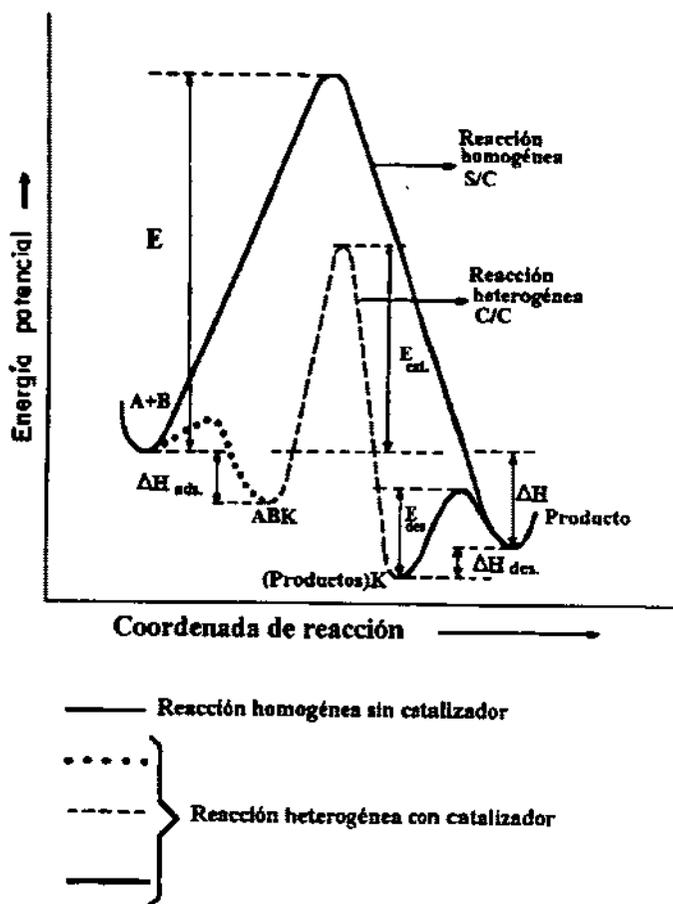


Figura II.1 Energía potencial para una reacción sin catalizador (S/C) y con catalizador (C/C).

Las condiciones de reacción, características de los reactivos y productos, estructura del catalizador, energía de adsorción y desorción, temperatura etc, determinarán la etapa más lenta del proceso y consecuentemente la velocidad de reacción.

Uno de los conceptos fundamentales es el de "velocidad de reacción" el cual se traduce como la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. Por ejemplo, para una reacción de tipo:

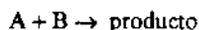


la velocidad de la reacción puede representarse como:

$$V = - \frac{dA}{dt} = - \frac{dB}{dt} = + \frac{dC}{dt} = + \frac{dD}{dt} \quad (II.1)$$

donde $\frac{dA}{dt}$, $\frac{dB}{dt}$, $\frac{dC}{dt}$ y $\frac{dD}{dt}$ representan la variación de la concentración de respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia, es decir, si tenemos la reacción:



$$V = \alpha [A]^p [B]^q, \text{ o } V = K [A]^p [B]^q \quad (II.2)$$

En donde:

K = constante de proporcionalidad (constante de velocidad).

p + q = ordenes parciales de reacción.

p + q = n = orden global de reacción.

El orden de reacción con respecto a una especie en particular es el valor numérico de la potencia a la cual la concentración es elevada para describir la relación experimental entre la rapidez de la reacción y la concentración de las especies, donde su valor puede ser entero, fracción, positivo, negativo ó cero.

Esencialmente el orden de reacción está determinado por el mejor ajuste entre la ecuación de rapidez de la reacción y los datos experimentales. Esto sugiere que no necesariamente debe existir una relación entre el orden cinético y la estequiometría de la reacción.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Este proceso se representa en la **Figura II.1** para una reacción exotérmica no catalizada y una reacción con catalizador.

Las moléculas de A y B son activadas de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto estado de transición o complejo activado, el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación [41]. Entonces el valor de la velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (K). La energía de activación -E_a- se interpreta como la energía que deben adquirir los reactivos para que la transformación se lleve a cabo. La forma de expresarla es mediante la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona la constante de velocidad (K) con la temperatura absoluta de reacción:

$$K = Ae^{-E_a / RT} \quad (\text{II.3})$$

En donde:

K = constante de velocidad.

A = factor de frecuencia.

E_a = energía de activación.

R = constante de los gases.

T = temperatura absoluta.

El factor de frecuencias A, se relaciona con el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo, encontrando su origen en la teoría cinética de los gases.

La energía de activación -Ea- se calcula representando el lnK frente al inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta. la ecuación correspondiente es:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11.4)$$

Cuando llevamos a un gráfico el lnK frente a 1/T, se obtiene una recta, donde la pendiente involucra a la energía de activación. Las reacciones con energía de activación alta serán favorecidas a temperaturas elevadas.

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química.

11.5 ETAPAS DEL FENÓMENO CATALÍTICO

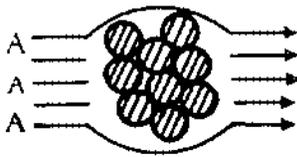
En general un catalizador puede tener dos efectos sobre un sistema:

- 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.

En las reacciones catalíticas heterogéneas se llevan a cabo dos procesos, el primero de transporte dentro de la fase fluida, y el segundo en la superficie del catalizador. Un proceso heterogéneo puede dividirse en cinco etapas[41]:

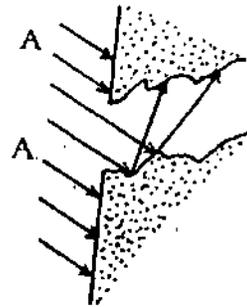
- 1).- Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador.
- 2).- Adsorción de los reactivos reaccionantes en la superficie del catalizador.
- 3).- Reacción de los reactivos en la superficie.
- 4).- Desorción de los productos.
- 5).- Difusión de los productos de reacción hacia la fase fluida.

En la figura 11.2 se representan los pasos mencionados anteriormente.



Difusión Externa

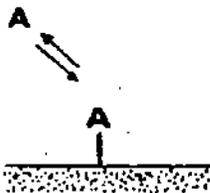
(a)



Difusión Interna

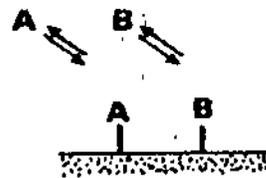
(b)

1. Difusión de reactivos a la superficie del catalizador



Monomolecular

(c)



Bimolecular

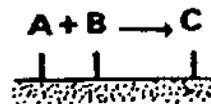
(d)

2. Adsorción de reactivos



Monomolecular

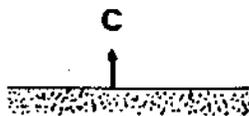
(e)



Bimolecular

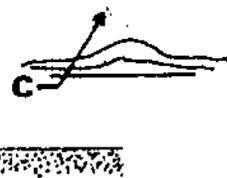
(f)

3. Reacción en superficie



4. Desorción

(g)



5. Difusión de productos

(h)

Las etapas anteriores, corresponden a fenómenos de transferencia de masa, aunque simultáneamente existe la posibilidad de transferencia de calor. Las etapas difusivas, pueden presentarse debido a tres diferentes mecanismos de difusión, siendo estos:

Difusión tipo Fick que se da cuando los diámetros de las moléculas son más pequeñas que el diámetro de los poros del catalizador, permitiendo básicamente colisiones entre moléculas.

Difusión tipo Knudsen se caracteriza por caminos libres para la difusividad de moléculas menores a los diámetros de poro del catalizador, lo que ocasiona choques de las moléculas con las paredes más frecuentes que entre ellas mismas.

Difusión Superficial, es así denominado el mecanismo que hace que los átomos o moléculas migren a lo largo de las superficies de los poros de un catalizador, por un gradiente de concentración.

II.6 CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

Los catalizadores heterogéneos suelen clasificarse según las características de las fases activas que los componen. En general se dividen en dos grandes grupos:

A).- No metales.

B).- Metales.

II.6.1 CATALIZADORES NO METÁLICOS.

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

a).- Óxidos metálicos Semiconductores (Cu_2O , Cr_2O_3 , FeO , etc.).

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 total o parcial.

Entre los óxidos metálicos semiconductores los que pierden oxígeno se denominan semiconductores tipo "n" (ZnO , Fe_2O_3 , etc.), en el caso de óxidos que ganan oxígeno se llaman semiconductores tipo "p" (NiO , CoO , etc.).

b).- Óxidos metálicos no conductores (Alumina, Sílice, Sílice-aluminatos.).

En este grupo se encuentran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricamente. Estos compuestos carentes de electrones libres dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo ion carbonilo 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; para Lewis; un ácido es el aceptor de pares de electrones.

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

II.6.2 CATALIZADORES METÁLICOS .

Se dividen de la manera siguiente:

a).-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 poseen una función catalítica. La acción de estos catalizadores tiene fundamentos en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y éstos 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 antienlace. Así el porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones "d" en los enlaces híbridos dsp.

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).- 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 que presenta pequeña ó ninguna interacción química con el metal. Por otra parte, existen los catalizadores bifuncionales, en donde tanto el metal como el soporte son catalíticamente activos.

Los metales soportados se caracterizan por tener un área superficial mayor que los metales no soportados. Se pueden preparar en una variedad de formas, una de ellas es la impregnación en la cual el soporte es puesto en contacto con una solución de una sal metálica u otro compuesto soluble del metal deseado. Los depósitos del soluto sobre el soporte y el metal resultante se secan y frecuentemente se calcinan a altas temperaturas. Finalmente, el último paso es la reducción del metal depositado sobre el soporte para formar cristalitas metálicas pequeños dispersados sobre la superficie del soporte.

El estado de dispersión de un metal afecta el tipo de sitios que están presentes en la superficie. Para un cristal de algunos miles de angstroms en tamaño los átomos superficiales están frecuentemente en las caras del cristal. Cuando el tamaño del cristal decrece, la proporción de átomos presentes en borde y esquinas se incrementa.

IL7 TIPOS DE SOPORTES.

Los catalizadores heterogéneos son utilizados en forma de polvo 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 que el metal sea extremadamente activo. Por lo tanto, el papel de un soporte es doble, dispersar y estabilizar el material activo.

Los soportes pueden ser muy variados, de los cuales los más utilizados son:

- Arcillas naturales. Bentonita y Bauxita.
- Carbones activados.
- Geles sintéticos: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, TiO_2 , ZrO_2 .
- Zeolitas.

Existen numerosas ventajas al depositar metales catalíticamente activos sobre un soporte. El metal puede dispersarse en pequeños cristalitas a través de toda la red porosa del soporte obteniéndose como resultado una gran área superficial del metal activo. El soporte puede funcionar también como disparador del calor de reacción, además de retardar la sinterización de los cristales metálicos.

II.8 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

En la preparación de catalizadores metálicos soportados se distinguen diferentes métodos. Los más importantes se describen a continuación:

1).- **Intercambio Iónico.**- Este método consiste en una reacción entre los grupos funcionales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o catión, se pone en contacto con el material que servirá de soporte y con el cual el ión liberado en la solución establece un enlace químico que posteriormente será reducido.

2).- **Impregnación** - Existen dos tipos de impregnación del soporte:

a).- **Impregnación por mojado incipiente:** Es comúnmente utilizada a nivel industrial, el soporte se pone en contacto con una solución de concentración apropiada, en cantidad adecuada para mojar los poros.

b).- **Impregnación clásica:** El soporte es generalmente mojado con un exceso de solvente y posteriormente se le agrega la solución con la concentración adecuada. El exceso de solvente se evapora.

3).- **Coprecipitación**.- Este método implica la precipitación de dos o más de los componentes. Se precipitan en forma de hidróxidos y posteriormente se deben pasar a la forma activa de este catalizador para eliminar el hidróxido para ello se utiliza un compuesto que desplace al grupo hidroxilo.

II.9 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES.

Las principales cualidades que debe reunir un catalizador son fundamentalmente:

1).- **Buena actividad.** La actividad puede ser definida como la velocidad de conversión de un reactivo al entrar en contacto con el catalizador en determinadas ocasiones de operación que incluye temperatura, presión, etc. Un catalizador que presente una

actividad elevada, permitirá llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presiones convenientes y bajo tiempo de contacto.

2).- **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 ciertas sustancias 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.

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

4).- **Buenas propiedades térmicas.** Que elimine los fenómenos de transferencia de calor.

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

6).- **Reproducibilidad** en su preparación.

El sólido catalítico se subdivide 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 la 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.

II.10 CATALIZADOR MODELO.

En el desarrollo de diversas investigaciones en catálisis es común encontrar el uso de catalizadores "modelo", los cuales son preparados bajo ciertas condiciones específicas y diferentes a las condiciones de preparación de catalizadores industriales. Sin embargo, son buenas aproximaciones para estudiar y simular a los sistemas reales.

Para preparar estos catalizadores modelo se emplean las técnicas utilizadas en el crecimiento de películas delgadas metálicas. Estas se dividen en dos grupos principales los llamados métodos químicos (incluyendo métodos electroquímicos) y métodos físicos (evaporación térmica en vacío, pulverización o "sputtering", entre otros)[44].

El método utilizado en este trabajo para la preparación del catalizador modelo fue el de evaporación térmica al vacío el cual consiste en formar una película delgada a partir del calentamiento del metal hasta su evaporación y depositarla sobre un sustrato.

El proceso de formación de la película por evaporación se realiza en las siguientes etapas:

- 1).- Transformación del material a ser depositado por evaporación o sublimación en estado gaseoso.
- 2).- Transferencia de átomos (moléculas) de la fuente de evaporación al sustrato.
- 3).- Depósito de las partículas sobre el sustrato.
- 4).- Rearreglo de los enlaces del material sobre la superficie del sustrato.

Los procesos de evaporación en vacío tienen un número de variable que influyen en las propiedades de la película o partículas obtenidas, éstos son:

- a).- El vacío durante el depósito (se recomienda $< 10^{-6}$ torr).
- b).- La pureza del material a evaporar. Se deben de tomar en cuenta que en la mayoría de los casos existe aleación o reacción con la fuente de evaporación o con el sustrato utilizado.
- c).- Temperatura del material a evaporar.
- d).- Rapidez, uniformidad y espesor del depósito; configuración y área de la fuente de vapor.
- e).- Distancia entre la fuente de vapor y el sustrato (10-20 cm).
- f).- Sustrato. Es de las partes más importantes para la obtención de partículas pequeñas, por lo cual debe seleccionarse cuidadosamente. La composición de la superficie y morfología (porosidad, rugosidad, etc.), desempeñan un papel importante en las características de las pequeñas partículas obtenidas.

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

III.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

El objetivo fundamental en el diseño de catalizadores es, obtener el perfil óptimo de un catalizador en un sistema de reacción particular. En otras palabras, las propiedades físicas y químicas como: actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica dependerán esencialmente del método de preparación del catalizador. Considerando lo anterior, a partir de las pasadas dos décadas se realizan estudios para comprender mejor los fenómenos involucrados en la preparación y su mutua interacción con el comportamiento catalítico.

En los procesos de catálisis heterogénea se utilizan catalizadores sólidos, con una composición altamente compleja, sin embargo, puede ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

Fase activa, como su nombre lo indica, es por sí misma la responsable de la actividad catalítica. Esta puede ser un metal (Pt, Ir, Ru, Fe), un óxido (NiO, ZnO), un sulfuro (MoS₂, WS₂), o bien la combinación de varios elementos.

Soporte, es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y permite optimizar sus propiedades catalíticas. El soporte puede ser poroso y tener una área superficial por gramos elevada (200-1000 m²/gr), y con ello obtener una buena dispersión de la fase activa. Además, el soporte debe tener gran resistencia mecánica y térmica para soportar las condiciones extremas de reacción.

Promotor, es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar el desempeño de un catalizador en cualquiera de sus propiedades. Existe dos tipos de promotores, los cuales se pueden clasificar en texturales y estructurales:

Promotor textural: También denominado estabilizadores, se caracterizan por ser una sustancia inerte que inhibe el sinterizado de la fase activa del catalizador, así como presentar un tamaño considerablemente menor al de las partículas activas del catalizador, debe de estar bien disperso, y no debe de reaccionar o formar soluciones sólidas con el catalizador activo. Un promotor de este tipo, no ha de cambiar la energía de activación

efectiva. Por ejemplo de estos son, la alúmina en pequeñas cantidades que se agregan al catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco; la cromita de zinc en el catalizador óxido de zinc/cromita usado en la síntesis del metanol.

Promotor estructural: Son los que aumentan la actividad, su acción se caracteriza por sus efectos químicos que traen como consecuencia el cambio en la composición del catalizador, provocando que la energía efectiva de activación sea alterada. En la mayoría de los casos, los efectos de precursor estructural son claros pero no en su mecanismo, Satterfield [42] propone los siguientes mecanismos:

1. Puede existir una acción de función dual. El promotor puede catalizar la formación de un intermediario. Así la adición de cloro a un platino/alúmina puede aumentar su actividad.
2. El promotor puede producir defectos en la red o sustituciones intersticiales.
3. El promotor puede cambiar la estructura electrónica de un catalizador, como puede ser la adición o remoción de electrones de un catalizador metálico, lo que se reflejará en la fuerza de quimisorción.

III.1.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

El objeto principal que persigue los métodos de preparación de catalizadores de metales soportados es distribuir la fase activa de manera eficiente sobre la superficie del soporte, los procesos comúnmente utilizados para preparar catalizadores de importancia industrial involucran los siguientes pasos:

- a) Distribución de *precursor* de la fase activa (sustancia que contiene al metal, puede ser una sal, un ácido o un compuesto organometálico) sobre la superficie del soporte. Existen una amplia diversidad de técnicas para la distribución del precursor. Las técnicas de impregnación, intercambio iónico, precipitación y coprecipitación son algunas de ellas. En este trabajo solo se tratará brevemente la primera, debido a que es la más utilizada.
- b) Secado.
- c) Tratamientos Térmicos (calcínación del catalizador).
- d) Reducción.
- e) Activación de la fase metálica.

III.1.1.1 IMPREGNACIÓN.

El término impregnación se refiere al método de preparación que involucra precursores del metal que no interactúan fuertemente con el soporte. Este tipo de preparación se encuentra en la categoría de interacción débil entre soporte y el precursor. Un ejemplo de tal interacción es la preparación de catalizadores de Pt soportados en sílice mediante impregnación del precursor H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplatinico). El complejo $[PtCl_6]_{-2}$ es una especie con carga negativa, la cual es repelida por la carga negativa de la superficie de la sílice. Cuando uno utiliza este tipo de interacción precursor-soporte, el tamaño y la distribución de los cristalitas del metal tiene una fuerte dependencia de las propiedades físicas del soporte y de los tratamientos térmicos de acondicionamiento (calcinación y reducción). Las etapas que se pueden distinguir en este método son:

a) Limpieza de soporte: Esta etapa consiste en la eliminación de la humedad contenida y de impurezas adsorbidas, lo cual se realiza colocando el soporte en una estufa a una temperatura de entre $90^{\circ}C$ y $120^{\circ}C$.

b) Mojado: Aquí se busca poner en contacto la solución del precursor con el soporte; teniéndose en consideración que la solución ha de penetrar en los poros del soporte gracias a las fuerzas de capilaridad, avance que se ve mermado por la presencia de gases en los poros. En el mojado podemos identificar tres etapas decisivas.

1. La transferencia del precursor en la solución hacia la superficie del soporte .
2. Difusión por capilaridad de la sal metálica en solución a través de los poros del soporte.
3. Deposición del metal sobre la superficie exterior y de poros, lo cual ocurre al paralelo de las etapas descritas anteriormente.

La difusión superficial que se presenta, es acompañada por la adsorción del soluto sobre la superficie de los poros del sólido, caracterizados por ser una adsorción activada. La rapidéz de la difusión se ve afectada de manera importante cuando las dimensiones moleculares del soluto, que es difundido, se vuelven significativas en relación a las dimensiones de los poros del soporte.

Durante el mojado los soportes tienden a fragmentarse a consecuencia de la tensión superficial o por aumentos locales de temperatura, por lo que se recomienda humedecer el soporte con un solvente menos polar que el vapor de agua . El mojado puede llevarse a cabo de dos maneras:

1. Mojado Clásico: Se realiza sumergiendo el soporte en la solución mientras se calienta y se agita, obteniéndose una impregnación del soporte más homogénea, pero con mayor tendencia a la fragmentación. Además muestra una distribución del tamaño de partícula heterogénea con respecto al mojado incipiente.

2. Mojado Incipiente: La cantidad de precursor que es posible depositar en una sola operación, depende de la solubilidad del compuesto del precursor en el disolvente que formará la solución, así como de la porosidad del soporte, en caso de requerir de una cantidad mayor, ha de recurrirse a una serie de impregnaciones que permitan la evaporación del solvente para poder agregar más solución. El método se caracteriza por un mojado progresivo del soporte con la solución hasta formar una pasta que se agita y calienta para lograr la distribución del precursor y la evaporación del disolvente, permitiéndose continuar con la impregnación hasta terminar con el volumen deseado de solución. La ventaja es la reducción de la tendencia a la fragmentación, y la distribución menos homogénea del precursor.

c) Secado: Se lleva a cabo a una temperatura de 80°C a 100°C, es el momento en el que los cationes y aniones del precursor se redistribuyen resultando en la formación de los cristales del precursor en los poros del soporte. Los factores que afectan la redistribución son la velocidad de calentamiento, y la porosidad del soporte, ya que en un soporte que presenta poros unidimensionales, el disolvente tiende a desaparecer en capas concéntricas a partir del exterior de las partículas, causando acumulación de materia en algunos puntos. Cuando la porosidad es variable, los primeros poros en cerrarse serán los mayores, teniéndose en consecuencia acumulación de materia en los más pequeños.

d) Tratamientos térmicos: Tiene como finalidad brindar la estructura final del precursor antes de la activación, lo cual se logra mediante transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como:

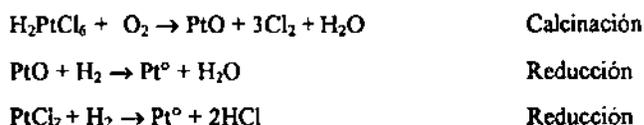
1. Creación de textura, generalmente macroporosa, por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionadas.
2. Modificación de textura por sinterización.
3. Modificación de estructura por sinterización.

4. Reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de éstos que pueden producir volatilidad. Dando lugar a cambios en la textura y estructura.

5. Reacciones de síntesis térmica, con o sin compuestos volátiles, que llevan a modificaciones estructurales y texturales.

Algunas de estas sustancias volátiles son acetatos, citratos, oxalatos, nitratos, cloruros, etc., que provoca la fractura de las partículas, lo que se puede evitar al dar tratamientos en dos etapas, la primera con poco gas reductor u oxidante según sea el caso, y en la segunda etapa con la cantidad recomendada.

Los tratamientos térmicos son calcinaciones, reducciones o ambos; las reducciones empleadas son para obtener las fases activas a estados metálicos, mientras que las calcinaciones presentarán a la fase activa en forma de óxidos, pudiéndose ejemplificar lo anterior así como sus transformaciones de la siguiente manera para el caso del Pt:



e) **Activación:** Permite a la fase metálica ser llevada al estado químico en el que es útil, siendo ejemplo de ello la reducción con H_2 , CO , etc; pasar del óxido del metal a el estado metálico, o bien continuar en forma de óxido al tratarle con helio, siendo también posible una sulfurización si la fase de interés es un sulfuro. Todos estos tratamientos se dan en el sitio donde se va a emplear el catalizador y a temperaturas específicas para cada caso.

III.1.1.2 FUNCIONES DEL SOPORTE EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Dependiendo del método de preparación elegido, el soporte juega un papel distinto, presentándose dos casos:

i) **Impregnación.** El soporte actúa como una superficie física donde la fase activa es depositada. Por otra parte, el soporte puede comportarse como un solvente sólido disolviendo los iones metálicos, mediante enlaces de hidrógeno de la misma manera que ocurre en el agua.

ii) **Intercambio Iónico.** Ajustando el valor del pH del soporte, se puede obtener una superficie con una densidad de carga adecuada para realizar una adsorción electrostática que genere una dispersión atómica de los iones metálicos en la superficie del soporte.

El papel que juega el soporte y el tipo de interacción metal soporte en los métodos de preparación [45] se resume en la **Tabla III.1.**

MÉTODO DE PREPARACIÓN	PAPEL DEL SOPORTE	NATURALEZA DE LA INTERACCIÓN METAL-SOPORTE
Impregnación	Substrato Superficie física Solvente sólido	Fuerzas de Van der Waals Fuerzas de Van der Waals Enlace de hidrógeno
Intercambio iónico	Placa capacitor reactivo	Iones apareados Enlace iónico

Tabla III.1 Función del soporte en los métodos de preparación.

III.1.1.3 PROPIEDADES DEL PRECURSOR.

Seleccionar el precursor apropiado es una variable importante en la preparación de catalizadores altamente dispersos. Generalmente, uno puede usar dos tipos de precursores para metales del grupo VIIIA ó IB.

El primero, es la familia de complejos clorometálicos $[MCl_n]_{x-}$. En este caso, el metal se encuentra en forma de un complejo aniónico en el cual la esfera de coordinación esta compuesta por cuatro ó seis átomos de cloro. Un ejemplo de este tipo de complejo es el anión $[PtCl_6]_{2-}$. Aunque esta especie es ampliamente utilizada en la preparación de catalizadores de Pt, éste no es un precursor apropiado para preparar catalizadores de Pt soportados en sílice por el método de adsorción. Debido a la naturaleza ácida de la sílice, su superficie esta cargada casi siempre negativamente y no puede adsorber un anión como el $[PtCl_6]_{2-}$. Otros ejemplos de complejos de esta familia son los aniones hexacloroiridato $[IrCl_6]_{2-}$ y Tetracloropaladiato $[PdCl_4]_{2-}$.

El segundo grupo, es la familia de complejos amino, $[M(NH_3)_n]_{x+}$. En esta familia, el metal está en forma de catión coordinado por diversas moléculas de amonio. Los principales complejos catiónicos usados son los Ru, Rh y Ir con valencia III, complejos tetraamino de Pd y Pt con valencia II y complejos amino de Ag, Cu y Ni.

Recientemente, se han empleado compuestos de cúmulos metálicos del tipo carbonilo o compuestos tipo acetil acetato como precursores, en la preparación de catalizadores para estudios de laboratorio. El uso de este tipo de precursores se ha incrementado debido a que ofrecen perspectivas interesantes [46, 47].

- i) Catalizadores preparados con este tipo de precursores, generalmente tienen altas dispersiones, los ligandos son fácilmente removidos, evitando de esta manera tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.
- ii) Estos catalizadores no contienen iones haluros, los cuales pueden enmascarar las propiedades catalíticas intrínsecas del metal.
- iii) Las condiciones de descomposición de los cúmulos son relativamente más suaves (temperaturas, presión etc.) lo que permite pensar en la obtención de partículas metálicas con estructura similar a la original del cúmulo. Esta propiedad conduce a la formación de sitios activos con propiedades diferentes a las obtenidas con precursores convencionales.

III.1.1.4 CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

El estudio de los catalizadores bimetálicos ha tenido una importancia relevante en el desarrollo de la catálisis heterogénea. La motivación hacia los sistemas catalíticos bimetálicos es debido a que las propiedades catalíticas de un catalizador monometálico puede ser modificado por adición de un segundo metal, es decir, se puede promover cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalítica para una reacción determinada [3, 4].

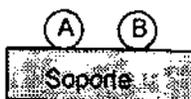
Algunas de las aleaciones que tienen interés desde el punto de vista catalítico son las formadas entre metales de los grupos VIII y IB de la tabla periódica, así como, por metales de los mismos grupos. En el estudio de catalizadores de metales soportados el término "dispersión" se refiere a la fracción de átomos de una partícula metálica existentes en la superficie. El grado de dispersión aumenta cuando el tamaño de la partícula metálica disminuye y es una medida del área específica de la superficie del metal. El gran interés en el desarrollo de catalizadores bimetálicos altamente dispersos, ha impulsado el estudio de nanopartículas bimetálicas. De estos estudios surge el concepto de "cúmulos bimetálicos" (del inglés "bimetallic clusters") [3] para referirse a partículas pequeñas (< 10 nm) compuestas de 2 metales. Estos conceptos se pueden extender hacia cúmulos polimetálicos que involucre más de dos metales y originan nuevos retos en el diseño

de catalizadores, debido a que no se limitan a las combinaciones que en aleaciones volumétricas exhiban una alta solubilidad mutua. Esto es, en cúmulos bimetalicos formados por solo algunos cientos de átomos, se pueden dar una gran variedad de combinaciones metálicas que no se conocen en las aleaciones volumétricas. Sinfelt [3, 4], encontró que partículas pequeñas de Ru-Cu, Os-Cu y Pt-Ir forman cúmulos-bimetalicos, originando una controversia debido a que los diagramas de fases para estos sistemas indican inmiscibilidad para formar una aleación másica. Estos resultados cuestionan la aplicabilidad de los diagramas de fase de sólidos para los cúmulos bimetalicos. Varias son las hipótesis propuestas para explicar la miscibilidad de estos cúmulos [48]. De cualquier manera, el estudio de las microestructuras de las partículas multimetalicas pequeñas es un campo de gran interés para varias disciplinas científicas.

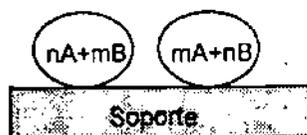
III.1.1.5 FORMACIÓN DE PARTÍCULAS BIMETALICAS

La formación de las partículas bimetalicas se relaciona con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nanopartículas. Dependiendo de las condiciones experimentales como, temperatura, atmósfera (reductora, oxidante), soporte y sobre todo de los metales A y B involucrados, se pueden formar los siguientes tipos de partícula:

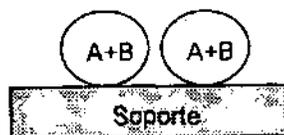
- 1) **Partículas compuestas por átomos de un mismo metal:** No se observa la formación de partículas bimetalicas, sino que cada partícula se comporta de modo individual, lo que hace esperar que el catalizador mostrará un comportamiento catalítico aditivo, respecto a los metales constituyentes en forma individual.



2) Partículas bimetalicas.

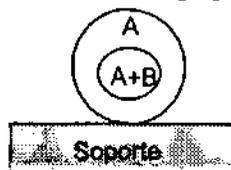
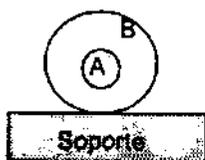


a) Partículas bimetalicas de composición heterogénea.



b) Partículas bimetalicas de composición homogénea.

3) Partículas heteroatómicas compuestas por los dos metales con segregación de fase.



En el primer caso, los metales se comportan como partículas individuales, es decir, no forman las partículas bimetalicas, por lo cual, se espera que el catalizador muestre un comportamiento catalítico aditivo, que corresponda a la suma de las propiedades de los metales en su forma individual.

El segundo y tercer caso, se pueden presentar dependiendo de la interacción entre los metales, de los tratamientos de calcinación y reducción principalmente. Son muy pocos los sistemas bimetalicos que cuentan con información experimental sobre la estructura de las partículas bimetalicas, algunos ejemplos de esto se muestran a continuación. En sistemas que forman partículas con una sola fase, se encuentran los sistemas Pd-Au [49], Pt-Fe [50], Fe-Pd [51] que son sistemas donde los diagramas de fase predicen miscibilidad completa. En sistemas donde los diagramas de fase no predicen miscibilidad, o bien, sólo en un estrecho rango de composición, se encuentran los sistemas Ru-Cu y Os-Cu soportados en SiO_2 [3, 4], que forma partículas bifásicas donde las capas de Cu envuelven al Ru ó al Os los cuales se encuentran en el centro de la partícula. Resultados similares fueron reportadas para el sistema Pt-Sn [52], observándose dos tipos de estructura la cual depende del tratamiento térmico al cual fueron sometidas las partículas. Si estas son tratadas en una atmósfera oxidante se observa SnO_2 cubriendo al Pt que se encuentra en el corazón de las partículas, en cambio si la atmósfera es reductora se observan partículas formadas por las fases PtSn, Pt_2Sn y PtSn_4 .

III.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

III.2.1 MÉTODO QUÍMICO

III.2.1.1 QUIMISORCIÓN DE HIDROGENO.

La catálisis heterogénea se encuentra estrechamente relacionada con los procesos de adsorción, ya que el primer paso de un proceso catalítico heterogéneo, es la adsorción de por lo menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador.

Adsorción física: Este tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación, las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie del sólido son generalmente débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del orden de la magnitud del calor de condensación, esto es de 10 a 20 kJ/mol. El equilibrio entre la superficie sólida y la molécula de gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son pequeños.

La adsorción física no puede explicar la actividad catalítica de los sólidos para reacciones entre moléculas relativamente estables, pues no hay posibilidades de grandes disminuciones en la energía de activación.

El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta y por lo general la adsorción física es mínima, por encima de la temperatura crítica del gas o componentes adsorbidos. Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de propiedades texturales de los catalizadores sólidos. De esta forma las propiedades de área superficial y distribución de tamaño de poros pueden evaluarse con base en mediciones de adsorción física.

Adsorción química: Es causada por la tendencia de los átomos superficiales para complementar sus requerimientos de valencia. Aquí se forman nuevos enlaces entre las moléculas del gas y los centros activos del catalizador, por lo que se le podría ver como una reacción química, idea que es apoyada por sus energías de enlace que se encuentran entre 80 y 120 kJ/mol.

El proceso de adsorción puede ser lento y depende de la temperatura, lo cual indica la presencia de una energía de activación de adsorción.

La adsorción disociativa del hidrógeno en las superficies de los metales del grupo VIIIA es bien conocida, y es una de las bases del empleo de la quimisorción de hidrógeno como técnica de caracterización. En la **Tabla III.2** se presentan las ventajas y desventajas:

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. La quimisorción es relativamente simple. 2. La adsorción física en el metal o soporte es despreciable. 3. La adsorción prácticamente no ocurre en el soporte. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Posibilidad de disolución o formación de hidruros. 2. Sensibilidad del H₂ a impurezas en la superficie. 3. Resultados no confiables, por ejemplo cuando el TiO₂ es soporte de metales reducidos alrededor de los 500°C.

Tablas III.2. Ventajas y desventajas de la quimisorción de hidrógeno.

La actividad de los catalizadores heterogéneos depende esencialmente de las propiedades de la superficie de la fase activa. En los catalizadores industriales, por razones económicas se intenta disminuir en la medida de lo posible la cantidad del componente activo, sin que por ello se afecte la actividad global del catalizador. Es decir, se pretende incrementar la relación superficie/volumen de la fase activa. A esta relación se le conoce como “**dispersión**”.

En la preparación de catalizadores, la dispersión es un parámetro de gran utilidad en el control de calidad de catalizadores soportados. Sin embargo, es en el área científica donde se tiene mayor importancia, principalmente en el estudio de los mecanismos de reacción. Para una interpretación apropiada de la cinética de reacciones catalizadas, se requiere del conocimiento exacto del número de átomos activos expuestos en la superficie.

La técnica más utilizada para determinar la dispersión es la quimisorción de gases como: H₂, CO, O₂, N₂, NO, o H₂O. Una modalidad de la quimisorción de gases es la quimisorción selectiva, con la cual se puede determinar la composición química de la superficie en catalizadores binetálicos [53].

En la práctica la dispersión “D” de la fracción activa de un catalizador se puede definir mediante la relación:

$$D = \frac{N_s}{N_{tot}} \quad (III.1)$$

En donde

N_s = Número de átomos activos expuestos en la superficie.

N_{tot} = Número total de átomos de la fase activa presentes en el catalizador.

La dispersión expresada de esta manera es una de las medidas físicas más significativas, ya que se puede obtener sin un conocimiento específico del recubrimiento superficial o del mecanismo de adsorción; además tiene un carácter universal, pues permite comparar la dispersión de diferentes metales, independientemente de su peso atómico, densidad o estructura cristalina. Una de las suposiciones básicas en la determinación de la dispersión es, que la estequiometría de la quimisorción no depende del tamaño de partícula del metal o de la naturaleza del soporte.

La obtención de N_s es experimental y se determina mediante un sistema volumétrico o gravimétrico [54], ya que se ha de obtener el número de moles de gas que quimisorbe la superficie de la fase activa, además de la estequiometría de adsorción, y con los datos obtenidos se crea una isoterma, la cual será del tipo Langmuir que permitirá obtener el grado de recubrimiento de la superficie metálica y los moles de gas empleados para lograr una monocapa de átomos del gas quimisorbido.

El área superficial de la fase activa se puede determinar conociendo el número de moles quimisorbidos para formar la monocapa, la estequiometría y el número de átomos superficiales por unidad de área.

$$A = \frac{n_{ads}}{n_s} x \quad (III.2)$$

En donde:

A = Área específica de la fase activa.

n_{ads} = Número de moles de gas adsorbidos que forman la monocapa.

n_s = Concentración de átomos en la superficie de la fase activa por m^2 .

x = Estequiometría de la adsorción.

Se tiene a n_s como función de las propiedades cristalográficas de la fase activa, y se calcula a partir de los parámetros de la red cristalina del metal, suponiendo que los planos (100), (110) y (111) tienen una probabilidad de exposición igual. En el caso de metales soportados, esta consideración es aproximada, pues n_s es una función de la estructura superficial; sin embargo, esta suposición se usa ampliamente como hipótesis de trabajo. Una lista de estos valores para metales con interés desde el punto de vista catalítico, es mostrado en la **Tabla III.3** [55].

Metal	Concentración de átomos superficiales/m ² (10E ¹⁹)	Metal	Concentración de átomos superficiales/m ² (10E ¹⁹)
Cobalto	1.51	Paladio	1.27
Cromo	1.63	Plata	1.15
Cobre	1.47	Platino	1.12
Hierro	1.63	Renio	1.54
Hafnio	1.16	Rodio	1.33
Iridio	1.30	Rutenio	1.63
Molibdeno	1.37	Talio	1.25
Níquel	1.54	Vanadio	1.47
Oro	1.15	Wolframio	1.35
Osmio	1.59	Circonio	1.14

Tabla III.3 Valores de n_s para algunos metales de interés catalítico.

La razón Volumen/Superficie (V/S) nos da una magnitud que es proporcional al tamaño de características de las partículas catalíticas. Si asumimos que todas las partículas soportadas son esféricas con diámetro d , uno puede obtener la siguiente relación.

$$\frac{S}{V} = \frac{6}{d} \quad (\text{III.3})$$

si $d = \Phi$ = al diámetro medio de partícula, entonces:

$$\Phi = 6 \frac{V}{A} \quad (\text{III.4})$$

Donde V es el volumen de la fase activa, el cual se determina con la densidad (ρ) y la masa (m) del metal "A" es el área superficial de la fase activa y se determina con la ecuación (III.2). De esta manera sustituyendo (III.2) en (III.4), ϕ se expresa de la siguiente manera:

$$\phi = 6 \frac{m n_s}{\rho n_{ads} x} = \quad (III.5)$$

Combinando las ecuaciones (III.1), (III.2) y (III.4) se puede obtener una relación entre la dispersión "D" y el tamaño medio de partícula " ϕ ",

$$\phi = 6 \frac{M' n_s}{D \rho N_A} \quad (III.6)$$

Siendo M' el peso molecular de la fase activa del catalizador y N_A el número de Avogadro. Si de la ecuación anterior definimos K como:

$$K = 6 \frac{M' n_s}{\rho N_A} \quad (III.7)$$

La ecuación (III.6) se puede representar como:

$$\phi = \frac{K}{D} \quad (III.8)$$

Los catalizadores de metales soportados (grupo VIIIA) , por lo general muestran isoterma de adsorción tipo Langmuir, por lo que la determinación de la monocapa de adsorción proporciona directamente el número de átomos superficiales de metal empleando la estequiometría

de la quimisorción. Además es posible obtener una información cuantitativa de las dimensiones de las partículas metálicas en la superficie del soporte.

Otros métodos que pueden ser empleados para complementar y/o confirmar los datos anteriores son, la microscopía electrónica de transmisión y de alta resolución, así como la difracción de rayos-X.

III.2.2 MÉTODOS FÍSICOS.

III.2.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Uno de los mayores avances en los métodos instrumentales del que disponen los científicos en el estudio de la ciencia de materiales ha sido el desarrollo de la técnica de microscopía electrónica; no sólo por los niveles de resolución alcanzados, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un moderno microscopio electrónico de transmisión (TEM) como son: la espectroscopía de rayos-X, microanálisis, difracción electrónica y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS). La técnica de TEM tiene una amplia aplicación en el estudio de polímeros, cerámica, metalurgia, biología, medicina y catálisis entre otros.

El diseño de un microscopio electrónico y sus componentes es similar al de un microscopio óptico compuesto: ambos están formados por lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. La diferencia radica en el sistema de iluminación, el primero usa electrones y el segundo luz visible, por lo cual las lentes en el microscopio electrónico son bobinas mientras que en el microscopio óptico son vidrios.

Actualmente un microscopio electrónico de transmisión moderno trabaja con voltajes de aceleración de 100-400kV. La iluminación es proporcionada por un cañón de electrones que consiste en un cátodo de emisión termoiónica de W (ó LaB₆) ó por un cañón de emisión de campo con el que se obtiene un haz con alta coherencia. Una vez emitido el haz de electrones, pasa através de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras), no sin antes por la muestra de interés que se coloca entre las lentes condensadoras y objetiva como se muestra en la Figura III.1.

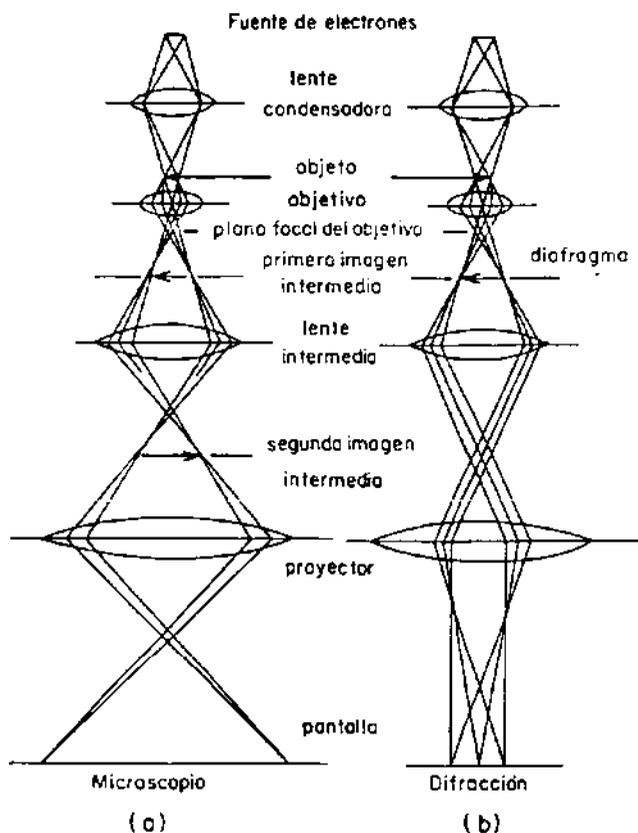


Figura III.1. Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión:
 a) imagen y b) difracción.

La interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra genera una variedad de radiaciones, las cuales proporcionan información de la naturaleza del sólido. En la **Figura III.2.** se ilustra los tipos de fenómenos que se presentan: observamos electrones retrodispersados y secundarios, los cuales interactúan en la superficie de la muestra, llevando información topográfica sobre ésta (Microscopía Electrónica de Barrido. SEM), los electrones absorbidos que proporcionan información sobre la conductividad de la muestra.

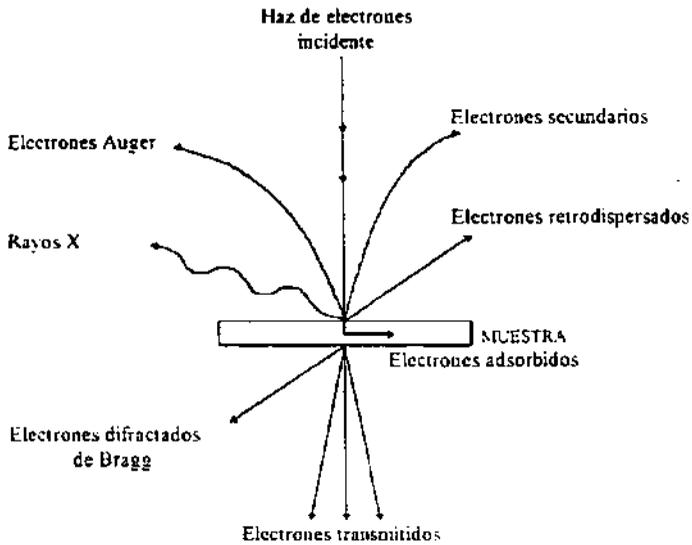


Figura III.2. Posibles señales generadas por la interacción de un haz de electrones con la muestra

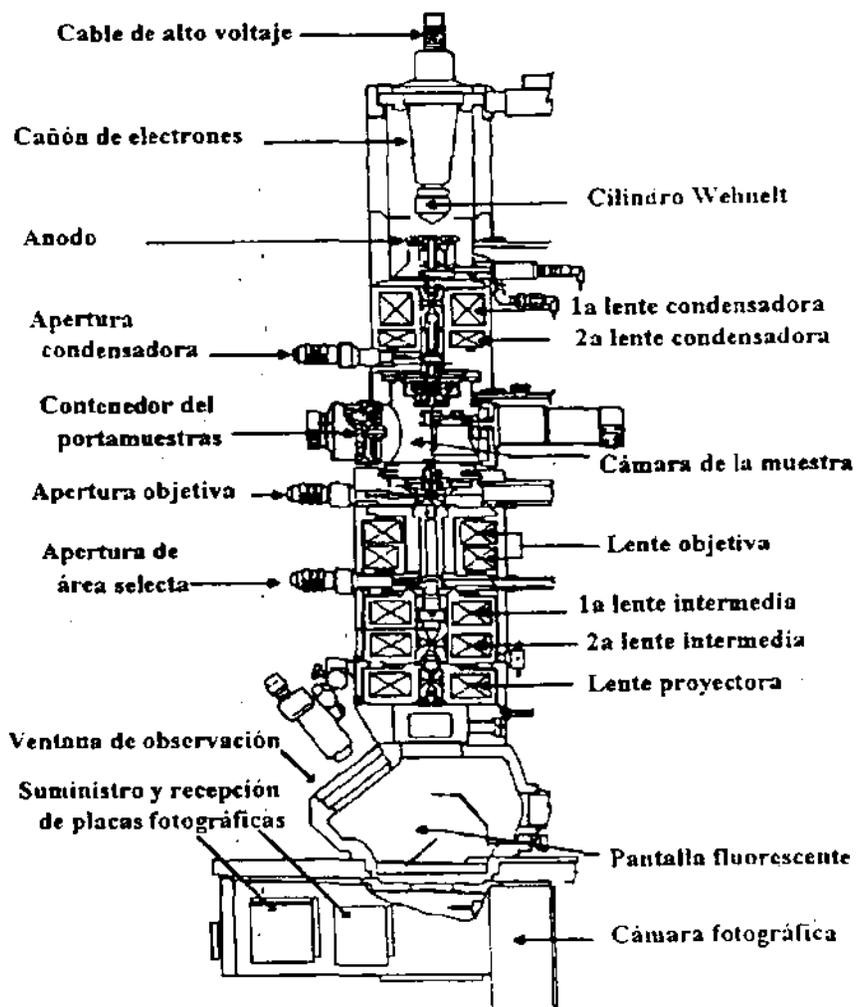
Los electrones Auger y los rayos X característicos transmiten información acerca de la composición química del sólido en estudio. Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos y/o difractados, éstos son los que usan la lente objetiva para formar la imagen o el patrón de difracción de la muestra (Microscopía Electrónica de Transmisión).

El microscopio electrónico se compone de lentes proyectoras que amplifican la imagen; en la actualidad es común encontrar microscopios electrónicos con dos lentes condensadoras y de tres a cinco lentes proyectoras. La imagen se proyecta sobre una pantalla fluorescente y es vista a través de una ventana de vidrio.

Debajo de la pantalla se localiza una cámara fotográfica, la cual se encuentra a un vacío aproximado de 10^{-6} torr, al igual que el resto de la columna del microscopio. Esto permite una libre trayectoria a los electrones y evita la presencia de oxígeno con lo cual se incrementa el tiempo de vida del filamento.

De esta forma la TEM consta además de los sistemas ópticos y de vacío, de un complejo sistema electrónico, con el que se controla el cañón de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de vacío. En la **Figura III.3** se muestra el esquema del microscopio

Figura III.3. Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100CX), mostrando sus diferentes componentes.



El desarrollo de la microscopía electrónica a partir del invento de Ernest Ruska en la década de los treinta, permitió alcanzar el nivel de resolución especial que demandaban los científicos y además, fundó un campo de investigación que a pesar de ser relativamente joven, ha alcanzado un lugar importante en la ciencia contemporánea.

Se observa que del haz de electrones que incide sobre la muestra, algunos electrones se transmiten a través de ella, algunos de éstos son difractados y toman la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a ciertos ángulo con respecto al haz transmitido. En cambio, otros son retrodispersados, o bien, generan electrones secundarios o electrones Auger. Con esta gama de "señales electrónicas" se han desarrollado un basto número de técnicas de análisis que, aunadas a la microscopia electrónica nos dan una información particular de la muestra a estudiar [55]. Con el uso de espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS) es posible obtener información cualitativa y cuantitativa para elementos con $Z > 5$. En microscopios electrónicos equipados con un cañón de emisión de campo (FEG) con el cual se genera un haz electrónico de alta coherencia, es posible realizar un análisis elemental cuantitativo a partículas pequeñas hasta de 0.3 nm de diámetro.

Por otra parte, en relación a las imágenes éstas se producen con los electrones transmitidos y/o difractados. En TEM convencional, el modo normal de operación es el de campo claro, en este modo, la imagen se forma solo con el haz de electrones transmitidos. Cuando se hace imágenes con solo una de las reflexiones de Bragg, y se bloquean con la apertura objetiva, el haz transmitido y el resto de las reflexiones, se obtiene la imagen en el modo conocido como campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la reflexión de Bragg seleccionada, por lo cual, esta técnica nos da información de la orientación cristalina de las distintas zonas de la muestra [56, 57].

Otro modo de operación del TEM, es el modo de difracción, para obtenerlo, la lente intermedia se enfoca sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación del patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras. Este modo de operación, nos proporciona información sobre la estructura de la muestra, así como, la identificación de fases químicas.

En el estudio de catalizadores de metales soportados, la microscopía electrónica de transmisión tiene una gran aplicación para determinar el perfil y tamaño de las partículas metálicas.

Sin embargo, hay un número de factores que pueden dificultar y deformar los resultados obtenidos con TEM. Independientemente de las aberraciones inherentes a las lentes del microscopio estos factores, en el caso de catalizadores soportados, proceden generalmente de las características del sistema metal/soporte como: microcristalinidad, porosidad, heterogeneidad superficial y apilamientos de fase activa, dificultando la posibilidad de enfoque y en consecuencia originando errores sobre el tamaño de las partículas. Por otra parte, cuando los sustratos son fuertemente difractantes como alúmina o titania, la estructura cristalina y su orientación relativa a la fase metálica, puede actuar sobre el contraste de las partículas provocando incluso su aparente extinción, especialmente para tamaños interiores a 2nm, que son precisamente los de mayor interés en catálisis, o bien, presentar como partículas zonas que únicamente son productos de la topología del soporte. Finalmente cuando se trabajan con materiales que son malos conductores térmicos o eléctricos como Al_2O_3 , SiO_2 , sepiolitas, bentonitas etc. y a pesar de que la mayoría de los microscopios modernos están equipados con cámaras anticontaminantes refrigeradas con nitrógeno líquido, se debe tener en cuenta la influencia del haz de electrones que calienta la muestra diferencialmente, induciendo carencia de contraste local e incluso alteraciones o modificaciones químicas en las partículas pequeñas.

Todos los factores anteriormente citados se deben de considerar para una buena interpretación de las imágenes obtenidas por TEM, principalmente cuando se trabaja por el método convencional de campo claro. De cualquier manera, con el desarrollo de métodos más sofisticados como el de campo oscuro, campo oscuro de haz débil y sobre todo, transmisión por barrido (STEM), así como, de los métodos de preparación de muestra (método directo, de replica y corte de ultramicrotomía) pueden reducirse a un mínimo errores en la caracterización de catalizadores de metales soportados.

El Microscopio Electrónico de Transmisión Convencional utilizado es el JEOL 100CX, en el cual se utilizaron las siguientes técnicas.

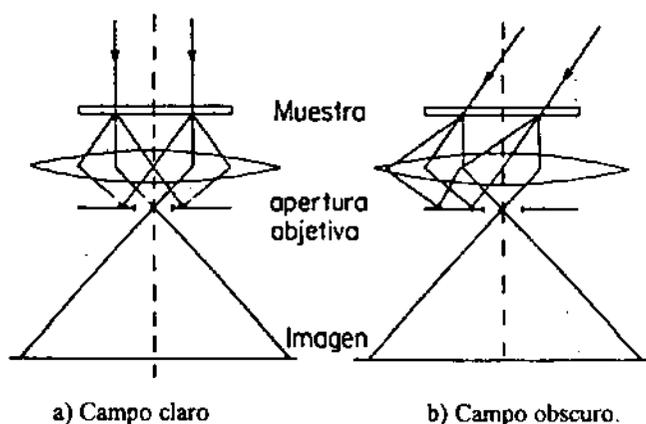
- a).- **Campo Claro.**
- b).- **Campo Oscuro.**
- c).- **Difracción Electrónica.**

III.2.2.1.1 TÉCNICA DE CAMPO CLARO.

Después de la interacción de haz con la muestra, ciertos electrones son dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra, esta dispersión toma la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a cierto ángulo con respecto al haz transmitido. La imagen se produce cuando los haces transmitidos y / o difractados son amplificadas por la lente proyectora e intermedia. Para producir un mayor contraste en la imagen se inserta una apertura objetiva, la cual se centra sobre el haz transmitido obstruyendo el paso de las reflexiones de Bragg. A esto se le denomina campo claro **Figura III 4 a).**

III.2.2.1.2 TÉCNICA DE CAMPO OSCURO.

Cuando se hace imagen con un haz difractado que consiste en colocar el haz difractado en el eje óptico y colocar la apertura objetiva sobre este haz, estamos trabajando en campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la reflexión de Bragg seleccionada, por lo que esta técnica nos da información de la orientación cristalina de la muestra y de la estructura interna de la misma, **Figura III 4 b).**



Figuras III.4 Formación de una imagen en un microscopio de transmisión

III.2.2.1.3 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA.

En el modo de difracción, la lente intermedia es enfocada sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación de patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras. La información que proporciona el modo de difracción es la siguiente:

- a).- Estructura Cristalina de la Muestra.
- b).- Información sobre defectos: En el patrón de difracción se refleja generalmente la presencia de defectos en la estructura espacial de algunas muestras, esto es importante en la metalurgia y catálisis.
- c).- Composición Química. La difracción de electrones proporciona información acerca de la composición química de la muestra.

III.2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

Una de las técnicas que producen la información más profunda acerca de las partículas pequeñas es la HREM [57, 58]. La base de la técnica es que bajo las condiciones adecuadas (libre de aberraciones), la imagen representa una proyección del potencial cristalino de la muestra. Sin embargo, la existencia de aberraciones (cromática y esférica) inherentes a las lentes del microscopio, afectan la resolución del mismo y en consecuencia, que la imagen sea proporcional al potencial cristalino de la muestra. En este modo de trabajo las imágenes se forman utilizando tanto el haz transmitido como los haces difractados. Una excelente discusión de los principios de HREM puede encontrarse en [58].

En la microscopía electrónica existen dos mecanismos importantes que producen el contraste en la imagen, uno de ellos es el contraste por difracción y el otro es el contraste de fase. En HREM el mecanismo dominante es el contraste de fase para detallar objetos $\leq 10 \text{ \AA}$ que se utilizan en estudios de resolución de red, de resolución atómica y de materiales amorfos.

Este mecanismo se explica cuando "algunos de los electrones que dejan la muestra son recombinados para formar la imagen, de esta manera la diferencia de fase presente al salir de la superficie de la muestra es convertida en diferencias de intensidades en la imagen" [59].

Para profundizar en el tema se recomienda revisar las referencias [59, 60].

La resolución (R) del microscopio electrónico la podemos expresar como función de la longitud de onda de los electrones (λ) y aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (Cs).

$$R = 0.66 (Cs)^{1/4} (\lambda)^{3/4} \quad (III.9)$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración de electrones en el intervalo de 600-1000kV, es necesario utilizar una lente objetiva con Cs = 3mm para alcanzar una resolución entre dos puntos de 2 Å. Es decir, conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando se aproxima a 1MeV. Además, el efecto de aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varia como kV⁻¹). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es que causa daños a las muestras.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio de ultra alta resolución JOEL 2010 con una resolución de 2.3 Å.

Debido a que el límite de resolución punto a punto de los microscopios actuales es hasta 0.1 nm, en muestras, la HREM es sinónimo de "imágenes de red", por lo que, se convierte en un método que nos permite estudiar al catalizador a una escala atómica. Recientemente, varios trabajos se enfocan a correlacionar la actividad del catalizador con las observaciones sobre ciertas imágenes de red.

En imágenes de alta resolución, los efectos de aberraciones y desenfoque de las lentes objetivas deben ser tomadas en cuenta para dar una interpretación correcta de la estructura mostrada en las imágenes. Estas consideraciones muestran que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección. La interpretación debe hacerse mediante el uso de simuladores de imágenes por computadoras para lograr una optimización adecuada de las condiciones experimentales de las imagen. Para efectuar tal procedimiento se requiere el conocimiento de parámetros intrínsecos de la muestra y de las condiciones del microscopio.

Algunas de las condiciones a cumplir para que la imagen obtenida experimentalmente sea una representación del potencial cristalino, son las siguientes:

- 1.- El haz debe estar alineado a lo largo de un eje óptico.
- 2.- El astigmatismo tiene que ser corregido totalmente.
- 3.- La muestra debe ser lo suficientemente delgada.
- 4.- El desenfoque de la lente objetiva debe ser el adecuado para obtener la transferencia óptima del contraste.

Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y de voltaje utilizado. En particular para el microscopio JEOL-4000EX, el desenfoque óptimo está alrededor de -400 \AA .

III.2.2.2.1 DIGITALIZACIÓN DE IMÁGENES.

Una herramienta que cada vez adquiere mayor importancia en el estudio de microestructuras de materiales es el procesamiento digital de imágenes, dicho proceso se realiza generalmente en tres pasos:

- a).- Digitalización de la imagen.
- b).- Procesamiento de la imagen digitalizada.
- c).- Despliegue de la imagen.

En el proceso de digitalización de imágenes de alta resolución se utilizó una cámara CCD, al capturar esta imagen se codifican como una matriz de intensidades de $n \times m$. Una vez digitalizada la imagen se utilizó el software adecuado para procesarla y obtener las medidas de las distancias interplanares o parámetros de red. Otro pasos que suelen realizarse en esta etapa de procesamiento de imágenes son:

- 1).- Obtener la Transformación Rápida de Fourier (FFT) de la imagen. Este paso es importante pues nos permite indicar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información de la estructura cristalina de la muestra.
- 2).- Aplicar a la FFT diferentes " máscaras " para filtrar algunas frecuencias especiales o aplicar algún algoritmo para filtrar el ruido.
- 3).- Obtener una segunda FFT (inversa) para obtener la imagen procesada. Adicionalmente se pueden sumar o restar diferentes tipos de imágenes.

III.2.2.3 DIFRACCIÓN CRISTALOGRÁFICA DE RAYOS X (XRD).

La difracción de rayos X puede ser usada para obtener información acerca de la estructura y composición de materiales cristalinos. Pueden ser identificados compuestos comunes, usando patrones de referencia ya tabulados. Sin embargo, esta técnica sólo es útil para partículas con tamaño promedio superior a 50Å.

Los rayos X son ondas electromagnéticas e inicialmente fueron utilizados extensamente en la medicina. No fue hasta 1912 que Von Laue sugirió que un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, se dispersará en ciertas direcciones, de acuerdo con la ley de Bragg. De esta manera interferirán constructivamente mientras que en otras lo harán destructivamente siguiendo la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.10})$$

El diseño de un difractómetro de rayos X se basa en el análisis de la ley de Bragg. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal a un ángulo determinado y se coloca un detector de modo que registre los rayos dispersados. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X utilizados, se puede conocer el espaciamiento entre los planos cristalinos.

Por lo tanto, este aparato es de gran utilidad en la caracterización estructural de los cristales. Por lo tanto, su análisis nos permitirá conocer las propiedades cristalográficas de éstos.

El difractómetro de rayos X utilizado en la caracterización es el modelo Siemens D500 que se localiza en el Instituto de Física de la UNAM. Este difractómetro se muestra en la Figura III.5. Para hacer un análisis de los rayos X es necesario hacer un polvo fino de la muestra, los pequeños granos forman un conglomerado de cristales cuyo número a efecto práctico es infinito de manera que es posible encontrar cualquiera de los planos cristalinos orientados en todas las infinitas posibles direcciones.

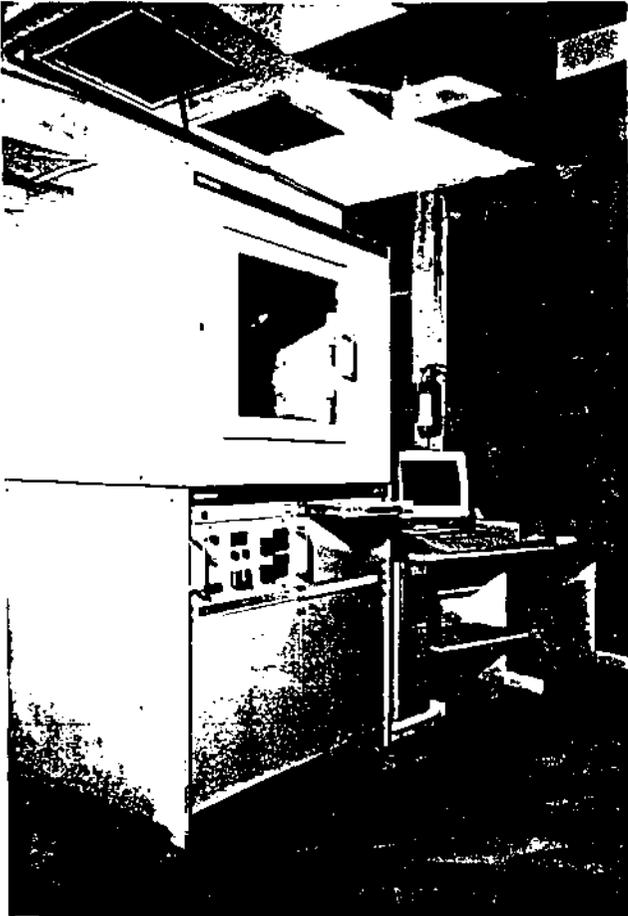


Figura III.5. Equipo de difracción de rayos-X

El campo eléctrico de la radiación electromagnética de los rayos X fuerza a los electrones de los átomos a oscilar con igual frecuencia que la de la onda incidente, ocasionando que los átomos en el sólido irradian en todas direcciones, algunas ondas interferirán destructivamente y otras interferirán constructivamente. Como la radiación electromagnética dispersada tiene la misma longitud de onda que la incidente, la energía de los fotones de rayos X es la misma. En este tipo de interacción la fracción dispersada de la energía total de la onda es pequeña como para que la mayor parte de la energía incidente atraviese el cristal analizado, obteniendo un patrón de difracción del cristal, brindándonos información de la estructura cristalina de todo el volumen del sólido.

En los experimentos de difracción de los rayos X, la variación de la longitud de onda está condicionada por el proceso de su obtención, pudiéndose obtener espectros continuos (radiación blanca) o radiación monocromática.

La radiación blanca posee longitudes de onda que varían de forma continua y se producen mediante el siguiente proceso un haz de electrones, que son emitidos por un filamento caliente y acelerados por una diferencia de potencial, choca con un electrodo metálico. La interacción coulumbiana de estos electrones con los núcleos de los átomos hace que los electrones se desaceleren y la energía perdida se emita en forma de radiación electromagnética. Los rayos X de la radiación blanca son llamados frecuentemente "Bremsstrahlen" que se significa en alemán radiación de desaceleración.

El valor del voltaje de aceleración de los electrones V , hacia el ánodo determinará la energía máxima de los fotones de los rayos X emitidos y por lo tanto la menor longitud de onda. Para los fotones más energéticos toda la energía del electrón se emiten forma de radiación electromagnética y se tendrá:

$$eV = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{III.11})$$

Que al sustituir la constante de Plank, la velocidad de la luz y la carga del electrón se tiene:

$$\lambda = \frac{1.24 \times 10^3}{V} \quad (\text{III.12})$$

Donde la longitud de onda de corte, λ_m , se obtendrá en nanómetros al sustituir V en volts.

Si el voltaje de aceleración es lo suficientemente elevado como para que los electrones cedan una fracción apreciable de su energía a electrones de los átomos en el ánodo, estos últimos se excitarán a niveles superiores de energía. Eventualmente, el sistema regresa a su estado de equilibrio y los átomos emitirán fotones cuyas energías están dadas por las diferencias energéticas de los niveles de los átomos.

De aquí se deduce que la radiación emitida está caracterizada del elemento del cual está hecho el ánodo. Las longitudes de onda características utilizadas en las técnicas de difracción de rayos X son llamadas $K \alpha$ y $K \beta$ y corresponden a fotones emitidos por transiciones de electrones desde el estado K al L y M, respectivamente. Como ambas longitudes de onda se emiten simultáneamente en la práctica se utilizan filtros para hacer el haz verdaderamente monocromático.

En el difractómetro. La radiación del tubo de los rayos X es colimado por una serie de rendijas y dirigido a la muestra. La radiación dispersada es también colimada y pasa después a un detector que se mueve alrededor de la muestra que está también rota por medio de un goniómetro que puede rotar tanto verticalmente como en forma horizontal.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la técnica experimental utilizada en la preparación de los catalizadores soportados y el catalizador "modelo", asimismo, se exponen brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización de estos sistemas.

IV.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

IV.1.1 CATALIZADOR MODELO.

Se inicio la parte experimental del proyecto con la preparación de un catalizador "modelo"[61]. Utilizando la técnica de evaporación de los metales al vacío (10^{-6} torr), sobre una película de sílice (SiO_2) amorfa de aproximadamente 200Å de espesor, la cual a su vez está depositada sobre una rejilla de oro. Se evaporaron sucesivamente sobre ésta el Pt y en seguida el Ir con una concentración de 50% en peso para ambos metales.

Posteriormente se redujo en un flujo de hidrógeno (1 ml/seg) a 450°C por espacio de 3 horas en un horno tipo tubo para formar las partículas. Una vez que las partículas son formadas la muestra fue llevada a el microscopio en un desecador de policarbonato.

La muestra fue observada por microscopía electrónica de alta resolución (HREM) en un JEOL 2010 con un limite de resolución de 2.3Å.

IV.1.2 CATALIZADORES PREPARADOS POR TÉCNICAS CONVENCIONALES.

Los catalizadores de tipo comercial (preparados por métodos convencionales) son generalmente sólidos en los que se deposita uno o varios elementos sobre un soporte. Las características de los soportes utilizados se presentan en la siguiente **Tabla IV.1**:

SOPORTE	AREA SUPERFICIAL (m^2/gr)
SiO_2 (Aerosil)	200
Al_2O_3 (γ Alúmina)	170
TiO_2 (Anatasa)	100

Tabla IV.1. Tipos de soportes utilizados en el trabajo experimental.

La técnica de preparación de un catalizador es importante pues de ella dependen factores como actividad, dispersión y tamaño de partículas. La preparación de los catalizadores se realizó utilizando como precursores el ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6) y ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6) disueltos en un medio acuoso ácido. El método de preparación utilizado fue el de impregnación clásica (coimpregnación), el cual consiste en humedecer el soporte con una cantidad adecuada de disolución y evaporar posteriormente el solvente residual. En la **Tabla IV.2** se presentan los catalizadores preparados por métodos convencionales, así como las diferentes proporciones de metal. La técnica de la preparación se describe a continuación.

SERIE	SOPORTE	% DE CATALIZADOR	CARGA METÁLICA	MEDIO
1	Al_2O_3	Pt Pt-Ir (80-20) Pt-Ir (50-50) Pt-Ir (20-80) Ir Pt	1%	Sol.-ácida
2	TiO_2	Pt-Ir (80-20) Pt-Ir (50-50) Pt-Ir (20-80) Ir Pt	1%	Sol.-ácida
3	SiO_2	Pt-Ir (80-20) Pt-Ir (50-50) Pt-Ir (20-80) Ir Pt	1%	Sol.-ácida
4	SiO_2	Pt-Ir (80-20) Pt-Ir (40-60) Pt-Ir (50-50) Pt-Ir (60-40) Pt-Ir (20-80) Ir	4%	Sol.-ácida

Tabla IV.2. Características de las series de catalizadores comerciales preparados por técnicas convencionales

Método de Preparación:

1).-**Impregnación.** La impregnación de esta serie de catalizadores se realizó utilizando las cantidades adecuadas de las soluciones ácidas e impregnándolas simultáneamente en el soporte.

2).-**Secado.** Los catalizadores se secaron con agitación constante a una temperatura de 100°C por 12 hrs.

3).-**Calcinación.** El objetivo de este tratamiento térmico es el descomponer la sal impregnada para formar el óxido metálico correspondiente. Los catalizadores fueron calcinados en una atmósfera de O₂ con un flujo de 1 ml/seg, a una temperatura de 400°C por espacio de dos horas.

4).-**Reducción.** El óxido obtenido de la etapa anterior es reducido en una atmósfera de H₂ con un flujo de 1 ml/seg a una temperatura de 500°C por espacio de dos horas, para obtener las partículas metálicas sobre el soporte.

El objeto de preparar los **catalizadores al 4 %** en carga metálica en SiO₂ es con la finalidad de obtener mejores resultados al caracterizarlos por **Difracción de rayos X**.

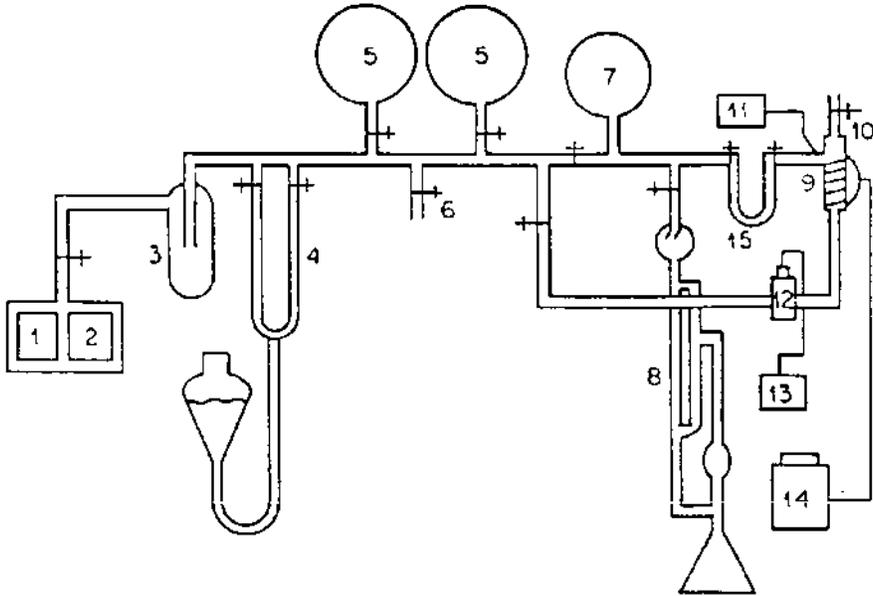
IV.2 TÉCNICAS QUÍMICAS Y FÍSICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Con las técnicas químicas se trata de relacionar la estructura del catalizador con la actividad catalítica, selectividad y estabilidad que presente. El uso de las técnicas físicas proporciona información acerca de los tipos de fases químicas, estructura cristalinas, morfología y tamaño de partícula que presenta el sistema.

IV.2.1 TECNICA DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

La determinación de la dispersión metálica se realizó mediante quimisorción de H₂, utilizando un sistema volumétrico de adsorción, el cual se muestra en la **figura IV.1**. La técnica consiste en medir el volumen de hidrógeno adsorbido por el catalizador.

Figura IV.1. Equipo de Quimisorción.



- 1) Bomba de vacío mecánica
- 2) Bomba de vacío de difusión de aceite
- 3) Trampa de nitrógeno líquido
- 4) Manómetro de mercurio en "U"
- 5) Matraces para almacenamiento de H_2
- 6) Entrada de gas
- 7) Matraz de reserva
- 8) Medidor de presión tipo McLeod

- 9) Celda de adsorción
- 10) Elemento calefactor
- 11) Termopar tipo K (cromel-alumel)
- 12) Medidor de presión diferencial. Validyne DP 15-32
- 13) Lector digital de presión. Validyne CD 23
- 14) Controlador de temperatura
- 15) Volumen calibrado

IV.2.1.1 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA VOLUMÉTRICO.

Se determina el volumen calibrado (V_c), el volumen muerto (V_m), y la sección de respuesta lineal del transductor.

El volumen calibrado, es el volumen de gas inyectado a la celda de adsorción. Para calibrarlo, se llena con mercurio el tubo de que ha de contener al gas a inyectar. Conociendo la masa de mercurio que se requiere para ocupar todo el volumen del tubo y la densidad del mercurio se calcula el V_c .

El volumen muerto, es la suma del volumen calibrado mas el volumen de la celda de adsorción (menos el volumen de la muestra). Para conocerlo, se evacúa el sistema a 10^6 torr durante 2 horas. Se almacena gas (H_2) en el matraz de reserva, y posteriormente se inyecta gas a la celda de adsorción. El V_m se calcula de la siguiente manera:

$$V_t = V_m + V_c \quad (IV.1)$$

$$P_i V_c = P_f V_t \quad (IV.2)$$

En donde:

$$V_m = \frac{P_i V_c}{P_f} - V_c \quad (IV.3)$$

P_i = Presión inicial

V_c = Volumen calibrado

V_m = Volumen muerto

P_f = Presión final

La calibración del medidor de presión diferencial Validyne DP 15-32 se realizó con el manómetro de mercurio, haciendo inyecciones sucesivas de gas en un intervalo de presiones de 0 a 100 Torr. Se encontró que la respuesta es lineal y que no depende de la naturaleza del gas.

IV. 2.1.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Se introduce una cierta masa de catalizador a la celda de adsorción. El catalizador se reduce en flujo de H_2 a la temperatura de reducción. Para estos catalizadores fue de $300^\circ C$ durante 2 horas.

Posteriormente se evacua el sistema a la temperatura de reducción y se mantiene en alto vacío durante dos horas, enfriando posteriormente hasta la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento.

La isoterma de adsorción H_2 se obtiene de acuerdo al siguiente protocolo:

- 1.- Se aísla la celda de adsorción del volumen calibrado (V_c), y se introduce una presión inicial de 100 Torr de H_2 en el matraz de reserva.
- 2.- Se toma una alícuota del matraz de reserva para llevar el V_c , inmediatamente después esta alícuota se inyecta a la celda de adsorción. Se espera hasta que se alcance el equilibrio entre la fase adsorbida en el catalizador y la fase gaseosa. En ese momento se registra la presión final (P_f).
- 3.- Se aísla nuevamente la celda de adsorción del V_c .
- 4.- Se admite una vez más, el gas en el V_c y se repite el ciclo desde el paso 2.

IV.2.1.3 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE MOLES ADSORBIDAS

Debido a que las presiones de trabajo son bajas, se utilizan la ecuación de los gases ideales.

$$PV = nRT \quad (IV.4)$$

Por lo tanto, el número de moles inyectados en el primer punto será:

$$n_{I1} = \frac{P_i V_c}{RT} \quad (IV.5)$$

El número de moles que serán adsorbidas por la muestra, es la diferencia del número de moles inyectados y el número de moles residuales en el equilibrio.

1.- El número de moles residuales se obtiene a partir de la presión de equilibrio P_f y del volumen total V_c .

$$n_{R1} = \frac{V P_f}{RT} \quad (IV.6)$$

2.- Para los puntos sucesivos se tomará en cuenta la presión de equilibrio P_f de la inyección anterior, según la ecuación:

$$n_{Ik} = \frac{(P_i - P_{f(k-1)})V_c}{RT} \quad (IV.7)$$

(IV.7) se puede escribir como:

$$n_{Ik} = n_{I1} - \frac{(P_{f(k-1)})V_c}{RT} \quad (IV.8)$$

Así, para cada punto de equilibrio el número de moles adsorbidas será:

$$n_{ads(k)} = n_{I(k)} - n_{R(k)} \quad (IV.9)$$

En donde:

P_i = Presión en el matraz de reserva (constante), [mmHg]

V_c = Volúmen calibrado, [cm³]

V_m = Volúmen muerto, [cm³]

V_t = Volúmen total ($V_c + V_m$), [cm³]

n_{Ik} = Número de moles inyectadas

n_{Rl} = Número de moles residuales en la inyección k

P_k = Presión final de equilibrio en la inyección k, [mmHg]

$n_{ads'k}$ = Número de moles absorbidas en la inyección k

R = Constante de los gases, [62358 mmHg cm³ / mol K]

T = Temperatura absoluta, [K]

k = Número de inyección de gas

La ecuación anteriores se aplican de la siguiente manera:

Primera inyección:

$$n_{I1} = \frac{P_i V_c}{RT}$$
$$n_{R1} = \frac{V_t P_f}{RT}$$
$$n_{ads(1)} = n_{I(1)} - n_{R(1)}$$

Segunda inyección:

$$n_2 = n_{I1} - \frac{(P_{f(1)} V_c)}{RT}$$
$$n_{I2} = n_{I(1)} + n_2$$
$$n_{R(2)} = \frac{V_t P_{f(2)}}{RT}$$
$$n_{ads(2)} = n_{I(2)} - n_{R(2)}$$

Tercera inyección:

$$n_3 = n_{I1} - \frac{(P_{f(2)} V_c)}{RT}$$
$$n_{I3} = n_{I(2)} + n_3$$
$$n_{R(3)} = \frac{V_t P_{f(3)}}{RT}$$
$$n_{ads(3)} = n_{I(3)} - n_{R(3)}$$

"k"-ésima inyección:

$$n_{Ik} = n_{I1} - \frac{(P_{f(k-1)} V_c)}{RT}$$
$$n_{Ik} = n_{I(k-1)} + n_k$$
$$n_{R(k)} = \frac{V_t P_{f(k)}}{RT}$$
$$n_{ads(k)} = n_{I(k)} - n_{R(k)}$$

IV. 2.2 TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA.

La caracterización física de los catalizadores se realizó por técnicas de microscopía electrónica, utilizando un microscopio electrónico de transmisión Jeol 100 CX para obtener la distribución de tamaño de partículas y el diámetro promedio de partículas en ambas series de catalizadores, así como también se utilizó, un microscopio de transmisión de ultra alta resolución JEOL 2010 EM para determinar la estructura cristalina de las partículas bimetalicas.

IV.2.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Para realizar estudios por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se requiere que la muestra sean suficientemente delgadas ($\approx 200\text{\AA}$) en una área suficientemente grande ($>10^{-8}\text{ cm}^2$) para que la imagen sea representativa del conjunto. En este trabajo las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

La muestra se muele cuidadosamente (para evitar calentamientos locales, desplazamientos o deformaciones de las partículas metálicas) en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Luego, se prepara una suspensión en un líquido inerte, para dispersar la muestra. Este líquido puede ser agua destilada, metanol, tolueno, heptano etc., en nuestro caso se utilizó metanol. Posteriormente, con un tubo capilar se toma una gota de la suspensión, y se deposita sobre una rejilla para microscopía electrónica. En estas rejillas, se ha montado previamente una película-soporte transparente a los electrones. Esta película pueden ser de plástico como colodión, carbón grafitico evaporado en alto vacío, o bien una película doble formada por una de colodión sobre la cual se deposita una película fina de carbón. En este trabajo, para las muestras estudiadas por MET se utilizaron rejillas con película de carbón grafitico evaporado y rejillas de película de carbón con agujeros para las muestras estudiadas en HREM.

IV.2.2.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para la determinación del tamaño medio de partícula, así como la distribución de tamaño de partícula, se requiere de imágenes obtenidas por microscopía electrónica, que muestren un buen contraste entre las partículas metálicas y el soporte. Estas imágenes son capturadas en negativos fotográficos. Midiendo directamente el diámetro de las partículas que se observan en los negativos y considerando la amplificación de la imagen, se puede conocer el diámetro de las

partículas. Claro que, para obtener un valor promedio del tamaño de partícula se requieren varias imágenes del mismo catalizador. Para que estadísticamente, se obtenga un valor representativo del tamaño de partícula se requiere medir al menos 500 partículas para cada catalizador.

A partir de las medidas de microscopía electrónica se suele calcular el diámetro medio estadístico lineal, \bar{d} , por la relación:

$$\bar{d} = \frac{\sum_i D_i n_i}{\sum n_i} \quad (\text{IV.10})$$

Sin embargo, si se quiere comparar el diámetro promedio de partículas obtenido por microscopía electrónica con el obtenido por quimisorción de gases, es más conveniente calcular el diámetro medio de superficie-volumen, d_{sv} a partir de la expresión:

$$d_{sv} = \frac{\sum n_i (d_i)^3}{\sum n_i (d_i)^2} \quad (\text{IV.11})$$

La distribución de tamaño de partícula del metal soportado se suele representar gráficamente en forma de histogramas, estos pueden relacionar:

a) Número de partículas, n_i vs. diámetro, d_i

b) $F_s = n_i (d_i)^2$ vs. diámetro, d_i

c) $\frac{n_i (d_i)^2}{\sum n_i (d_i)^2}$ vs. diámetro, d_i

IV.2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

IV.2.3.1 REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE N-HEXANO

En condiciones forzadas, los productos de peso molecular inferior aparecen durante la reacción de hidrogenación, indicando la ruptura de algunos enlaces carbón-carbón en la molécula y la formación de enlaces carbón-hidrógeno [62]. Esta reacción de hidrogenólisis ó hidrodeseintegración tuvo una aplicación técnica (la producción de gasolinas a partir de carbón o residuos de petróleo) antes de que se hiciera investigación científica sobre esto. El producto final de la hidrogenólisis de los hidrocarburos es el metano; pero la ruptura selectiva de enlaces carbón-carbón en sistemas cíclicos en condiciones modernas, descubierta por Zelinski y colaboradores, fue la primera reacción limpia que, de hidrogenólisis, se estudió.

La hidrodeseintegración de alcanos superiores se ha estudiado en condiciones de reformación y a temperatura mucho más elevadas (300° a 500°C/20-40 atm). Sin embargo, los estudios cuantitativos publicados revelan un patrón muy interesante: los catalizadores de Ir y Ni atacan selectivamente los extremos de las cadenas y los catalizadores de Pt rompen estadísticamente todos los enlaces carbón-carbón, manifestando una leve preferencia por los carbonos centrales (pentano, hexano, heptano). Este patrón se generaliza para abarcar parafinas ramificadas en donde el Ir y Ni producen la desmetilación de los extremos de cadenas más largas, mientras que el Pt rompe todos los enlaces carbón carbón.

Aunque los efectos de soporte son tenues, cuando se usan catalizadores extremadamente ácidos, la desintegración tipo carbonio compete con la hidrodeseintegración y oscurece la acción metal, presentándose en cambio una intensa isomerización de los productos.

La hidrogenólisis cíclica del enlace carbón-carbón es cada vez más difícil al aumentar el tamaño del anillo: ciclopropano > ciclobutano > ciclopentano > ciclohexano.

Aunque el anillo de ciclopropano se abre en condiciones muy suaves ($T < 100^{\circ}\text{C}$), el anillo de ciclohexano reacciona dentro de una gama de temperaturas ($T > 200^{\circ}\text{C}$) en la que la deshidrogenación se ve claramente favorecida, y los enlaces acíclicos carbón-carbón son los que se ven atacados. Por consiguiente la hidrogenólisis selectiva de los enlaces cíclicos carbón-carbón sólo se observa con anillos C_3 , C_4 , C_5 . Los de mayor tamaño (C_7 y mayores) se convierten en otro más pequeño, que reaccionan según sus magnitudes. Los metales se clasifican aproximadamente como sigue, siguiendo un orden descendente de actividad: Ir >> Rh > Ni > Pt >> Cu (anillos C_5).

Por otra parte, el término hidrogenación destructiva debe reservarse para el subconjunto de condiciones (temperatura y presión elevada) y establecer una distinción entre estas y las condiciones de reformatión (temperatura elevada y presión moderada), que se utilizan para la producción de aromáticos.

Muchos autores han señalado la poca reproducibilidad de mediciones cinéticas (influencia del procedimiento de activación del catalizador, soporte y desactivación). Sin embargo, el incremento evidente de la energía de activación en función de tamaño de anillos (de C_3 a C_6) establece un paralelo con la estabilidad anular, y el bajo orden de hidrógeno coincide con la cinética de intercambio los hidrocarburos saturados se adsorben mucho menos que el hidrógeno, lo que contrarresta su adsorción disociativa.

La reacción seleccionada para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores es la hidrogenólisis o hidrodeseintegración de n-hexano. La actividad del catalizador se mide por la fracción de n-hexano convertido a productos de hidrogenólisis o cracking (hidrocarburos lineales), el 2-metilpentano y 3-metilpentano como isómeros del n-hexano, el ciclohexano como cíclico y el benceno como aromático. A continuación se describe brevemente el equipo de reacción y se menciona algunas generalidades de la reacción.

El análisis de los productos de reacción se realiza en un cromatógrafo de gases de ionización de flama.

Las condiciones de operación del sistema de reacción son:

Temperatura del saturador: $0^{\circ}C$

Temperatura del reactor: $400^{\circ}C$

Flujo de H_2 : 20 ml/seg

Masa de catalizador: se varió la masa de 100 mg a 30 mg en los tres soportes utilizados (alúmina, titania y sílice).

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

Temperatura inicial de la columna: 50°C

Temperatura final de la columna: 55°C

Temperatura del inyector: 40°C

Temperatura del detector: 120°C

Flujo de N₂: 30 ml/seg

Flujo de H₂: 25 ml/seg

Flujo de aire: 300 ml/seg

Técnica Experimental:

- 1.- Pesar cierta cantidad de catalizador (mg) a utilizar y colocarlo en el plato poroso del reactor.
- 2.- Colocar el reactor con su termopar y cubrirlo con el horno.
- 3.- Hacer pasar una corriente de H₂, iniciando el calentamiento lentamente hasta alcanzar la temperatura de 400°C a la cual se reactiva el catalizador por espacio de dos horas. Terminada la reactivación se mantiene el reactor a esa temperatura para iniciar la reacción.
- 4.- En este momento la temperaturas del saturador debe ser de 0°C la que corresponde a una presión de vapor de 45.97 mm de Hg [43].
- 5.- Para iniciar la secuencia de reacción se abre la válvula de entrada de H₂ al saturador, con un flujo de 20 ml/seg, para que el gas sature al n-hexano. La mezcla de reactivos pasa a través del lecho catalítico donde se efectúa la reacción a la temperatura determinada. Posteriormente el análisis y cuantificación de productos se lleva a cabo en un cromatógrafo de ionización de flama y en un integrador de productos de cromatografía.
- 6.- La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 400°C por un espacio de 3 horas haciendo una inyección cada 30 minutos hasta que la conversión permaneciera constante.

IV.2.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE REACCIÓN.

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un sistema de reacción que consta de tres partes principales.

- A).- Sección de Alimentación de Reactivos.
- B).- Sección de Reacción o Tren Catalítico.
- C).- Sección de Análisis de Producto y Despliegue de Resultados.

En la **Figura IV.2** se muestra el esquema del sistema de reacción:

[1] **Cilindros de Gases.** Los gases utilizados fueron:

Gas Hidrógeno cromatográfico con una pureza de 99.998%. Se utiliza para reactivar los catalizadores, como combustible para la flama del detector de ionización y como reactivador en la hidrogenólisis del n-hexano.

Gas Nitrógeno cromatográfico con una pureza de 99.998%. Sirve como gas acarreador de la muestra en la columna del cromatógrafo.

Aire Comprimido Extra Seco. Se utiliza junto con el hidrógeno para la combustión en el detector de ionización de flama y para la válvula neumática que permite la inyección de la muestra al cromatógrafo.

[2] **Trampas empacadas con zeolita.** Utilizadas para eliminar la humedad de los gases.

[3] **Conexión en " T ".** Para la distribución del flujo de gas hidrógeno.

[4] **Conexión en " T ".** Para la distribución del aire comprimido

[5] **Controlador de flujo.** Regula el gas en el sistema de reacción y en el cromatógrafo.

[6] **Válvula de Aguja .** Regula la velocidad del flujo de hidrógeno o la mezcla de hidrogeno-hidrocarburo que debe pasar por el lecho catalítico del reactor.

[7] y [10] **Válvulas de By-pass.** Controla la dirección del flujo en el sistema de reacción.

[8] **Saturador.** Son dos burbujeadores de vidrio en serie, inmersos en un baño de hielo, de manera que el H₂ que pasa por ellos los abandona saturando el n-hexano a la temperatura del baño de 0°C.

[9] **Dewar.** Se utiliza para mantener el saturador a una determinada temperatura.

[11] **Reactor Diferencial.** Es un tubo de vidrio Pyrex en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En él se encuentran un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno, así como al termómetro digital que permite conocer la temperatura del reactor.

[12] **Horno eléctrico.** Es un cilindro hueco constituido de vidrio refractario rodeado de resistencias que a su vez están cubiertas por una pared aislante, de esta forma se mantiene la temperatura constante. La temperatura del horno se encuentra por medio de un controlador de temperatura.

[13] **Termómetro Digital.** Se trata de un Cole Palmer y se utiliza para conocer la temperatura del sistema de reacción.

[14] **Controlador de Temperatura.** El controlador de temperatura se utiliza para aumentar o disminuir la temperatura del horno.

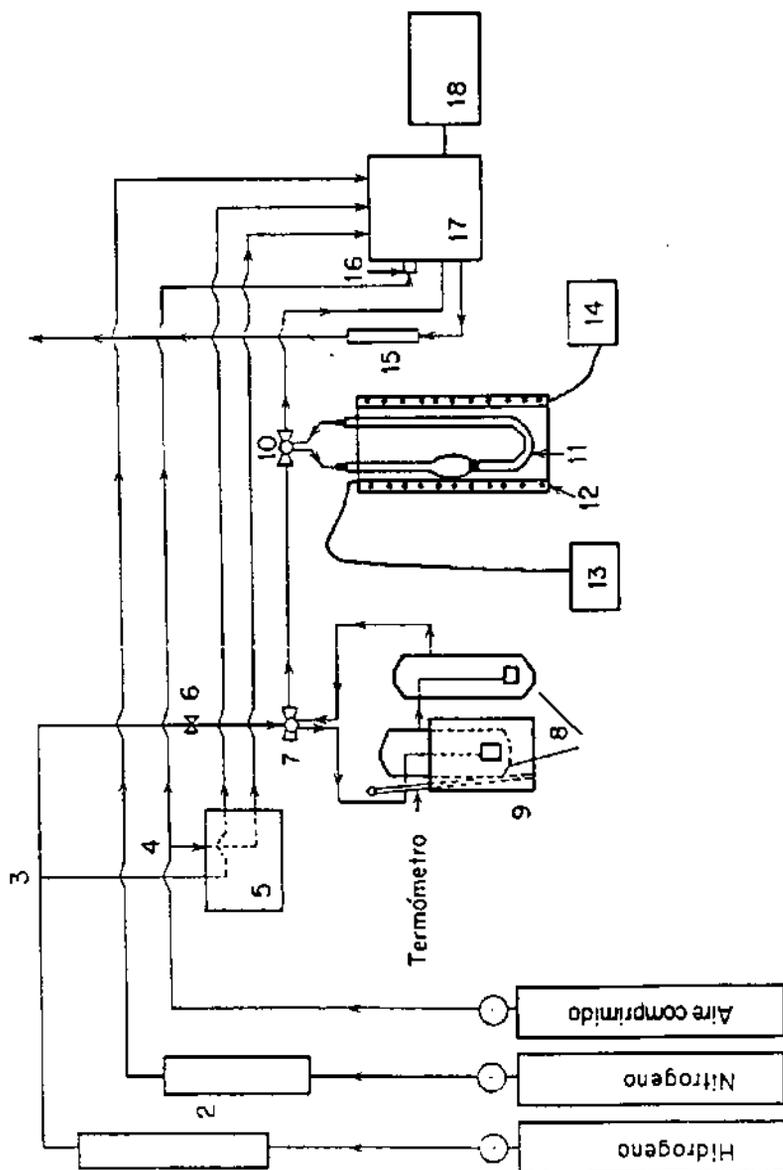
[15] **Flujómetro.** Por medio de este aparato se mide el flujo que pasa a través del lecho catalítico.

[16] **Válvula neumática.** Es una Vice a 60 HT y permite la inyección de la muestra al cromatógrafo.

[17] **Cromatógrafo de gases de ionización de flama.** Es un equipo marca GOWMAC Instrument Co serie 750P, el cual se utiliza para separar y e identificar los productos de la reacción. La columna utilizada es de acero inoxidable empacada con Carbowax 20M al 10% sobre cromosorb W con una longitud de 2m y 1/8" de diámetro interior.

[18] **Integrador.** Es un Data Jet Integrador realiza la gráfica proporcionando una curva cuya área bajo está se hace proporcional a la concentración del componente que formó el pico.

Figura IV. 2. Sistema de reacción.



VI.2.3.3 SELECTIVIDAD CATALÍTICA Y PORCIENTO DE CONVERSIÓN.

La reacción de n-hexano en presencia de hidrógeno produce compuestos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales), isómeros (2-metilpentano y 3-metilpentano), ciclohexano y benceno como se muestra en la **Figura VI.3** (productos representativos del n-hexano).

En términos más generales, las reacciones catalizadas involucran:

a). Pasos cinéticos sucesivos para un producto final, la forma de la reacción puede ser representada por:



un buen ejemplo es la deshidrogenación de ciclohexano a ciclohexeno y luego a benceno.

b). Alternativas, caminos simultáneos o paralelos en la reacción dando 2 o más productos, como es el caso durante la conversión de la hidrogenólisis de n-hexano, la formación es:

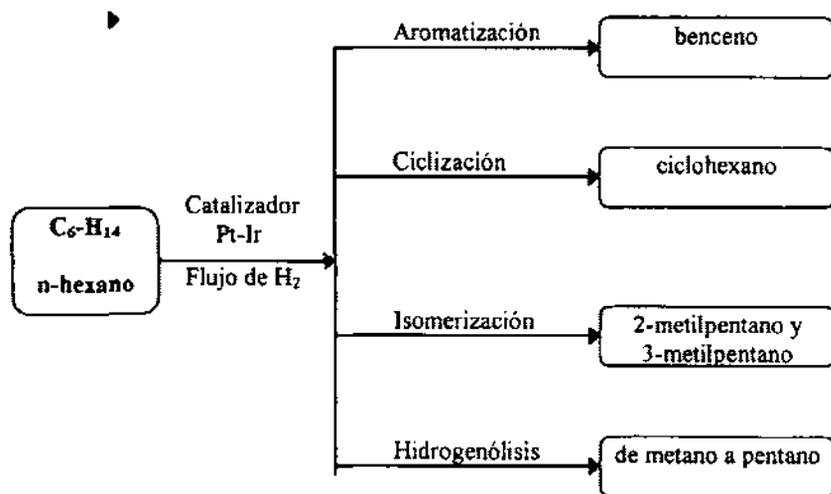


Figura VI.3 Varias moléculas orgánicas que pueden ser producidas por la reacción catalizada de n-hexano a una temperatura de 300-500°C [63].

Definiendo a la selectividad, "%S_i," como la fracción de moléculas reaccionantes las cuales son convertidas a lo largo de los pasos de la reacción.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

$$\% S_i = \frac{(C_i)}{\sum C_i} (100) \quad (IV.12)$$

En donde:

$\% S_i$ = % de selectividad de producto i

(C_i) = Concentración de productos i (moles)

$\sum C_i$ = Sumatoria total de concentraciones de productos i (moles).

Con los datos obtenidos mediante el análisis por cromatografía de gases se determina el porcentaje de conversión total de n-hexano, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conv. (n-hexano)} = \frac{(n\text{-hexano})_i - (n\text{-hexano})_{Ts}}{(n\text{-hexano})_i} \quad (IV.13)$$

En donde:

$(n\text{-hexano})_i$ = Concentración de n-hexano a la entrada del reactor

$(n\text{-hexano})_{Ts}$ = Concentración de n-hexano a la salida del reactor.

VI.2.3.4 ACTIVIDAD POR SITIOS (TURNOVER)

Este parámetro expresa la relación de las moléculas del reactivo transformadas por sitio activo del metal por segundo, y es independiente del contenido metálico en el catalizador.

$$\text{Turnover} = \frac{V \times N_{Av}}{N_s} \quad (IV.14)$$

En donde:

Turnover = Segundos⁻¹

V = velocidad de reacción en (moles/seg por gr de catalizador).

N_{Av} = número de Avogadro (átomos)

N_s = número de átomos activos expuestos en la superficie/1.5 gramos de catalizador

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

V.1.1 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y DISPERSIÓN TOTAL.

Mediante la técnica de quimisorción de hidrógeno descrita en el capítulo IV, se obtuvieron las isotermas de adsorción tipo Langmuir Figuras V.1, V.2 y V.3, para las tres series de catalizadores soportados en alúmina, titania y sílice y basándonos en estos resultados se calcula la dispersión total y el tamaño promedio de partícula. A continuación se presentan las gráficas de las isotermas.

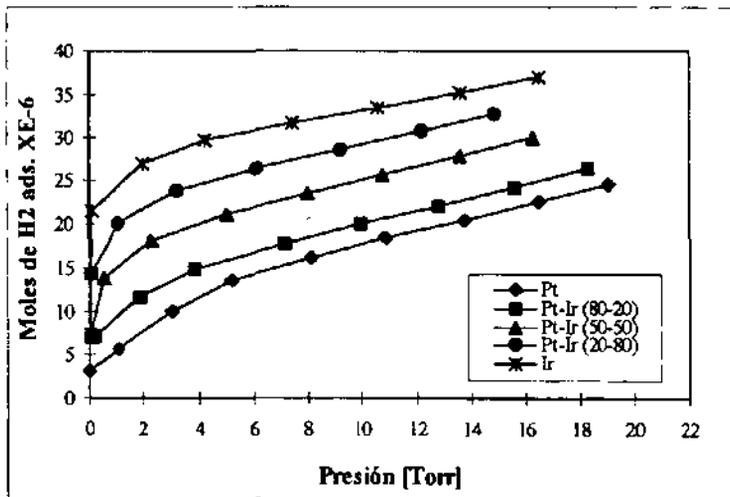


Figura V.1 Isotermas de adsorción para los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

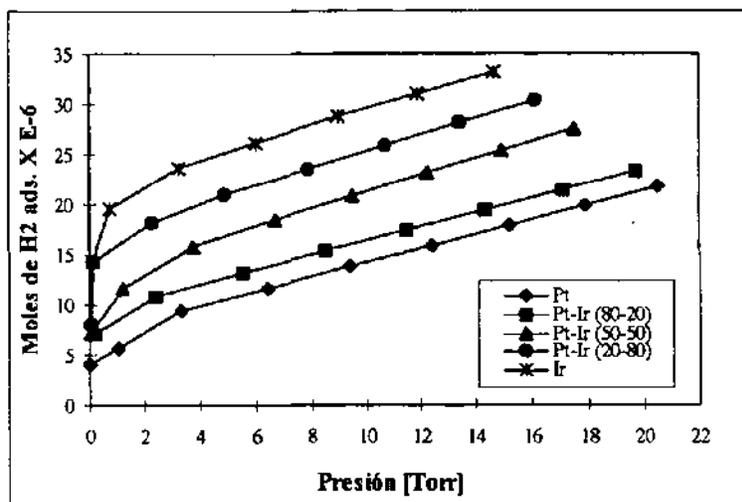


Figura V.2 Isothermas de adsorción para los catalizadores soportados en TiO₂.

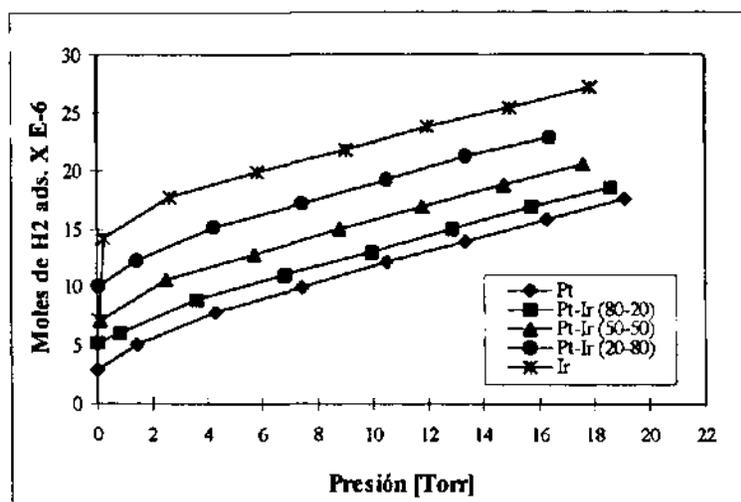


Figura V.3 Isothermas de adsorción para los catalizadores soportados en SiO₂.

Por extrapolación en la región de saturación de la isoterma a presión cero, se determina las moles de gas quimisorbidas de hidrógeno que se requieren para formar una monocapa en la superficie metálica. Con este valor se puede determinar los átomos metálicos en la superficie del catalizador si se conoce la estequiometría de adsorción del gas en el metal.

En las figuras antes mencionadas se observa un comportamiento similar en las tres series de catalizadores soportados, las moles quimisorbidas de H₂ en la superficie aumentan a medida que se adiciona mayor concentración de Ir al Pt. La relación de moles adsorbidas Ir a Pt es de más dos ordenes de magnitud.

V.1.2 CALCULO DE LA DISPERSION.

La dispersión "D" de un catalizador se puede conocer mediante la ecuación (III.1) descrita en capítulo III, los átomos en la superficie (N_s) se calcula utilizando la ecuación:

$$N_s = (N_{ads}') (x) (N_{Av}) \quad (V.1)$$

En donde:

N_{ads} = moles de gas quimisorbidos por el catalizador.

x = se refiere a la estequiometría de la adsorción.

N_{Av} = número de Avogadro.

Para el caso de la quimisorción de H₂ en superficie del Pt e Ir, $x=2$ debido que el hidrógeno se adsorbe disociativamente, esto es:



En donde :

$M = Pt$ ó Ir

El total de átomos metálicos de la fase activa (N_{tot}) se determina de la manera siguiente:

$$N_{\text{tot}} = \frac{\% \text{metal}}{100} \times \frac{w N_{\text{AV}}}{P.M} \quad (\text{V.3})$$

En donde:

% metal = Porcentaje del metal en el catalizador.

w = Masa del catalizador.

P. M = Peso atómico del metal.

Sustituyendo (V.1) y (V.3) en (III.1) se determina la dispersión total de la fase activa (D).

$$D = \frac{N_{\text{ads}} \times X \times P.M \times 100}{\% \text{metal} \times w} \quad (\text{V.4})$$

Multiplicando por 100 la dispersión total de la fase activa (D) se obtiene el % de dispersión (% D).

Por último sustituyendo (V.4) en la ecuación (III.8) del capítulo III se determina el tamaño promedio de partícula. La constante K se relaciona con la concentración de átomos superficiales del metal por m^2 y se determina con la ecuación (III.7) también del capítulo III.

$$\phi = \frac{K}{D} \quad (\text{V.5})$$

Los valores de K en (Å) para los catalizadores de Pt e Ir son calculados según la ecuación III.7 y los resultados se muestran en la **Tabla V.1**. En el caso de los bimetálicos, se considera el porcentaje atómico de cada metal. Para mayor información consultar las referencias [64, 65] y el apéndice.

Catalizadores Monometálicos K(Å)		Catalizadores Bimetálicos K(Å)	
Pt	10.14	Pt-Ir (80-20)	11.36
Ir	20.40	Pt-Ir (50-50)	13.87
		Pt-Ir (20-80)	17.27

Tabla V.1. Valores de K, para Pt, Ir y bimetálicos Pt-Ir correspondientes.

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción y se hace una comparación con el tamaño promedio de partículas obtenidas por quimisorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión (TEM) **Tabla V.2.**

Catalizador	$N_{ads} \times 10E^{-6}$ (moles de H_2 ads.)	$N_s \times 10E^{+19}$ (átomos / 1.5gr)	% D	Tamaño de Partícula (Å) (QUIM./ H_2)	Tamaño de Partícula (Å) (TEM)
Pt/ Al_2O_3	10	8.02	25.93	39	44
Pt-Ir(80-20)/ Al_2O_3	12	9.63	30.69	37	42
Pt-Ir(50-50)/ Al_2O_3	17.25	13.64	42.52	33	39
Pt-Ir(20-80)/ Al_2O_3	22	17.66	56.54	31	36
Ir/ Al_2O_3	27	21.68	69.15	29	32
Pt/ TiO_2	7	5.62	18.20	55	59
Pt-Ir(80-20)/ TiO_2	9	7.22	23.24	49	56
Pt-Ir(50-50)/ TiO_2	12.50	10.03	32.27	43	48
Pt-Ir(20-80)/ TiO_2	17	13.64	43.69	39	45
Ir/ TiO_2	22	17.66	56.38	36	38
Pt/ SiO_2	5	4.01	13.00	78	82
Pt-Ir(80-20)/ SiO_2	6.5	5.21	16.85	67	71
Pt-Ir(50-50)/ SiO_2	9	7.22	23.23	60	66
Pt-Ir(20-80)/ SiO_2	12.5	10.03	32.13	54	60
Ir/ SiO_2	16	12.84	41.00	49	51

Tabla V.2. Tamaño promedio de partícula y % de dispersión total de la fase activa para las tres series de catalizadores al 1% en carga metálica. En donde: N_{ads} = Moles de H_2 ads para 1.5gr de catalizador, N_s = átomos metálicos en la superficie/1.5gr de catalizador y %D = Porcentaje de dispersión.

V.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA.

V.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Al utilizar microscopía electrónica de transmisión (TEM) y en particular la técnica de campo claro, se logra medir el tamaño de partícula para cada serie de catalizadores. Utilizando esta técnica se midieron alrededor de 50 a 100 partículas por cada catalizador. Para determinar el tamaño de partícula promedio se aplicó la siguiente expresión:

$$\bar{d} = \frac{\sum D_i n_i}{\sum n_i} \quad (\text{V.6})$$

En donde:

\bar{d} = Tamaño de partícula promedio.

D_i = Diámetro de las partículas.

n_i = Número de partículas

En la **Tabla V.3** se presentan los tamaños de partículas promedio de la tres series de catalizadores y en las **Figuras V.4, V.5 y V.6** se representa la distribución o frecuencia de tamaño de partícula del metal soportado, la cual se gráfica en forma de histograma de acuerdo a la siguiente relación:

$$F_s = \frac{n_i}{\sum n_i} (100) \quad \text{Vs diámetro, } d_i \quad (\text{V.7})$$

En donde:

F_s = Frecuencia de superficie.

n_i = número de partículas.

d_i = diámetro de partícula.

Por otra parte, también se muestran las imágenes representativas de algunos de los catalizadores objeto de este estudio Figuras V.7, V.8 y V.9. En las Tabla V.3 se observa que los catalizadores soportados en SiO_2 tiene mayor tamaño de partícula seguidos de los soportados en TiO_2 y con menor tamaño los soportados en Al_2O_3 . Además en las tres series de catalizadores disminuye el tamaño de partícula independientemente del soporte de acuerdo a la concentración de Ir al Pt.

Catalizadores Soportados	Serie 1 en Al_2O_3	Serie 2 en TiO_2	Serie 3 en SiO_2
Pt	44	59	82
Pt-Ir(80-20)	42	56	71
Pt-Ir(50-50)	39	48	66
Pt-Ir(20-80)	36	45	60
Ir	32	38	51

Tabla V.3. Tamaño promedio de partículas en (Å) obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

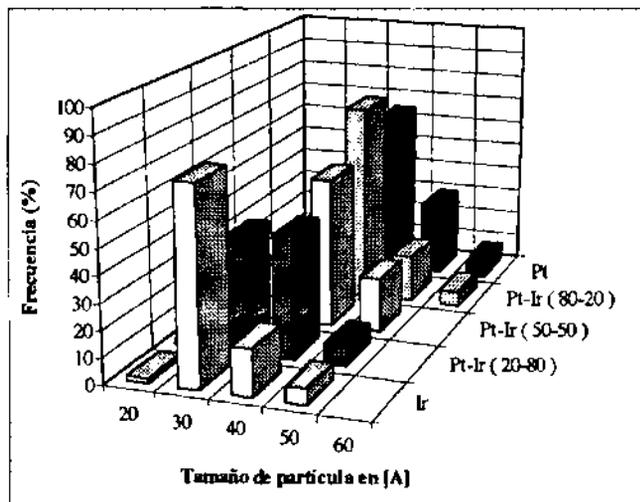


Figura V.4 Distribución de tamaños de partículas soportadas en Al_2O_3 .

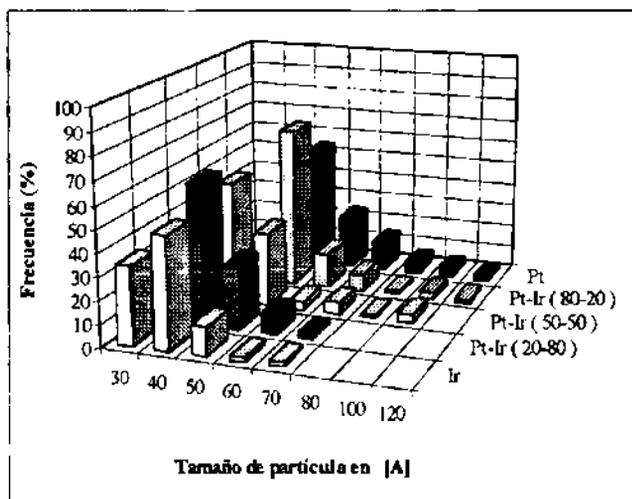


Figura V.5 Distribución de tamaños de partículas soportadas en TiO_2 .

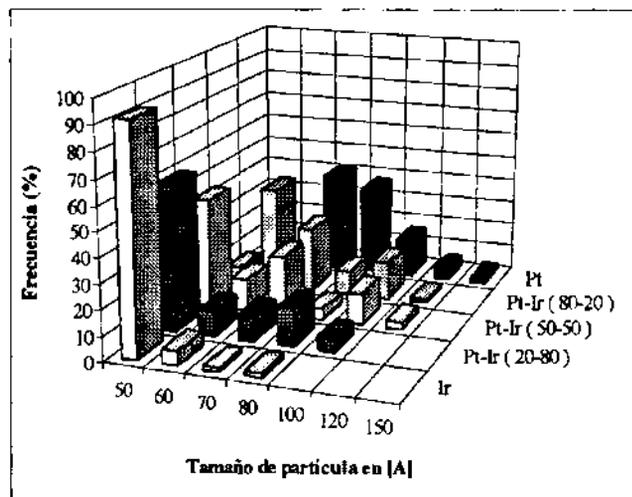
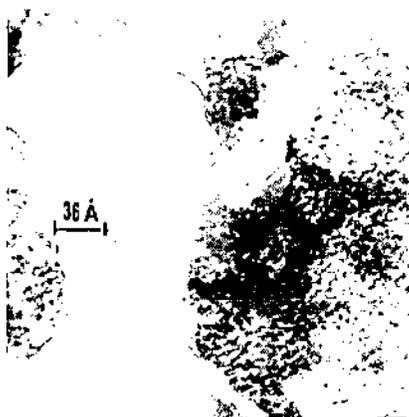


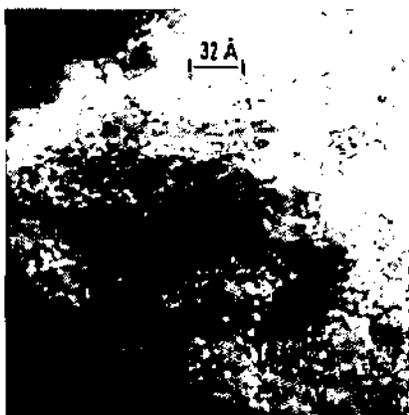
Figura V.6 Distribución de tamaños de partículas soportadas en SiO_2 .



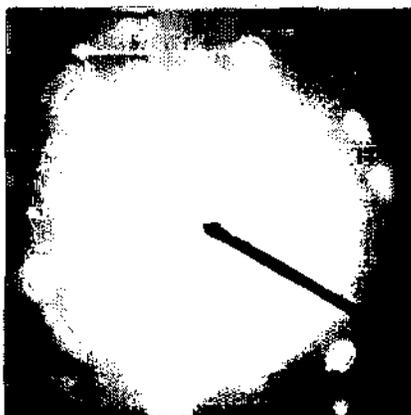
(a)



(b)



(c)

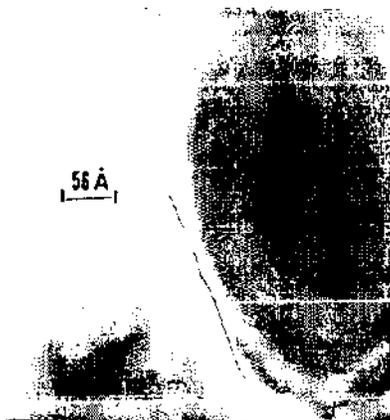


(d)

Figura V.7. Imágenes de campo claro de los catalizadores soportados en Al_2O_3 al 1% en carga metálica. En (a) se observan partículas de Pt-Ir (50-50) con tamaño promedio de (39Å), (b) partículas de Pt-Ir (20-80) con tamaño promedio de (36Å); (c) partículas de Ir con tamaño promedio de (32Å); y (d) el patrón de difracción electrónico del soporte.



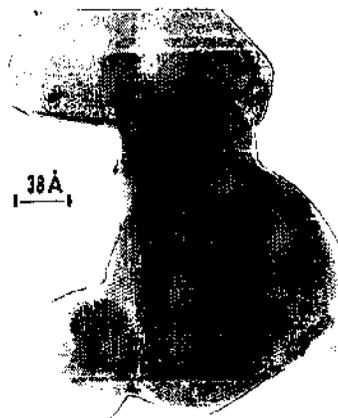
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.8. Imágenes de campo claro de los catalizadores soportados en TiO_2 al 1% en carga metálica. En (a) se observa partículas de Pt con tamaño promedio de (59Å); (b) partículas de Pt-Ir (80-20) con tamaño promedio de (56Å); (c) partículas de Pt-Ir (50-50) con tamaño promedio de (48Å), y (d) partículas de Ir con tamaño promedio de (38Å).



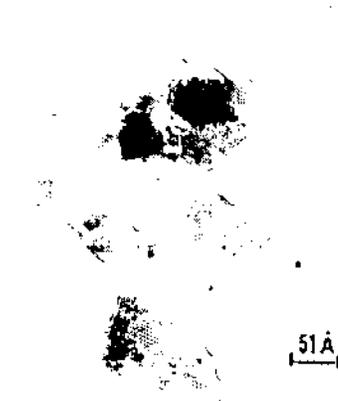
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura V.9. Imágenes de campo claro de los catalizadores soportados en SiO_2 al 1% en carga metálica. En (a) se observan partículas de Pt con tamaño promedio de (82Å), (b) partículas de Pt-Ir (80-20) con tamaño promedio de (71Å); (c) partículas de Pt-Ir (50-50) con tamaño promedio de (68Å), y (d) partículas de catalizador de Ir con tamaño promedio de (51Å).

V.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN.

En las Figuras V.10 y V.11 se observan las imágenes por microscopía de alta resolución del catalizador modelo Pt-Ir. Se digitalizaron las imágenes y se procedió a medir las distancias interplanares para posteriormente identificar las posibles fases químicas presentes en los catalizadores y el plano cristalino correspondiente.

A continuación presentamos la dos imágenes digitalizadas del catalizador modelo.

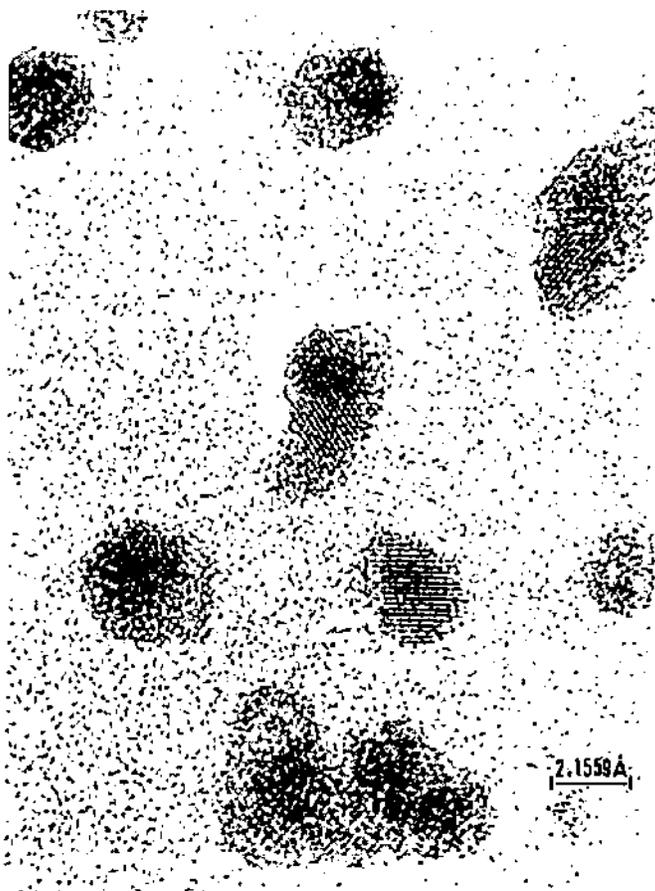


Figura V.10. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo Pt-Ir reducida en H_2 a $450^\circ C$, mostrando una distancia interplanar de 2.1559 \AA correspondiente al plano cristalográfico Pt e Ir (200).

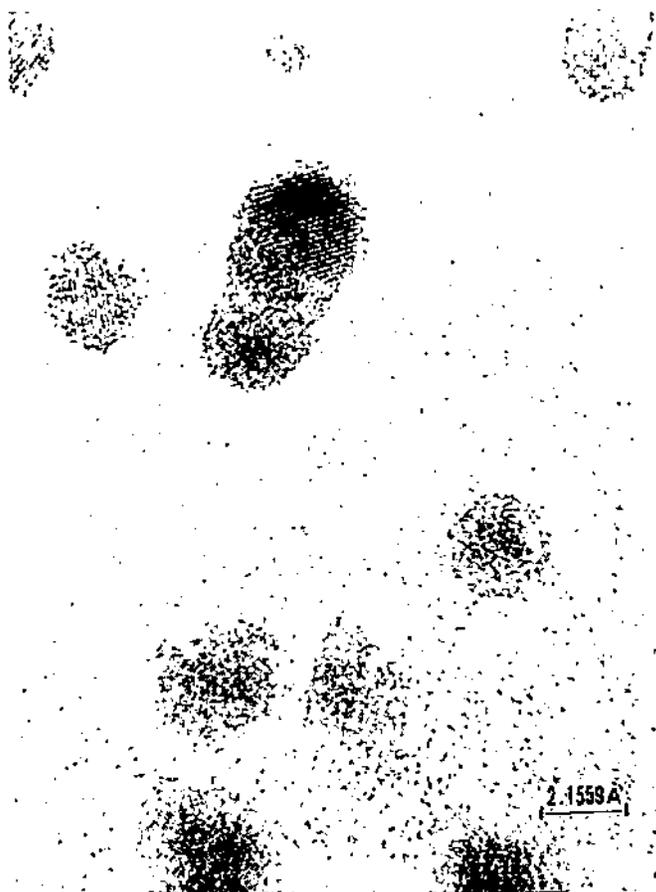


Figura V.11. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo Pt-Ir reducida en H_2 a $450^\circ C$, mostrando una distancia interplanar de 2.1559 \AA correspondiente al plano cristalográfico Pt e Ir (200).

V.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En la Figura V.12 se muestra el difractograma de rayos-X se puede apreciar los picos bien definidos de Pt y Ir, los cuales nos indican la existencia de cristales metálicos y bimetalicos mayores de 50 Å, asi como la formación de un óxido de iridio (IrO_2).

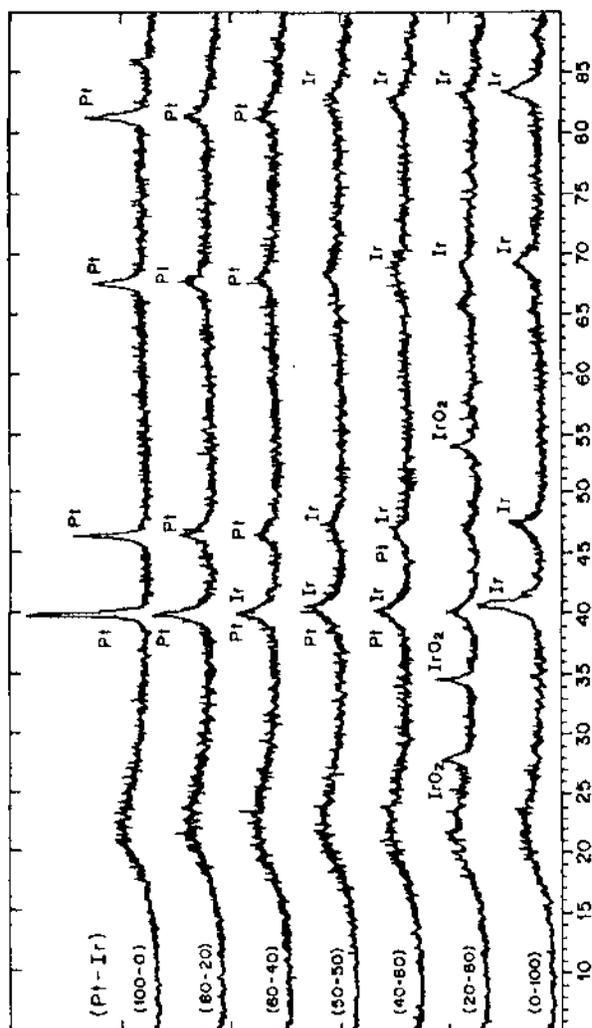


Figura V.12 Difractograma de rayos-X de Pt-Ir soportados en SiO_2 al 4% en carga metálica a diferentes concentraciones atómicas.

V.3 EVALUACIÓN DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

V.3.1 ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS SOPORTES.

Antes de presentar los resultados de actividad y selectividad catalítica de la reacción de n-hexano con los catalizadores Pt, Ir y Pt-Ir soportados en alúmina, titania y sílice, es importante mencionar la actividad intrínseca de los soportes y el papel bifuncional que estos puedan aportar a la actividad total del catalizador, así como su efecto ácido-base. En la **Tabla V.4** se presentan los porcentos de conversión y selectividad de los tres soportes, donde se utilizó un sistema de flujo continuo a presión atmosférica a las temperaturas de 400 y 500°C, a una razón de flujo de 20 ml/seg y una masa de 100 mg para cada uno de los soportes. Se observó que a la temperatura de 400°C se presenta una ligera actividad de 0.10 y 0.13 % en los soportes de TiO₂ y de SiO₂ respectivamente, y de 0.24 % en Al₂O₃, con estos resultados se puede considerar despreciable la actividad del soporte no afectando considerablemente la actividad total del catalizador, pero a la temperatura de 500°C la actividad intrínseca del soporte afecta de 1.13 a 1.33 % la actividad del catalizador dependiendo el tipo de soporte. Para nuestro estudio se consideró despreciable la actividad de los soportes, debido que se evaluó la actividad del n-hexano a la temperatura de 400°C y no afecta considerablemente la actividad de los catalizadores, pero a temperaturas mayores de 400°C se observa que influye la actividad del soporte en la actividad del catalizador. Con respecto al comportamiento ácido-base, la alúmina y la sílice presentan mayor acidez que la titania manifestando este comportamiento en una selectividad hacia productos de desintegración o cracking catalítico de un 55 a un 80 % en promedio a las temperaturas de 400° y 500°C respectivamente, este comportamiento probablemente se deba a los efectos ácido-base de Bronstedt-Lowry y de Lewis donde el carácter ácido del soporte se convierte en un donador de protones y la base en un aceptor de protones ó visto de otra forma el ácido puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de una base que puede donar su par de electrones. Estos óxidos ácidos como el Al₂O₃, WO₂, SiO₂, SiO₃ y con menor acidez el TiO₂ están formados por átomos de capas electrónicas saturadas o iones saturados donde los argumentos químicos y estructurales muestran que los centros activos ácidos y básicos deben estar presentes en la superficie de compuesto sólido a determinadas temperaturas.

Soportes	% de Selectividad				% Conv.
	Productos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales)	2-metilpentano y 3-metilpentano (isómeros)	Ciclohexano (cíclico)	Benceno (aromático)	
Al₂O₃					
T=500°C	87.47	7.50	0.51	4.49	1.33
T=400°C	55.85	26.94	1.28	15.92	0.24
TiO₂					
T=500°C	87.36	6.98	1.96	3.68	1.21
T=400°C	54.22	25.63	1.63	18.49	0.10
SiO₂					
T=500°C	83.50	9.09	2.21	5.18	1.73
T=400°C	55.66	24.55	1.63	18.15	0.13

Tabla V.4 % conversión, selectividad y distribución de productos de la reacción a 400°C y 500°C para los soportados de Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂.

V.3.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL N-HEXANO

La evaluación del comportamiento catalítico de las muestras se llevó a cabo en el sistema de reacción descrito en el capítulo IV, en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y en un intervalo de tres horas. La reacción de hidrogenólisis o hidrodeseintegración del n-hexano conduce a la formación de diferentes productos de reacción, en este estudio los productos identificados a la salida del reactor se dividen en cuatro grupos los cuales son: productos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales de C₁ a C₅), isómeros de n-hexano (2-metilpentano y 3-metilpentano), cíclico de n-hexano (ciclohexano) y como aromático (benceno).

La evaluación de las propiedades catalíticas se realizó desde dos puntos de vista; el primero de ellos considera la actividad catalítica total siguiendo el consumo de n-hexano durante la reacción en función del tiempo de desactivación. Esto nos proporciona una idea acerca de la habilidad del catalizador para transformar el n-hexano o mejor dicho la ruptura de ligaduras carbón-carbón y la formación de ligaduras carbón-hidrógeno. El segundo punto de vista considera el estudio de la distribución de los productos a la salida del reactor, el cual está relacionado con la selectividad del catalizador.

La actividad total del catalizador representada por el porcentaje de conversión del n-hexano muestra el comportamiento catalítico de los catalizadores soportados a 400°C **Figuras**

V.13, V.14 y V.15. Las curvas presentan la desactivación característica para este tipo de reacción, a condiciones de flujo de 20 ml/seg y a diferentes masas de catalizador (la masa varió de 100mg a 30mg en los tres soportes utilizados: alúmina, titania y sílice), debido a que el Ir tiene una actividad intrínseca de más de dos ordenes de magnitud con respecto a su homólogo de Pt, esto significa que a medida que se adicionaba Ir al Pt aumentaba considerablemente la actividad de los catalizadores bimetalicos y el proposito principal de este trabajo es manejar conversiones menores de 15%, para poder utilizar la ecuación de velocidad de reacción para reactores de tipo diferencial.

Se puede observar en las figuras antes mencionadas que los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Pt e Ir se comportan de manera similar, es decir hay desactivación de todos ellos en las primeras dos horas de reacción, se estabiliza y permanecen constantes en la última hora. Los catalizadores más activos son los soportados en alúmina, seguidos por los de titania y presentando menor actividad los soportados en sílice. De estas observaciones se puede decir que el iridio independientemente del soporte utilizado presenta una actividad intrínseca mayor a la del platino y los catalizadores bimetalicos presentan actividades que los sitúan en términos generales más cerca del Ir que del Pt.

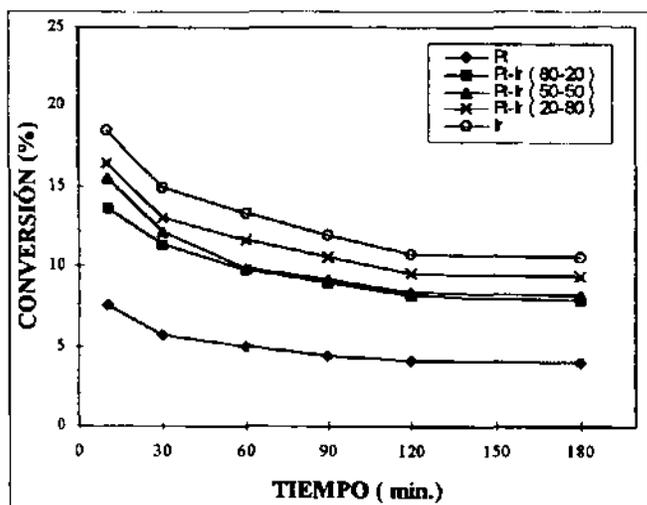


Figura V.13. Curvas de desactivación de catalizadores soportados en Al₂O₃.

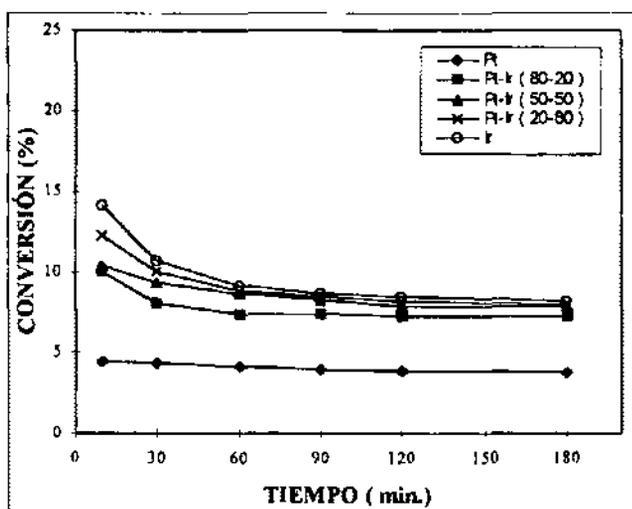


Figura V.14 Curvas de desactivación de catalizadores soportados en TiO₂.

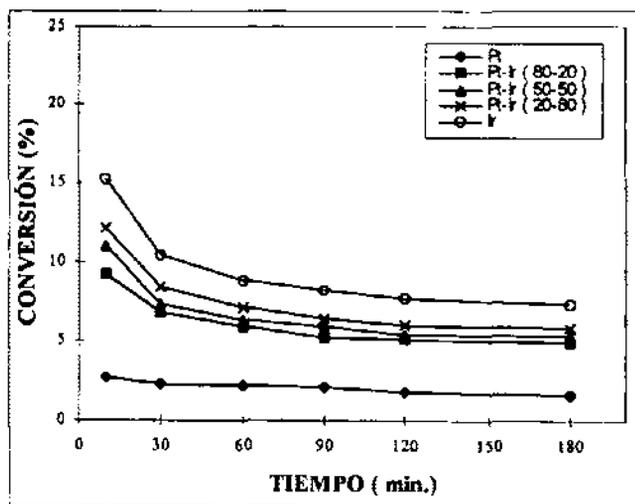


Figura V.15 Curvas de desactivación de catalizadores soportados en SiO₂.

V.3.3 CÁLCULO DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Cuando el reactor alcanza las condiciones de estado estacionario se determina el porcentaje de conversión total a la temperatura de 400°C. Con estos valores y conociendo la presión de vapor del n-hexano a 0°C y la masa de los catalizadores se procede a calcular la velocidad de reacción en unidades de moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador. La ecuación que permite calcular la velocidad de reacción para reactores de tipo diferencial es:

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{^{\circ}\text{K}} \times \frac{1000}{M} \times \frac{\%C}{100} \quad (\text{V.7})$$

En donde:

V = Velocidad de reacción (moles de reactivo/seg gramo de catalizador)

F = Flujo de reactivo (ml/seg)

P = Presión de vapor de n-hexano (mmHg)

T = Temperatura del medio ambiente (°K)

M = Masa del catalizador en el reactor (mg)

%C = Porcentaje de conversión total.

En la **Tabla V.5** se presentan los porcentajes de conversión y de velocidad de reacción para las tres series de catalizadores en la última hora de reacción debido que los catalizadores alcanzan su estabilidad y permanecen constantes, como se puede observa en las curvas de desactivación.

En la tabla se observa que el comportamiento de la velocidad de reacción es similar al porcentaje de conversión, es decir a medida que el tiempo de reacción transcurre la velocidad de reacción y el porciento de conversión disminuyen, el comportamiento es generalizado en todos los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados tanto en alúmina, titanía y sílice en sus diferentes concentraciones

Catalizadores	Tiempo (min)	% Conversión	Velocidad Reacción (mol/seg gr)
Al₂O₃	Pt	120	4.09
		180	3.95
Pt-Ir (80-20)	120	8.13	
	180	7.88	
Pt-Ir (50-50)	120	8.36	
	180	8.11	
Pt-Ir (20-80)	120	9.54	
	180	9.29	
Ir	120	10.73	
	180	10.48	
TiO₂	Pt	120	3.81
		180	3.69
Pt-Ir (80-20)	120	7.26	
	180	7.22	
Pt-Ir (50-50)	120	7.86	
	180	7.83	
PT-Ir (20-80)	120	8.13	
	180	7.98	
Ir	120	8.40	
	180	8.14	
SiO₂	Pt	120	1.78
		180	1.58
Pt-Ir (80-20)	120	5.09	
	180	4.89	
Pt-Ir (50-50)	120	5.42	
	180	5.27	
Pt-Ir (20-80)	120	5.99	
	180	5.79	
Ir	120	7.69	
	180	7.29	

Tabla V.5 Desactivación de catalizadores soportados en Al₂O₃ y velocidad de reacción a 400°C

V.3.4 SELECTIVIDAD CATALÍTICA DE LA REACCIÓN DE N-HEXANO.

La distribución y el porcentaje mol de los productos a la salida del reactor como función del tiempo de desactivación se muestran en la **Tabla V.6** donde se presenta la selectividad promedio de cada producto de hidrogenólisis o hidrodeseintegración de n-hexano para cada soporte en las tres horas de reacción.

% de Selectividad				
Catalizadores	Productos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales)	2-metilpentano y 3-metilpentano (isómeros)	Ciclohexano (cíclico)	Benceno (aromático)
Al₂O₃				
Pt	37.69	17.02	25.23	20.06
Pt-Ir (80-20)	57.84	10.42	20.98	10.76
Pt-Ir (50-50)	87.55	2.65	8.32	1.48
Pt-Ir (20-80)	88.97	2.57	7.42	1.04
Ir	93.20	1.18	5.16	0.46
TiO₂				
Pt	43.36	22.78	8.57	25.29
Pt-Ir (80-20)	49.45	16.81	8.90	24.84
Pt-Ir (50-50)	50.79	16.30	9.35	23.56
Pt-Ir (20-80)	54.72	15.75	10.19	19.34
Ir	59.81	14.41	10.41	15.37
SiO₂				
Pt	37.41	22.62	20.12	19.85
Pt-Ir (80-20)	48.44	14.97	19.40	17.19
Pt-Ir (50-50)	69.01	10.67	12.98	7.34
Pt-Ir (20-80)	72.58	8.03	12.63	6.76
Ir	93.00	1.59	3.89	1.52

Tabla V.6 % de selectividad y distribución de los productos de la reacción de hidrodeseintegración de n-hexano a 400°C, para los catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂.

La selectividad para cada producto se determinó con la ecuación descrita en el capítulo IV. Los productos de reacción fueron interpretados por factores de respuesta de acuerdo al tipo de columna del cromatógrafo, en este caso se utilizó una columna SE-30 con longitud de 2m para compuestos orgánicos, la identificación de los productos se realizó con el tiempo de residencia y el factor de respuesta de cada uno de los productos que se registraban en el cromatógrafo. **La Tabla**

V.7 presenta los productos de reacción identificados a su tiempo de residencia a las condiciones de operación de flujo y masa antes mencionadas.

Productos de reacción	Tiempo de reacción (min.)
metano	1.50
etano	1.62
propano	1.88
butano	2.26
2-metil butano	3.90
pentano	4.25
ciclopentano	6.47
2-metil pentano	6.74
3-metil pentano	7.68
n-hexano	8.79
metil ciclopentano	9.16
benceno	10.32
ciclohexano	12.44

Tabla V.7 Identificación de productos de la reacción de hidrogenación de n-hexano

El propósito de este trabajo es presentar los principales productos de hidrogenación o hidrogenación de la reacción de n-hexano los cuales se clasifican en cuatro grupos:

Productos de hidrogenación = hidrocarburos lineales ($C_1 - C_5$).

Isómeros del n-hexano = 2-metilpentano y 3-metilpentano.

Cíclico = ciclohexano (C_6H_{12}).

Aromatico = benceno (C_6H_6).

Los productos que no aparecen en la clasificación como el 2-metil butano, ciclopentano y metil-ciclopentano se canalizaron como productos secundarios de hidrogenación por no contribuir directamente como isómeros ó cíclicos en la selectividad del n-hexano. De la **Tabla V.6** podemos comentar que los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 la selectividad favorece al hidrocrqueo y la deshidrociclización y cuando los catalizadores son soportados en TiO_2 se favorece el hidrocrqueo, la ciclización e isomerización.

V.3.5 ACTIVIDAD POR SITIOS (TURNOVER)

En la **Tabla V.8** se resumen los valores de turnover calculados para los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 en la última hora de reacción de acuerdo como se han reportado los resultados de porcentaje de conversión y velocidad de reacción, porque el catalizador se estabilizó en la última hora y permaneció constante. Los valores de turnover como las velocidades de reacción tienen un comportamiento similar disminuyendo conforme se aumenta el tiempo de desactivación. Por otra parte, los átomos metálicos en la superficie (N_s) aumentan a medida que la concentración del Ir es adicionada al catalizador de Pt de acuerdo a los datos reportados de la **Tabla V.2**. Estos comportamientos se observan con mayor detalle en las **Figuras V.16, V.17 y V.18** donde la disminución del turnover con respecto al tiempo de reacción en el intervalo de las tres horas de reacción es para el catalizador de Pt soportado en los tres soportes y el mayor turnover se presentó para el catalizador de Ir, los bimetálicos tiene una tendencia de mayor turnover cuando se adiciona Ir de acuerdo a la concentración que se indica.

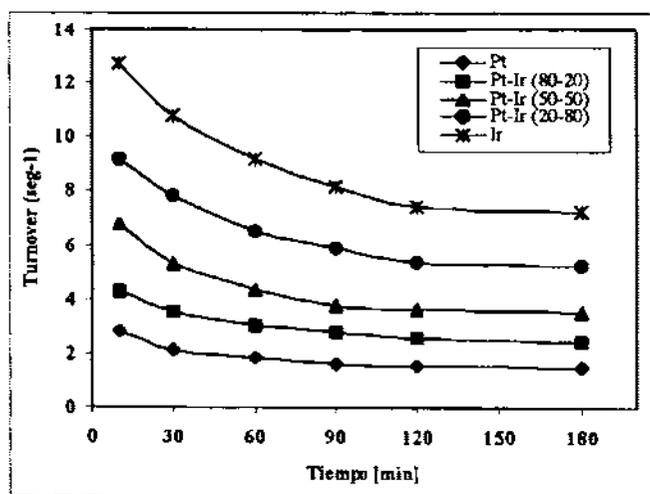


Figura V.16 Turnover en función del tiempo de desactivación para la serie de catalizadores soportados en Al_2O_3 .

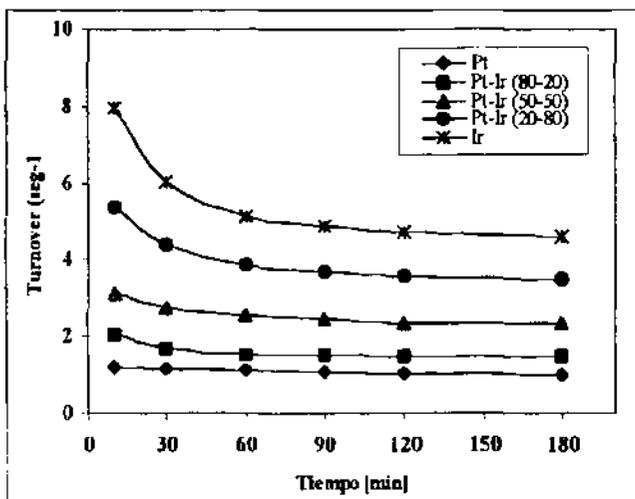


Figura V.17 Turnover con función del tiempo de desactivación para la serie de catalizadores soportados en TiO_2 .

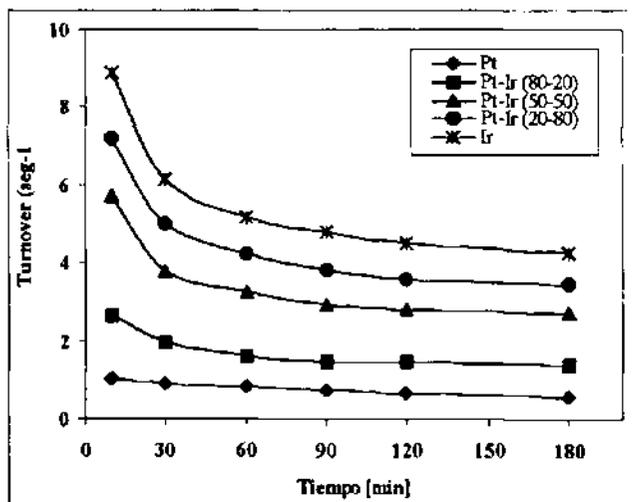


Figura V.18 Turnover con función del tiempo de desactivación para la serie de catalizadores soportados en SiO_2 .

Catalizadores	Tiempo (min)	% Conversión	Velocidad Reacción (mol/seg gr)	Turnover (seg ⁻¹)
Al₂O₃ Pt	120	4.09	2.02E-5	1.52
	180	3.95	1.95E-5	1.47
Pt-Ir (80-20)	120	8.13	4.02E-5	2.54
	180	7.88	3.89E-5	2.47
Pt-Ir (50-50)	120	8.36	8.27E-5	3.65
	180	8.11	8.02E-5	3.54
Pt-Ir (20-80)	120	9.54	15.7E-5	5.36
	180	9.29	15.3E-5	5.22
Ir	120	10.73	2.65E-5	7.37
	180	10.48	25.9E-5	7.20
TiO₂ Pt	120	3.81	0.94E-5	1.02
	180	3.69	0.91E-5	0.99
Pt-Ir (80-20)	120	7.26	1.79E-5	1.49
	180	7.22	1.78E-5	1.48
Pt-Ir (50-50)	120	7.86	3.88E-5	2.33
	180	7.83	3.87E-5	2.32
Pt-Ir (20-80)	120	8.13	8.04E-5	3.55
	180	7.98	7.89E-5	3.48
Ir	120	8.40	13.8E-5	4.72
	180	8.14	13.4E-5	4.57
SiO₂ Pt	120	1.78	0.44E-5	0.66
	180	1.58	0.39E-5	0.58
Pt-Ir (80-20)	120	5.09	1.25E-5	1.45
	180	4.89	1.20E-5	1.39
Pt-Ir (50-50)	120	5.42	3.35E-5	2.79
	180	5.27	3.25E-5	2.71
Pt-Ir (20-80)	120	5.99	5.92E-5	3.55
	180	5.79	5.72E-5	3.43
Ir	120	7.69	9.51E-5	4.49
	180	7.29	9.01E-5	4.26

Tabla V.8. % de conversión, velocidad de reacción y número de Turnover (n-hexano convertidos por sitio metálico/seg), para los catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

VI.1.1 QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO.

En las Figuras V.1, V.2 y V.3 se muestran las isothermas de adsorción tipo Langmuir de los catalizadores soportados en alúmina, titania y sílice, en la Tabla V.2 se indica la cantidad de hidrógeno quimisorbido en la monocapa (N_{ads}) los resultados mostraron que la cantidad de moles adsorbidas de hidrógeno en el Pt aumenta a medida que la concentración de Ir se incrementa. Es decir, la adición de Ir a Pt quimisorbe dos veces más que el Pt monometálico, teniendo el mismo comportamiento los tres soportes utilizados. Cuando el soporte es sílice, se observó que el catalizador monometálico de Pt tiene un tamaño de partícula de prácticamente el doble de lo observado en el Ir. Esta observación es parecida a los catalizadores soportados en titania, pero no ocurre esa misma tendencia cuando el soporte es alúmina donde el tamaño de partícula es del mismo orden de magnitud.

Los catalizadores soportados en alúmina tiene dispersiones mayores que los soportados en titania y sílice. Por lo tanto, la mejor dispersión de la fase metálica está en los catalizadores soportados en alúmina y esto puede estar correlacionado con el tipo de interacción que se establece entre el precursor metálico de tipo ácido (H_2PtCl_6 e H_2IrCl_6) y la superficie de la alúmina (de carácter anfótero) proporcionando a los catalizadores una dispersión mayor, donde los iones $[PtCl]^{2-}$ y $[IrCl]^{2-}$ interactúan con los iones de la alúmina Al^{3+} en este caso como iones con comportamientos básicos y no ácidos. En el caso de la titania y la sílice los complejos $[PtCl]^{2-}$ y $[IrCl]^{2-}$ son especies con carga negativa, las cuales son repelidas con las cargas negativas de la superficie de la sílice y la titania interaccionando con el precursor y con el soporte ocasionando disminución en la dispersión. El tamaño de partícula y la distribución del metal tiene una fuerte dependencia con las propiedades físicas del soporte, así como también de los tratamientos térmicos (óxido-reducción) ocasionando mayor o menor dispersión en los catalizadores

soportados, esto hace suponer que el tipo de precursor no afecta la dispersión y el tamaño de partícula en el caso de la alúmina, pero si afecta considerablemente en titania y sílice, probablemente utilizando un precursor organometálico las dispersiones de los catalizadores soportados en TiO_2 y SiO_2 serán más parecidos a sus homólogos de alúmina. Estos datos experimentales coinciden con los resultados reportados por Bong y Seong [39] donde utilizan catalizadores bimetalicos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Conociendo el número de moles de gas quimisorbidas por el catalizador (N_{ads}), se puede calcular la dispersión de la muestra y el tamaño promedio de la partícula. Para los catalizadores soportados en Al_2O_3 el Pt presentó baja dispersión comparado al Ir o a los bimetalicos. Acerca del los catalizadores soportados en TiO_2 y SiO_2 la tendencia fue similar ya que estos presentaron un tamaño de partícula menor a medida que se adicionaba Ir al Pt, ver **Tabla V.2**.

VI.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

VI.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Con base a los diámetros de partículas obtenidos por esta técnica, se calculó el tamaño de partícula promedio para los catalizadores de las series 1, 2, y 3. Por ejemplo para los catalizadores de la serie 1 soportados en Al_2O_3 se observó un tamaño de partícula de 44, 42, 39, 36 y 32 Å en Pt, Pt-Ir (80-20), Pt-Ir (50-50), Pt-Ir (20-80) e Ir respectivamente. Para los catalizadores de la serie 2 soportados en TiO_2 el tamaño de partícula fue de 59, 56, 48, 45 y 38 Å, ver **Tabla V.3**, teniendo las partículas de mayor diámetro los catalizadores de la serie 3 soportados en SiO_2 variando desde 82, 71, 66, 60 y 51 Å.

Analizando los resultados de las **Tablas V.2 y V.3** podemos observar que el tamaño promedio de partícula determinado utilizando las dos técnicas independientes como es la quimisorción de hidrógeno y la microscopia electrónica de transmisión (TEM), están en muy buen acuerdo. El tamaño mayor de partícula es para los catalizadores soportados en SiO_2 , seguido de los catalizadores en TiO_2 y con menor tamaño en los catalizadores de Al_2O_3 , también se observó que a medida que se adiciona Ir disminuye el tamaño de partícula independientemente del tipo de soporte como se menciona en la sección de quimisorción.

Al hacer un análisis de los gráficos de distribución de tamaño de partícula se encontró que cuando el soporte es Al_2O_3 los monometálicos Pt e Ir no presentan una diferencia muy grande con respecto a los bimetalicos Pt-Ir encontrándose partículas desde 20 hasta 60Å **Figura V.4**, para la serie 2 el Pt presentó partículas de 50 a 120Å, el Ir presentó partículas de 30 a 70Å y en los bimetalicos variaron de 30 a 120 Å **Figura V.5**, en cuanto a la serie 3, la distribución del tamaño de partícula del Pt fue de 70 a 150Å, el Ir fue de 50 a 80Å y en los bimetalicos variaron de 50 a 150Å **Figura V.6**. Siendo estos resultados parecidos a los encontrados por Fogar y Jaeger [11, 23] cuando el ácido hexacloroplatinico y el ácido hexacloroiridico se oxidan en O_2 y se reducen en H_2 a temperatura mayor de 300°C, pero cuando estos catalizadores son tratados a temperatura menor de 300°C su comportamiento es totalmente diferente. Los resultados muestran la importancia de las condiciones de preparación y tratamientos térmicos de óxido-reducción para la dispersión de los catalizadores y la formación de cúmulos bimetalicos altamente dispersos.

Obsérvese que en la Al_2O_3 las distribuciones de las partículas son más pequeñas a diferencia de los catalizadores soportados en SiO_2 en los cuales se indicó que el intervalo de distribución es mayor, el porcentaje de distribución de las partículas más pequeñas correspondieron siempre a los catalizadores bimetalicos, esto quiere decir que al adicionar Ir al Pt la distribución del tamaño de partícula cambia, disminuyendo en todos los catalizadores bimetalicos excepto para los soportados en Al_2O_3 en los cuales la disminución del tamaño de partícula fue menor en comparación con los bimetalicos.

VI.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HREM) nos permiten visualizar con mayor detalle la morfología y estructura cristalina de una partícula metálica determinada en el catalizador. En las **Figuras V.10 y V.11** se muestran partículas representativas observadas en los catalizadores bimetalicos Pt-Ir, las cuales presentan reducción atómica de red y estructura regular en la superficie.

El catalizador modelo se sometió a un tratamiento de reducción en hidrógeno a 450°C, la medida de distancia interplanar en las direcciones señaladas de las figuras dió como resultado un parámetro de red de 1.9620 Å para el Pt y de 1.9197 Å para el Ir, los cuales corresponde al plano cristalografico (200) tanto para el Pt como para el Ir.

VL2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Las difracción de rayos-X proporciona información sobre la estructura y las posibles fases químicas presentes.

En la Figura V.12 se observó la serie de difractogramas de los catalizadores Pt-Ir soportados en sílice con una carga metálica del 4%. Se pueden apreciar los picos característicos del Pt e Ir bien definidos, de acuerdo a estos resultados se puede comentar que se forma una aleación, esto quiere decir que a medida que se aumenta la concentración de Ir al Pt existe un corrimiento de los picos de Pt al plano cristalográfico del Ir. Esto implica que hay miscibilidad entre los dos metales y contradice el diagrama de fases reportado en el apéndice y esta de acuerdo con la explicación de Sinfelt y Via [10] donde encontraron que las partículas pequeñas de Ru-Cu, Os-Cu y Pt-Ir forman cúmulos bimetalicos, originando una controversia. Estos resultados cuestionan la aplicabilidad de los diagramas de fases de sólidos para los cúmulos bimetalicos. Esto se confirma con los estudios de microscopía electrónica de alta resolución, donde se observó claramente la formación de las partículas monometálicas de Pt e Ir y bimetalicas de Pt-Ir. La adición de Ir influye en la formación de conglomerados de átomos sobre la superficie del Pt causando variaciones en el tamaño de las partículas y en el corrimiento de los picos del Pt al Ir modificando los parámetros de red de acuerdo a la distancias interplanares y a los planos cristalográficos, comentados en la sección de microscopía electrónica de alta resolución. Por otra parte, el difractograma también presentó la formación de un óxido de Ir (IrO_2) en la muestra bimetalica Pt-Ir (20-80) posiblemente se deba porque se retiró caliente la muestra después del tratamiento térmico ocasionando la oxidación de los metales.

Es importante mencionar que en el SiO_2 al 1% en carga metálica no se caracterizaron por rayos-X porque la técnica es muy poco sensible a tamaño de partícula menores de 50 Å. En cuanto a los catalizadores soportados en TiO_2 y Al_2O_3 se descartaron ya que los soportes presentan interferencia con las fases metálicas involucradas.

VI.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL N-HEXANO Y DE LOS SOPORTES.

La reacción empleada para probar la actividad catalítica de los catalizadores fue la hidrogenólisis ó hidrodesintegración de n-hexano a temperatura de 400°C produciendo productos de hidrogenólisis lineal o cracking (de carbóno C₁ a C₃), isómeros como el 2-metilpentano y el 3-metilpentano, cíclico como el ciclohexano y el benceno como aromático. Conociendo e identificando los productos de reacción se determinó la actividad catalítica representada por el % de conversión en un intervalo de 10 a 180 minutos, registrandose cada 30 min hasta que el catalizador se estabilizó y permaneció constante.

En las Figuras V.13, V.14 y V.15 se representa el % de conversión contra el tiempo de reacción de cada catalizador soportado. En las figuras se observó una desactivación de todos los catalizadores en las primeras dos horas de reacción, se estabilizan y permanecen constantes en la última hora. Los catalizadores más activos son los soportados en alúmina, seguidos por los de titania y presentando menor actividad los soportados en sílice. La adición de Ir a Pt incrementa el % de conversión, se mejora la estabilidad del catalizador y disminuye el tiempo de desactivación. El catalizador se estabiliza en un intervalo de 120-180 min. probablemente por la destrucción de los depositos de coque presentes en la superficie. Por lo tanto, la adición de Ir al Pt induce una disminución en la cantidad de coque depositado como lo reporta Barbier y colaboradores [2], donde explican que este cambio esta relacionado con la alta actividad hidrogenolítica del catalizador bimetalico y de acuerdo con la explicación de Carter y colaboradores [24] quienes sugieren que la adición del Ir o Re al Pt provoca la transformación de precursores de coque por hidrogenólisis ocasionando la disminución de los depósitos de coque y modificando la naturaleza del mismo, el cual llega a ser más deshidrogenado. Sin embargo, los catalizadores bimetalicos coquizados a presión atmosférica independientemente del soporte muestran la presencia de mayor cantidad de hidrocarburos ligeros, esto implica que los productos ligeros están adsorbidos sobre la fase metálica. En el caso del Pt monometalico es menor la selectividad de hidrocarburos ligeros por la presencia de mayor cantidad de depósitos de coque, caso contrario al Ir monometalico donde presenta mayor selectividad a los hidrocarburos lineales. Esto hace suponer que el Ir tiene una actividad intrínseca más alta para el hidrocrqueo que el Pt.

A condiciones de reformación comercial los catalizadores Pt-Ir tiene una actividad alta y mejor actividad permanente que el catalizador de Pt, debido a que el sinergismo entre el Pt e Ir tiene una capacidad superior para hidrogenar el precursor de coque. El comportamiento del Pt-Ir es diferente a los catalizadores de Pt e Ir y mucha de esta diferencia se atribuye a su asociación muy próxima entre el Pt e Ir como un catalizador aleado.

En general la actividad de los catalizadores bimetalicos aumenta rapidamente conforme se adiciona Ir de acuerdo a las concentraciones atómicas total coincidiendo estos resultados con los reportados por Bong y Seong [39] al estudiar la actividad, selectividad y estabilidad del sistema Pt-Ir soportado en alúmina.

Por otra parte, cabe mencionar que al disminuir la cantidad de masa de los catalizadores Pt, Ir y Pt-Ir no afectan el comportamiento catalítico; siempre el Ir aumenta la actividad del catalizador independientemente de la concentración que se maneje, esto implica que a mayor concentración de Ir mayor actividad del catalizador.

En cuanto a la actividad de los soportes **Tabla V.4** se observó que a temperatura de 400°C la actividad del soporte es de 0.10 a 0.13 % en TiO_2 y SiO_2 respectivamente, y de 0.24 % en el Al_2O_3 lo cual se puede considerar despreciable no afectando considerablemente la actividad del catalizador, pero a la temperatura de 500°C la actividad intrínseca del soporte afecta de 1.13 a 1.33 % la actividad total del catalizador, debido probablemente al efecto ácido-base de Bronsted-Lowry y de Lewis donde el carácter ácido del soporte se convierte en un donador de protones y la base en un aceptor de protones ó dicho de otra forma el ácido puede formar un enlace covalente aceptando un par de electrones de una base que puede formar un enlace covalente donando un par de electrones.

VI.3.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN

En las **Tablas V.5** se presentan los porcentos de conversión y las velocidades de reacción a 400°C para las tres series de catalizadores en la última hora de reacción, cuando los catalizadores alcanzaron su estabilidad y permanecieron constantes como se puede observar en las curvas de desactivación antes mencionadas.

El catalizador más activo (de mayor conversión) presenta la velocidad de reacción más alta, de acuerdo al siguiente orden: $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ir}/\text{TiO}_2 > \text{Ir}/\text{SiO}_2$, este mismo comportamiento es

general para los catalizadores bimetalicos Pt-Ir (80-20), Pt-Ir (50-50), Pt-Ir (20-80) y Pt monometalico según al orden y tipo de soporte. Como se observó en la tabla antes mencionada la variación de las velocidades de reacción tienen un comportamiento similar al del porcentaje de conversión. En general todos los catalizadores tanto monometalicos como bimetalicos a medida que el tiempo transcurre la velocidad de reacción y el % de conversión disminuyen.

VI.3.2 SELECTIVIDAD DEL N-HEXANO.

La selectividad del n-hexano fue estudiada en función del tiempo de reacción a una temperatura determinada de 400°C con el propósito de conocer los productos que se forman en el transcurso de la reacción y de esta manera poder determinar la orientación de los productos formados. La reacción de n-hexano en presencia de hidrógeno produce productos de hidrogenólisis o cracking, isómeros, cíclicos y aromático tanto en los catalizadores monometalicos de Pt e Ir como en los bimetalicos de Pt-Ir soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 .

En las Tablas V.6 se muestra el % de selectividad promedio y la distribución de los productos formados para cada soporte en las tres horas de reacción. Los productos de reacción fueron interpretados por factores de respuesta de acuerdo al tipo de columna del cromatógrafo, la identificación de los productos se realizó de acuerdo al tiempo de residencia y al factor de respuesta. El propósito de este trabajo es presentar los principales productos representativos de la reacción de n-hexano los cuales se clasificaron en 4 grupos: aromático (formación de benceno), cíclico (formación de ciclohexano), isómeros (formación del 2-metilpentano y 3-metilpentano) y productos de hidrogenólisis (formación de hidrocarburos lineales de carbono C_1 a C_5), los productos que no aparecen en la clasificación se canalizaron como productos secundarios de hidrogenólisis por no contribuir directamente como isómeros o cíclicos del n-hexano.

En los catalizadores soportados en Al_2O_3 se observó que el monometalico de Pt, es más selectivo a la formación de hidrocarburos lineales y ciclohexano, seguido del benceno y de los isómeros 2-metilpentano y 3-metilpentano. Comparando este catalizador con los bimetalicos Pt-Ir (80-20) y Pt-Ir (50-50) se aprecia el efecto del segundo metal aumentando rápidamente la cantidad de hidrocarburos lineales y en menor cantidad el ciclohexano, disminuyendo la formación de benceno e isómeros del n-hexano. Con lo que respecta al bimetalico Pt-Ir (20-80) y al Ir monometalico estos presentan una selectividad del 85 al 92% a hidrocarburos lineales, seguidos

del ciclohexano y por último la formación del 2-metilpentano, 3-metilpentano y benceno. Esto quiere decir que los catalizadores soportados en alúmina son selectivos a productos de hidrocrqueo y de deshidrociclización cambiando la selectividad cuando se adiciona Ir que cuando se tiene Pt monometálico, este comportamiento es similar a los resultados reportados por Rice y Kang Lu [13].

Con el catalizador monometalico de Pt soportado en TiO_2 , la selectividad favoreció a los hidrocarburos lineales, en seguida del 2-metilpentano, 3-metilpentano y benceno y por último el ciclohexano. Para los bimetalicos Pt-Ir (80-20), Pt-Ir (50-50) y Pt-Ir (20-80), así como el monometalico de Ir la tendencia fue muy similar a la del Pt en la formación de hidrocarburos lineales en un 50 a 60 %, pero en estos casos los catalizadores favorecen un poco más la formación de benceno, seguido del 2-metilpentano, 3-metilpentano y por último el ciclohexano. Estos resultados indicaron que los catalizadores soportados en titania son selectivos a los productos de hidrocrqueo, aromatización e isomerización, este comportamiento de los catalizadores se atribuye a cambios estructurales adicionales de las particulas metálicas debido probablemente a la fuerte interacción metal soporte (SMSI) del tipo propuesto por Tauster [15] y Hosley [16].

En el catalizador de Pt soportado en SiO_2 , el orden de selectividad fue primero para la formación de hidrocarburos lineales, seguido del 2-metilpentano, 3-metilpentano y benceno con cantidades muy similares y por último el ciclohexano. En los bimetalicos Pt-Ir (80-20), Pt-Ir (50-50) y Pt-Ir (20-80)) se observó la formación de hidrocarburos lineales y de ciclohexano, disminuyendo la formación de los isómeros del n-hexano y benceno. Por último el catalizador de Ir tiene una selectividad del 90 al 95% a los hidrocarburos lineales, seguido del ciclohexano, el 2-metilpentano y 3-metilpentano y benceno. Como se puede observar la tendencia de los catalizadores soportados en sílice es muy similar a los catalizadores soportados en alúmina, excepto para el Pt monometálico donde la tendencia es al hidrocrqueo, isomerización y ciclización.

VI.3.3 ACTIVIDAD POR SITIO (TURNOVER)

Relacionando el efecto del Ir sobre la actividad catalítica por sitio del Pt muestra que el Ir tiene mucho más alta velocidad de Turnover para la hidrogenólisis de hidrocarburos lineales o hidrocrackeo que para la deshidrociclización, aromatización e isomerización, como lo indica la tabla de selectividad. En las Figuras V.16, V.17 y V.18 se presenta el comportamiento de las series de catalizadores donde se observó la variación del Pt-Ir en función del tiempo. La velocidad de Turnover para la hidrogenólisis en el Ir es de más de dos ordenes de magnitud con respecto al Pt.

Por otro lado los análisis de los resultados experimentales no nos permiten una descripción detallada de las diferencias en la composición. Sin embargo es concebible que la composición del Ir modifica la actividad superficial del Pt. En otras palabras las partículas monometálicas de Pt presentan diferentes orientaciones y frecuentemente se modifican sus propiedades cambiando las orientaciones original de las partículas por cambios de enlace en su estructura disminuyendo la formación de coque y aumentando la actividad, lo cual se refleja claramente en el sistema bimetalico Pt-Ir con respecto al monometálico de Pt.

VI.4 APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.

Una gran número de catalizadores con aplicaciones en la industria de la transformación química en general, principalmente en la industria petrolera, son aquellas que contienen en su formación metales del grupo del platino[66].

En la síntesis de moléculas con interés biológico, en la fabricación de electrodos, la fabricación de catalizadores, así como un sinnúmero de utensilios tales como espátulas, crisoles, termopares etc., en alguna de sus etapas o en el producto final consumen o contienen algún tipo de metal noble. Es usual que cuando se diseña algún experimento químico se contemple el costo del mismo. Si en alguna etapa se requiere de metales nobles para su realización, casi por los general, el experimento se desecha o bien se realiza con metales menos costosos o de plano se cambia la experimentación programada. Este tipo de decisiones no sólo las toman los investigadores del tercer mundo, sino que también en los países del llamado primer mundo los costos de los materiales para la realización de un proyecto son tomados en cuenta muy seriamente. En muchas ocasiones se intenta desarrollar nuevos procesos con materiales menos costos pero lamentablemente en la mayoría de los casos no se logra tener la misma calidad del producto, por lo que no es posible que los materiales tengan una aplicación industrial. En general lo que se tiene que contemplar, cuando es indispensable el uso de los metales nobles, es la proyección a futuro del precio de los mismos así como su abundancia relativa en la naturaleza.

PLATINO.

Es el metal con el mayor número de aplicaciones en los procesos catalíticos. Sus aplicaciones son en la industria de transformación del petróleo en procesos como: obtención de gasolinas con mayor índice de octano (reformado), obtención de gasolinas con bajo contenido en aromáticos, especialmente benceno (isomerización); obtención de gasolinas y olefinas por rompimiento de moléculas pesadas (hidrodesintegración), hidrogenación de aromáticos para la obtención de materias primas para la petroquímica, ciclohexano (nylon), deshidrogenación de parafinas, materias primas para la polimerización como el poliestireno etc.

Entre los fuertes competidores del platino para establecer su precio se encuentra el consumo del mismo en la joyería. La moda de las joyas "platinadas" ha propiciado un aumento en

su consumo, además, las inversiones fuertemente especulativas hacen que el platino tenga una gran demanda actualmente. Su precio en el mercado dependerá de éstas y otras aplicaciones, como un ejemplo tenemos que, el alto valor del platino actualmente se debe a su aplicación en el llamado mofle catalítico. La noticia de un posible fin de la recesión, y por lo tanto de una demanda creciente de automotores para los próximos años, sería un aviso favorable para que la especulación tenga sus efectos.

Es el convertidor catalítico el mayor consumidor de platino de la industria. La búsqueda continua de la sustitución del mismo por otros metales de menor precio como lo sería el cobre, produciría irremediablemente un colapso mundial en el precio del platino. Los inversionistas o especuladores siempre están pendientes de los avances científicos y lo mismo leen el Scientific American que el Wall Street Journal. Un aumento en la venta de autos, tanto en Estados Unidos como Japón, produce un aumento en las acciones de G.M., Ford, Chrysler, Toyota Nissan etc. y los especialistas de inmediato pasan a la columna de "METALES". El desarrollo de convertidores catalítico usando platino-paladio-rodio o solamente paladio rodio, prevé una disminución en el uso del platino, sin embargo las nuevas legislaciones aplicables a automotores Diesel prevén por el contrario un aumento en el uso del platino. Estos aumentos y disminuciones en la demanda del platino hacen que su precio se prevea como estable.

En la industria química la aplicación del platino ha aumentado debido a la creciente demanda del MTBE (metil-ter-butileter), proceso en el cual se requieren olefinas, las que a su vez se producen utilizando catalizadores de platino. Este MTBE es el que ha permitido la sustitución del plomo en las gasolinas y es adicionado a las llamadas gasolinas oxigenadas.

El precio del platino también se ve afectado por procesos químicos que pronto podría estar en desuso, como lo es la producción de ácido nítrico mediante la oxidación del amoníaco. Este proceso se hace pasando el amoníaco por mallas de platino, convirtiéndolo en óxido de nitrógeno y ácido nítrico para su posterior transformación en nitrato de amonio y finalmente en fertilizantes. Este tipo de industrias nada limpias para su permanencia requieren de procesos purificadores de los gases reactantes que se escapan a la atmósfera y de ahí una adicional demanda de platino y que este uno de los mejores catalizadores para eliminar los contaminantes. La eliminación de contaminantes del Diesel aunado a la instalación de una mayor capacidad de reformado (platino). Las fibras sintéticas requieren materias primas que consumen en algunas de sus etapas de los

catalizadores de platino. La planta instalada de fibras sintéticas tiende a expandirse y la obtención de ortoxileno y anhídrido terfatálico, así como la fabricación de detergentes biodegradables alquil-aromáticos lineales son procesos consumidores de catalizadores de platino. La demanda del platino es estable y nuevas aplicaciones en los procesos catalíticos como la producción de silicones, materia prima para la obtención de plásticos reflejantes en automotores, prevén un ligero aumento en su consumo en la fabricación de catalizadores.

Los procesos químicos que usan platino pueden también tener un encarecimiento por los aparentemente ajenos pero muy cercanos competidores consumistas del mismo. Así mismo, es difícil imaginar que el desarrollo del cómputo afecte el precio de los catalizadores de platino. Sin embargo, la creciente demanda de "Hard Disks", los cuales tienen un pequeño recubrimiento de platino, será una fuerte competidora para la viabilidad de procesos industriales en los cuales interviene el platino. Los mismo acontece por su uso en la aplicación para vidrios de alta calidad para pantallas de cristales líquido. Los tubos de rayos catódicos usados en las pantallas de computadoras portátiles y la creciente fabricación de éstas también afectan el precio del platino, entre otras aplicaciones.

IRIDIO.

El iridio tuvo su mayor oportunidad en la industria de la transformación del petróleo en la fabricación de los catalizadores bimetalicos platino-iridio para la reformación de naftas. Sin embargo, el uso de catalizadores platino-estaño prácticamente eliminó el uso de iridio en la industria petrolera.

Su principal aplicación se encuentra en la industria electroquímica para la producción de cloro y clorato de sodio, así como en la fabricación de dispositivos para la industria aeroespacial. Su precio (70 Dls) y su actividad comparable en algunos casos a la del platino lo hace fuertemente recomendable para su uso en procesos petroquímicos.

Las aplicaciones de iridio por especialidades industriales es uno de los metales que encuentra su mayor aplicación en los procesos químicos.

CONCLUSIÓN

En este trabajo se estudió el comportamiento catalítico de catalizadores de Pt, Ir y Pt-Ir soportados en SiO_2 , TiO_2 y Al_2O_3 en la reacción de hidrogenólisis o hidrogenación de n-hexano a la temperatura de 400°C .

La caracterización de los catalizadores utilizando la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la quimisorción de hidrógeno como técnica de análisis mostró que cuando se utiliza el soporte de Al_2O_3 la dispersión de la fase metálica es mayor que cuando se utilizan los soportes de TiO_2 y SiO_2 . En los tres soportes y en todas las series de catalizadores la adición de Ir al Pt se refleja en una disminución del tamaño de partícula, esto quiere decir que al aumentar la concentración de Ir la dispersión de las partículas aumenta.

Por otra parte, de los resultados obtenidos por microscopía electrónica de alta resolución (HREM) permitió poner en evidencia que las partículas bimetalicas formadas presentan formas regulares bien definidas, con parámetros de red correspondientes al Pt e Ir y con tamaño de partícula $< 10 \text{ \AA}$; no se observó segregación de ninguno de los metales en la superficie del otro, ni la formación de estructuras capa-coraza.

La determinación cuantitativa por rayos-X, mostró evidencias de que se forma una aleación entre los planos cristalográficos de Pt-Ir, esto quiere decir hay un corrimiento de los picos del Ir a los planos cristalográficos del Pt ó viceversa a medida que se aumenta la concentración del Ir al Pt, este comportamiento supone que hay miscibilidad entre los dos metales. Además la adición de Ir influyó en la formación de conglomerados de átomos sobre la superficie del Pt causando variaciones en el tamaño de las partículas modificando el parámetro de red. El difractograma también presentó la formación de un óxido de Iridio (IrO_2) en la muestra bimetalica Pt-Ir (20-80) posiblemente este fenómeno ocurrió al retirar caliente la muestra después del tratamiento térmico ocasionando la oxidación de los metales.

La actividad catalítica representada por el % de conversión indicó que la reacción se desactiva en las primeras dos horas de reacción, se estabiliza y permanece constante en la última hora de reacción, esto sucede en todas las series de catalizadores donde se observó que los catalizadores más activos son los soportados en alúmina, seguidos por los de titania y presentando menor actividad los soportados en sílice. La actividad catalítica para los catalizadores bimetalicos

depende de la concentración de Ir adicionado al Pt, es decir el Ir causa un aumento considerable en el % de conversión de Pt-Ir expuesto, la presencia de partículas bimetalicas en la superficie compuesta por átomos de Pt e Ir forma sitios activos que explican la actividad y selectividad de los catalizadores bimetalicos. Los átomos de Ir que se incorporan a los planos puros del Pt modificando la actividad intrínseca de éste dando lugar a un aumento de actividad y a una modificación de la selectividad en la superficie del catalizador. Además la adición de Ir al Pt presenta gran capacidad para destruir los depósitos de coque, estabiliza el catalizador y disminuye el tiempo de desactivación por los residuos carbonáceos sobre la superficie. La variación de la cantidad de masa en los catalizadores bimetalicos a medida que se adiciona Ir no afectó el comportamiento catalítico; siempre el Ir aumenta la actividad del catalizador de Pt independientemente de la concentración que se maneje, esto es a mayor concentración de Ir mayor actividad.

En cuanto a la actividad catalítica de los soportes se observó que a la temperatura de 400°C la actividad del soporte es despreciable. Por lo tanto, el soporte no afecta la actividad total del catalizador, pero al aumentar la temperatura a 500°C la actividad del soporte si afecta la actividad total del catalizador aumentando de 1.13 a 1.33 %.

Debe mencionarse también que los valores más altos de velocidad de reacción correspondieron a los catalizadores soportados en Al_2O_3 y los menores a SiO_2 , esto se relaciona con lo observado en las figuras de tamaño de partícula. En donde el tamaño sugirió el siguiente orden: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ donde a mayor tamaño de partícula se obtiene menor % de conversión a la misma temperatura y por consiguiente la velocidad de reacción tiende a disminuir. La variación de masa no afectó las velocidades de reacción teniendo un comportamiento similar al del porcentaje de conversión.

En cuanto a la selectividad podemos decir que cuando los soportes son Al_2O_3 y SiO_2 la selectividad se orienta a la producción de hidrocarburos lineales y al ciclohexano favoreciendo el hidrocraqueo y la deshidrociclización. Cuando el soporte es TiO_2 la selectividad se favoreció a la formación de hidrocarburos lineales, al 2-metilpentano, al 3-metilpentano y al benceno, es decir favoreció el hidrocraqueo, la aromatización e isomerización. En las tres series de catalizadores tanto monometalicos como bimetalicos se favoreció considerablemente la formación de productos lineales o de hidrogenólisis, estos hidrocarburos son (metano, etano, propano, butano y pentano).

Los turnover calculados en las tres series de catalizadores tienen el mismo comportamiento de acuerdo a la actividad catalítica de cada catalizador, la adición de Ir al Pt incrementa el turnover del catalizador, la ventaja de adicionar un segundo metal es que incrementa el tiempo de vida del catalizador y el sistema presenta un comportamiento de mayor estabilidad.

Por último, para comprender cabalmente el comportamiento de los catalizadores sólidos es necesario conocer la estructura química de la especie adsorbida. Hasta hora, esto constituye un problema sin solución, excepto en unos cuantos casos. Sin embargo, algunos adelantos recientes en el desarrollo y mejora de diversas técnicas espectroscópicas para el análisis de las propiedades superficiales y globales de los sólidos, han hecho concebir grandes esperanzas. Es muy poco probable que surja una teoría general de catálisis que sea aplicable a una gran variedad de reacciones. Sin embargo, estos nuevos métodos instrumentales de caracterización proporcionan las explicaciones del comportamiento de muchos procesos catalíticos importantes.

APÉNDICE

CÁLCULO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Para preparar 1 gr de catalizador al 1% de carga metálica:

0.01 gr	contenido metálico
<u>0.99 gr</u>	soporte
1.00 gr	catalizador

Datos de los catalizadores:

Solución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) = 250 ml.

Solución de ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6) = 500 ml.

Peso molecular del platino ($P_{M Pt}$) = 195.08 gr / mol.

Peso molecular del iridio ($P_{M Ir}$) = 192.22 gr / mol.

Peso molecular total de la solución de Platino ($P_{M total}$) = 409.82 gr / mol.

Peso molecular total de la solución de Iridio ($P_{M total}$) = 406.93 gr / mol.

Partiendo de la concentración en peso del Pt e Ir (C_{Pt} y C_{Ir})

$$C_{Pt} = \frac{P_{M Pt}}{P_{M total}} = \frac{195.08}{409.82} = 0.4760gr = \frac{476.0mg}{250ml} = 1.904 \frac{mg Pt}{ml} = 0.0097M$$

$$C_{Ir} = \frac{P_{M Ir}}{P_{M total}} = \frac{192.22}{406.93} = 0.4723gr = \frac{472.3mg}{500ml} = 0.946 \frac{mg Ir}{ml} = 0.0049M$$

donde:

M = molaridad del Pt e Ir.

PREPARACIÓN DEL BIMETÁLICO Pt-Ir (50-50)

Partiendo de 0.01gr de contenido metálico tenemos que:

0.005 gr = Pt

0.005 gr = Ir

Para obtener la cantidad necesaria de solución 0.0097 M para el bimetalico:

$$0.005\text{gr Pt} \times \frac{1\text{mol Pt}}{195.08\text{gr Pt}} \times \frac{1\text{lt soln. Pt}}{0.0097\text{mol Pt}} \times \frac{1000\text{ml soln. Pt}}{1\text{lt soln. Pt}} = 2.6423\text{ml soln. Pt}$$

Para obtener la otra cantidad requerida de solución 0.0049 M:

$$0.005\text{gr Pt} \times \frac{1\text{mol Ir}}{192.22\text{gr Ir}} \times \frac{1\text{lt soln. Ir}}{0.0049\text{mol Ir}} \times \frac{1000\text{ml soln. Ir}}{1\text{lt soln. Ir}} = 5.3085\text{ml soln. Ir}$$

Los mismos pasos se siguen para la preparación de los otros catalizadores bimetalicos y monometalicos.

Para este sistema el 1% en peso es igual al % en carga metálica pudiéndose comprobar mediante las siguientes operaciones:

De las ecuaciones:

$$W = M_s + M_m \quad (1)$$

$$N_t = N_1 + N_2 \quad (2)$$

$$N_1 = (X)N_t \quad (3)$$

$$N_2 = (1 - X)N_t \quad (4)$$

$$M_m = (N_{Pt})P_{M Pt} + (N_{Ir})P_{M Ir} \quad (5)$$

$$N_{Pt} = \frac{N_1}{N_{Av}} \quad (6)$$

$$N_{Ir} = \frac{N_2}{N_{Av}} \quad (7)$$

En donde:

W = gr de catalizador

M_s = masa del soporte

M_m = masa metálica

N_t = número de átomos metálicos totales

X = % de carga metálica

N_{Av} = número de Avogadro

Sustituyendo las ecuaciones (6) y (7) en (5); y despejando tenemos que:

$$N_{Av}(M_m) = (N_1)P_{M Pt} + (N_2)P_{M Ir} \quad (8)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3) y (4) en (8):

$$N_{Av}(M_m) = [(X)(N_t)P_{M Pt} + (1-X)(N_t)P_{M Ir}] \quad (9)$$

$$N_{Av}(M_m) = [(X)P_{M Pt} + (1-X)P_{M Ir}]N_t \quad (10)$$

Despejando de (10) y sustituyendo valores:

$$N_t = \frac{N_{Av}(M_m)}{[(X)P_{M Pt} + (1-X)P_{M Ir}]}$$

$$N_t = \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos / mol}(0.01 \text{ gr})}{[(0.5)(195.08 \text{ gr / mol}) + (0.5)(192.22 \text{ gr / mol})]}$$

$$N_t = 3.1102 \times 10^{19} \text{ átomos}$$

Sustituyendo el valor de en las ecuaciones (3) y (4) se tiene:

$$N_1 = (0.5)(3.1102 \times 10^{19} \text{ atomos}) = 1.5551 \times 10^{19}$$

$$N_2 = (0.5)(3.1102 \times 10^{19} \text{ atomos}) = 1.5551 \times 10^{19}$$

Sustituyendo estos dos últimos valores en las ecuaciones (6) y (7):

$$N_{\text{Pt}} = \frac{1.5551 \times 10^{19} \text{ atomos}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos/mol}} = 2.5819 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$N_{\text{Ir}} = \frac{1.5551 \times 10^{19} \text{ atomos}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos/mol}} = 2.5819 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Como nosotros estamos partiendo de soluciones necesitamos convertir estos resultados de moles a mililitros, por lo tanto dividimos entre la concentración de las soluciones para obtener la cantidad de solución requerida para que los catalizadores estén al 1% en carga metálica.

$$\frac{2.5819 \times 10^{-5} \text{ mol Pt}}{0.0097 \text{ mol Pt / lt soln.}} (1000) = 2.6618 \text{ ml soln. Pt}$$

$$\frac{2.5819 \times 10^{-5} \text{ mol Ir}}{0.0049 \text{ mol Ir / lt soln.}} (1000) = 5.2693 \text{ ml soln. Ir}$$

Por lo tanto podemos decir que: al 1% en peso es igual al 1% en carga metálica.

CALCULOS DE QUIMISORSIÓN.

CALCULO DEL BIMETÁLICO Pt-Ir (50-50) / Al₂O₃

Datos de los catalizadores:

Peso molecular del platino ($P_{M\ Pt}$) = 195.08 gr / mol.

Peso molecular del iridio ($P_{M\ Ir}$) = 192.22 gr / mol.

Peso molecular de Pt-Ir (media ponderada) = 193.65 gr / mol

Masa utilizada para quimisorber (W) = 1.571 gr / mol.

Número de Avogadrón (N_{av}) = 6.023×10^{23} átomos / mol

Estequiometría del Pt e Ir (X) = 2

% de metal = 1%.

Densidades (ρ) = 21.45×10^6 gr / m³ para el Pt y 12.2×10^6 gr / m³ para el Ir ,
referencias [43, 65].

Densidad del Pt-Ir (media ponderada) = 16.82×10^6 gr / m³.

Concentración de átomos en la superficie de la fase activa / m² (n_s) = 1.12×10^{19} / m²
para el Pt y 1.30×10^{19} / m² para el Ir, consultar la **Tabla III.3**.

Concentración de átomos en la superficie Pt-Ir (media ponderada) = 1.21×10^{19} / m²

Moles de gas quisorbidas por el catalizador (N_{ads}) = 17.25×10^{-6} de la isoterma de
Langmuir **Figura V.1** se obtuvo este dato.

Número de átomos metálicos en la superficie (N_s) = 20.77×10^{18} átomos / superficie.

Media ponderada de pesos moleculares Pt-Ir.

$$\bar{X} = \frac{\sum W_i X_i}{\sum X_i} = \frac{195.08(50) + 192.22(50)}{(50 + 50)} = 193.65 \text{ gr / mol}$$

Dispersión.

$$D = \frac{(N_{\text{ads}})(X)(P.M)(100)}{(\% \text{ de metal})(W)} = \frac{(17.25 \times 10^{-6} \text{ mol})(2)(193.65 \text{ gr / mol})(100)}{(1\%)(1.571 \text{ gr})} = 0.4252$$

Media ponderada de la concentración de átomos en la superficie Pt-Ir

$$n_s = \frac{(1.12 \times 10^{19} \text{ átomos / m}^2)(50) + (1.30 \times 10^{19} \text{ átomos / m}^2)(50)}{(50 + 50)} = 1.21 \times 10^{19} \text{ átomos / m}^2$$

Media ponderada de la densidades Pt-Ir.

$$\rho = \frac{(21.45 \times 10^6 \text{ gr / m}^3)(50) + (12.2 \times 10^6 \text{ gr / m}^3)(50)}{(50 + 50)} = 16.82 \times 10^6 \text{ gr / m}^3$$

Cálculo de la constante K.

$$K = \frac{6(P.M.)n_s}{(\rho)(N_{\text{av}})} = \frac{6(193.65 \text{ gr / mol})(1.21 \times 10^{19} \text{ átomos / m}^2)}{(16.82 \times 10^6 \text{ gr / m}^3)(6.023 \times 10^{23} \text{ átomos / mol})} = 1.387 \times 10^{-9} \text{ m} \frac{1 \text{ \AA}}{1 \times 10^{-10} \text{ m}} = 13.87 \text{ \AA}$$

Cálculo de tamaño promedio de partícula ϕ .

$$\phi = \frac{K}{D} = \frac{13.87 \text{ \AA}}{0.4252} = 32.6 \text{ \AA} \cong 33 \text{ \AA}$$

Cálculo del número de átomos metálicos en la superficie.

$$N_s = (N_{\text{ads}})(X)(N_{\text{av}}) = (17.25 \times 10^{-6} \text{ mol})(2)(6.023 \times 10^{23} \text{ átomos / mol}) = 20.77 \times 10^{18} \text{ átomos}$$

CÁLCULO DE LA SELECTIVIDAD DEL N-HEXANO (N-C₆H₁₄/H₂)

A partir del cromatógrama, se relaciona el tiempo de retención al hidrocarburo específico, y de acuerdo a la concentración presente de este, se calcula el porcentaje de su abundancia.

Ejemplo:

Para el catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃, después de 1 hrs de reacción:

Área %	Tiempo de Retención	Área Bajo la Curva	Producto Identificado
0.194	1.5	10420	Metano (C ₁)
0.251	1.61	13529	Etano (C ₂)
0.390	1.88	20972	Propano (C ₃)
0.042	2.25	2262	Isobutano (i-C ₄)
0.339	2.56	18248	Butano (C ₄)
0.043	3.65	2341	2-Metil-Butano
0.604	4.22	32539	Pentano (C ₅)
1.016	6.57	54685	2-Metil-Pentano
1.143	7.29	61552	3-Metil-Pentano
89.45	8.21	4816408	Reactivo (N-Hexano)
0.809	9.05	43536	Metil-Ciclo-Pentano
2.557	10.12	137649	Benceno (C ₆ H ₆)
3.155	12.10	169910	Ciclo-Hexano (C ₆ H ₁₂)

El análisis del reactivo (n-hexano), sin pasar por el catalizador (referencia) corresponde:

Área %	Tiempo de Retención	Área Bajo la curva	Producto Identificado
99.30	8.14	5449716	N-Hexano (C ₆ H ₁₄)

Para calcular el porcentaje de conversión total:

a) Al porcentaje de 89.45 se le resta la contribución de impureza presente en la referencia.

$$\% \text{ Conversion} = \frac{99.30 - 89.45}{99.30} (100) = 9.91$$

Cálculos similares se realizan para obtener el porcentaje de conversión total en la reacción de hidrogenólisis de n-hexano.

b) Luego de haber identificado todos los productos y agruparlos se divide el área bajo la curva de cada producto en un factor, de acuerdo al orden aparición de cada producto en la columna. Esto es con la finalidad de reportar la selectividad en porcentaje en mol de reactivo o conversión.

Área Bajo la Curva	Factor	Producto Identificado
10420	1552	Metano (C ₁)
13529	2910	Etano (C ₂)
20972	4312	Propano (C ₃)
2262	6090	Isobutano (C ₄)
18248	6332	Butano (C ₄)
2341	7560	2-Metil-Butano
32539	7488	Pentano (C ₅)
54685	9030	2-Metil-Pentano
61552	8744	3-Metil-Pentano
43536	8484	Metil-Ciclo-Pentano
137649	8736	Benceno (C ₆ H ₆)
169910	8484	Ciclo-Hexano (C ₆ H ₁₂)

c) Por último agrupamos todos los productos formados como: productos de hidrogenólisis (hidrocarburos lineales), isómeros del n-hexano (2-metilpentano y 3-metilpentano), el ciclohexano (C₆H₁₂) y el benceno (C₆H₆).

Tiempo	Áreas / Factor = moles				
1 hrs	C ₁ -C ₅	2MC ₃ -3MC ₅	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	Total
	23.45	13.77	25.15	15.75	78.15

La suma de estas nuevas concentraciones corregidas, nos representa el 100% de conversión, y después solo se necesita relacionar cada concentración a esta suma (78.15) para conocer su abundancia.

Tiempo	% de selectividad				
1 hrs	C ₁ -C ₅	2MC ₃ -3MC ₅	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₆	Total
	30.01	17.62	32.19	20.16	100

De esta forma se obtiene, la selectividad reportada en porciento en mol de reactivo convertido.

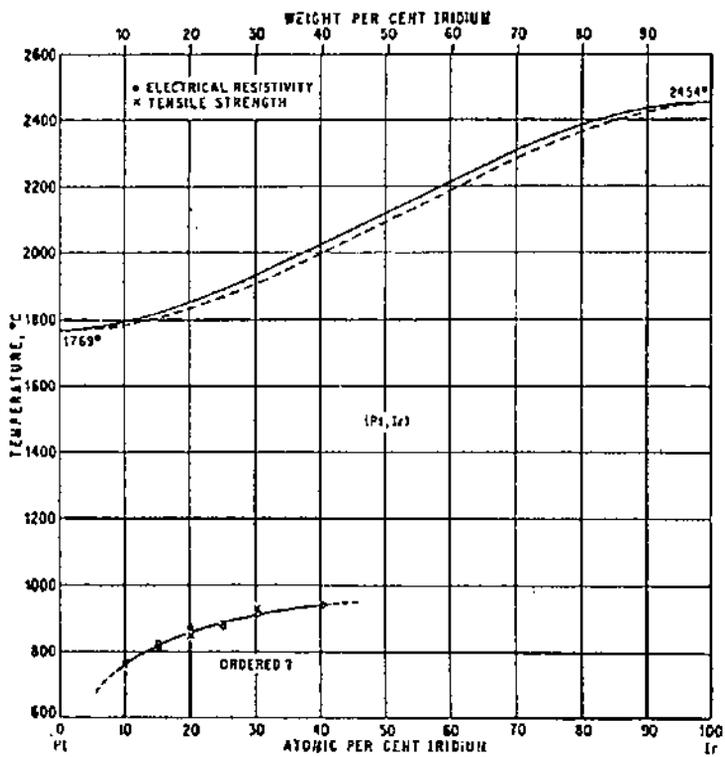


Diagrama de fases del sistema Pt-Ir [67]

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE EN LAS MEDIDAS DE TEM Y HREM.

Se midió directamente de las fotografías el diámetro de las partículas metálicas utilizando para ello un Vernier que permite en estas mediciones una precisión de ± 0.005 cm. Debido a la calibración de la amplificación hecha en el microscopio el error se estima en 5%.

A continuación se hace una estimación de los errores típicos en las mediciones de nuestros experimentos.

Una longitud L' en la muestra está dada por:

$$L' = \frac{L}{M} \quad (1)$$

donde L es la longitud medida en la foto y M es la amplificación. El error dL' va estar dado por

$$dL' = \frac{LdM + MdL}{M^2} \quad (2)$$

$$dL' = \frac{dL}{M} + \frac{LdM}{M^2}$$

$$\frac{dL'}{L'} = \frac{dL}{ML'} + \frac{dM}{M} \frac{L}{L'}$$

como $L' = \frac{L}{M}$

entonces:

$$\frac{dL'}{L'} = \frac{dL}{L} + \frac{dM}{M}$$

$$\frac{dL'}{L'} = \frac{0.005\text{cm}}{0.1\text{cm}} + \frac{0.05M}{M}$$

$$\frac{dL'}{L'} = 0.05 + 0.05 = 0.1$$

por lo tanto

$$\frac{dL'}{L'} = 10\% \text{ para la medida más pequeña.}$$

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Smith J.M., Ingeniería de la Cinética Química. Capítulos 8-11. Continental S.A de C.V. 9a Edición. México (1995).
- [2] Barbier J., Churin E. and Marecot J., *J. Catal.* 126, 228 (1990).
- [3] Sinfelt J. H., "Supported Bimetallic Cluster Catalysts", *J. Catal.* 29, 308 (1973).
- [4] Sinfelt J. H. and Cusumano J.A., "Bimetallic Catalysts", *Advance Material in Catálisis*, Academia Press, Inc. New York (1977).
- [5] McVicker G.B., Garten R.L. and Baker R.T.K., *J. Catal.* 54, 129 (1978).
- [6] Flynn P.C. and Wanke S.E., *J. Catal.* 34, 390 (1974).
- [7] Garten R.L. and Sinfelt J.H., *J. Catal.* 62, 127 (1980).
- [8] Baker R.T.K., Sherwood R.D. and Dumesic J.A., *J. Catal.* 66, 56 (1980).
- [9] Baker R.T.K., Sherwood R.D. and Dumesic J.A., *J. Catal.* 62, 221(1980).
- [10] Sinfelt J.H. and Via G.H., *J. Chem. Phys.* 76 (6), 2779 (1982).
- [11] Forger K. and Jaeger H., *J. Catal.* 70, 53 (1981).
- [12] Apesteuguía C.R. and Barbier J., *J. Catal.* 78, 352 (1982)
- [13] Rice W.R. and Kang L., *J. Catal.* 77, 104 (1982).
- [14] Forger K., *J. Catal.* 78, 406 (1985).
- [15] Tauster S.J., Fung S.C. and Garten R.L., *J. Amer. Chem. Soc* 100, 170 (1978).
- [16] Horsley J.A., *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 2870 (1979).
- [17] Baker R.T.K., Prestridge E.B. and Garten R.L., *J. Catal* 56, 390 (1979).
- [18] Foger K., Hay D. and Jaeger H., *J. Catal.* 96, 154 (1985).
- [19] Foger K., Hay D. and Jaeger H., *J. Catal.* 96, 170 (1985).
- [20] Le Van Tiep, Monique Bureau-Tardy, Guy bugli, Geraid Diega-Mariadassou, Michel Che and Geoffrey C. Bond., *J. Catal* 99, 449 (1986).
- [21] Chan S.C., Fung S.C. and Sinfelt J.H., *J. Catal.* 113, 164 (1988)
- [22] Dees M.J and Ponc V., *J. Catal.* 115, 347 (1989).
- [23] Forger K. and Joeger H., *J. Catal.* 120, 465 (1989).
- [24] Rogers D.B., Shannon R.D., Sleight A.W. and Gillson J.L., *Inorg. Chem.* 8, 841 (1969).
- [25] Triggs P., Georg C.A. and Levy F., *Mater. Res. Bull.* 17, 671 (1982).

- [26] Bond G.C. and Burch R., "Catalysis" (Specialist Periodical Report), Vol. 6, p. 27, The Chemical Society, London, (1983).
- [27] Carter J.L., McVicker G.B., Weissman M., Hmak W.S. and Sinfelt J.H., *Appl. Catal.* 3, 327 (1982).
- [28] Bertolacini R.J. and Pellet R.J., in "Catalyst Deactivation" (B. Delmon and G. E. Froment, Eds.), p. 73. Elsevier, Amsterdam, (1980).
- [29] Barbier E., Churin E., Parera J.M. and Riviere J., *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (2) 323 (1985).
- [30] Barbier J., *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
- [31] Marecot P., Churin E. and Barbier J., *J. React. Kinet. Catal. Lett.* 37, 233 (1988).
- [32] Somorjai G.A. and Blakely D.M., *Nature (Londo)* 258, 580 (1975).
- [33] Sachtler W.M.H., *J. Mol. Catal.* 25, 1 (1984).
- [34] Barbier J., Churin E., Marecot P. and Menezo J.C., *Appl. Catal.* 36, 277 (1988).
- [35] Subramanian S and Schwarz J.A., *J. Catal.* 127, 201 (1991).
- [36] Huang Y.J. and Fung S.C., *J. Catal.* 131, 378 (1991).
- [37] Bonneviot L. and Haller G.L., *J. Catal.* 130, 359 (1991).
- [38] Rodriguez-Ramos I and Guerrero-Ruiz A., *J. Catal.* 135,458 (1992).
- [39] Bong Yang O., Ihi Woo Seong and Gul Kim Young., *Appl. Catal.* 115, 229 (1994).
- [40] Bonivordi A.L., Ribeiro F.H. and Somorjai G.A., *J. Catal.* 160, 269 (1996).
- [41] Fuentes S. y Diaz G., *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?.*, FEC. México (1988).
- [42] Satterfield Ch.N., *Heterogeneous Catalysis in Practice.*, McGraw-Hill., USA (1980).
- [43] Perry R.H., *Manual del Ingeniero Quimico.*, McGraw-Hill., Tomo I y II., 6a Edición. México (1992).
- [44] Seminar of ASM., *Thin Films.*, ASM., USA (1964).
- [45] Che M. and Bonneviot L., *Studies in Surf. Sci. and Catal.* 44, 147 (1989)
- [46] Foger K. "Dispersed Metal Catalysts", *Catalysis Science and Technology* Ed. Anderson and Boudart., 237-248 (1984).
- [47] Boitiaux J.P., Cosyns J. and Vasudevan S., *En Preparation of Catalysts II.*, Elsevier Sci. Publishers., 123 (1983).
- [48] Anderson J.R., *Structure of Metallic Catalysts.*, London New York., Academic Press (1975).

- [49] Lam Y. L. and Boudart M., *J. Catal.* 50, 530 (1977).
- [50] Bartholomew C.H. and boudart M.J., *J. Catal.* 29, 278 (1973).
- [51] Garten R.L., *J. Catal.* 48, 18 (1976).
- [52] Chojnacki T.P and Schmidt L.D., *J. Catal.* 129, 473 (1991).
- [53] Delannay Francis., *Characterization of Heterogeneous Catalysts.*, New York : Marcel Dekker., 409 (1984). (*Chemical Industries*; 15).
- [54] Anderson J.R. and Pratt K.C., *Introduction to Characterization and Testing of Castalysts.*, Sydney Academic Press (1985).
- [55] Goodheiv P.J. and Humphrey F.J., *Electron Microscopy and Analysis.*, Londo., Taylor Francis (1988).
- [56] Heimendohl M.V., *Electron Microscopy of Materials*, New York., Academic Pess (1980).
- [57] Hirsh P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W. and Whelan M.J., *Electron Microscopy of thin Cristals.*, Londos., Butterworths (1969).
- [58] Spence J., *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques.*, Londo., Oxford University Press (1988).
- [59] Edington F., *Practical Electron Microscopy.* Uk (1985).
- [60] Buseck P., Cowley J., Eyring L., *High Resolution Transmission Electron Microscopy And assoctated Techniques.*, Oxford University Press (1992).
- [61] Anderson J.R, *atructure of Evaporated Metal Films.*, Vol. 1., Academic Press, New York.
- [62] Germain J.E., *Conversión Catalítica de Hidrocarburos. Capítulo III.*, Trillas S.A. de C.V. 1a Edición. México (1980).
- [63] Sinfelt. J.H., *Catalytic Hidrogenolysis on Metal.*, *Catalysis Letter.*, Vol. 9., 159 (1991).
- [64] Gómez Cortes L.A., *Tesis de Maestría.*, UNAM. (1996).
- [65] Hernández Gonzales R., *Tesis de Licenciatura.*, UAP (1993).
- [66] Novaro Octavio., *Catálisis discursos, ensayos y conferencias.*, McGraw-Hill (1997).
- [67] Hansen M., *Constitution of binary Alloys.*, McGraw-Hill (1958).