

The aging of precursors of supported platinum catalysts

Eduardo Choren, Isabel Homez, Jeannette Zárraga y Marianella Buriel

Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
Apartado 15251. Maracaibo 4003A, Venezuela. E-mail: echoren@luz.ven

Abstract

The behavior of alumina supported platinum catalysts is different from those supported on silica. The UV-Vis, diffuse reflectance and catharometric and gravimetric temperature programmed reduction study allowed the characterization of precursors (the support impregnated with the metal complex, without other treatment). These ones present, also, different properties that change during aging: the adsorption of the complex (H_2PtCl_6) supported on silica is relatively weak (it is washable by water), it conserves octahedric symmetry and suffers extensive exchange of chloro ligand with support hydroxo or aquo. That adsorbed on alumina suffers an extensive symmetry destruction and a lesser ligand exchange. Evidences are collected that metal conserves a strong dispersing interaction after reduction.

Key words: Supported platinum, precursor, SMSI, complexes.

El envejecimiento de precursores de catalizadores de platino soportado

Resumen

Los catalizadores de platino soportado sobre alúmina tienen distinto comportamiento que aquellos soportados sobre sílice. El estudio por reflectancia difusa en el UV-Vis, y reducción a temperatura programada catarométrica y gravimétrica permitió caracterizar a los precursores (el soporte impregnado con el complejo del metal, sin otro tratamiento). Estos presentan, también, distintas propiedades que cambian durante el envejecimiento: la adsorción del complejo (H_2PtCl_6) sobre sílice es relativamente débil (es lavado con agua) y conserva la simetría octaédrica aunque sufre extenso reemplazo del ligando cloro por hidroxilo o aquo del soporte. Aquel adsorbido sobre alúmina sufre una extensa destrucción de la simetría y un escaso intercambio de ligandos. Se recogen evidencias de que el metal conserva una fuerte interacción dispersante luego de reducido.

Palabras clave: Platino soportado, precursor, SMSI, complejos.

Introducción

El comportamiento catalítico del platino soportado sobre sílice es cualitativamente distinto al que presenta el metal cuando está soportado sobre alúmina. P. ej., Choren *et al.* [1 y 2] encontraron que para Pt/Al_2O_3 , el número de moléculas de etano, producidas por hidrogenación de etileno sobre la superficie saturada en hidrógeno, en ausencia de hidrógeno gaseoso puede exceder en varias veces el número de átomos metálicos

del catalizador y aumentar con el tiempo de pretratamiento en hidrógeno a alta temperatura, mientras que para los catalizadores de Pt/SiO_2 el número de moléculas de etano producido es del orden de un tercio de los átomos de platino superficiales determinados por adsorción directa de hidrógeno. La existencia o inexistencia de SMSI (Strong Metal Support Interactions) en los catalizadores de platino ha sido origen de controversias. Hay quienes sostienen que la alúmina y la sílice se comportan como soportes inertes [3-5].

sorber el hidrógeno, el cloro reacciona con el platino formando dichos sitios. El hecho de que esta última banda no se observa en el espectro del catalizador recién reducido y saturado con CO (Figura 3), no indica que el catalizador no contiene cloro, sino que el platino no se encuentra asociado al cloro debido a la acción reductora del hidrógeno atómico adsorbido.

Conclusiones

En los catalizadores de Pt soportado sobre SiO_2 y Al_2O_3 , los cambios espectrales producidos por el CO quimisorbido sobre las vibraciones de las especies superficiales del soporte pueden ser explicados por una interacción fuerte mediante puentes de hidrógeno entre el CO adsorbido sobre las partículas de Pt y los grupos OH enlazados vecinos a estas partículas.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES) por el apoyo financiero prestado.

Referencias Bibliográficas

1. Eischens R.P. and Pliskin W.A., "The Infrared Spectra of Adsorbed molecules", *Advances in Catalysis*, Vol. X, 1-56, 1958.
2. De La Cruz C. and Sheppard N., "An exploration of the surfaces of some Pt/ SiO_2 catalyst using CO as an infrared spectroscopic probe", *Spectrochim. Acta*, Vol. 50A, 271-285, 1994.
3. Crossley A. and King D.A., "Infrared spectra for CO isotopes chemisorbed on Pt(111): Evidence for strong adsorbate coupling interactions", *Surface Science*, Vol. 68, 528-538, 1977.
4. Hollins P., "Effects of dipolar coupling on the intensity of infrared absorption bands from supported metal catalysts", *Spectrochim. Acta*, Vol. 43A, 1539-15 1987.
5. Knözinger H., "Probing acid sites by carbon monoxide", *Proceedings on the International Symposium on Acid-Base Catalysts*, Sapporo, Japan, November 28-December 1, 1988.
6. Little L.H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species". Academic Press, 1966.
7. Hair M.L., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Dekker, 1967.
8. Frennet A. and Wells P.B., "Characterization of the Standard Platinum/Silica catalyst EUROPT-1. 4. Chemisorption of Hydrogen", *Applied Catalysis*, Vol. 18, 243-257, 1985.
9. Silverstein R.M., Bassler G.C. and Morrill T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds". Wiley, p. 98, 1981.
10. Cotton F.A. and Wilkinson G., "Advanced Inorganic Chemistry" Interscience, Third Edition, p. 154, 1972.
11. Arteaga G., Choren E., Sánchez J. y Arteaga A., "Caracterización de catalizadores de platino soportado mediante espectroscopia en el infrarrojo de CO adsorbido", *Revista Técnica Univ. Zulia*, Vol. 16, No. 1, 11-20, 1993.
12. Wells P.B., "Characterization of the Standard Platinum/Silica catalyst EUROPT-1. 5. Chemisorption of carbon monoxide and of oxygen", *Applied Catalysis*, Vol. 18, 259-272, 1985.
13. Choren E., Hernández J.O., Arteaga A., Arteaga G., Lugo H., Arraez M., Parra A. and Sánchez J., "Catalyst Characterization by a Probe Reaction: The Number of Active Hydrogen", *Journal of Catalysis*, Vol. 126, 388-400, 1990.

Recibido el 11 de Junio de 1998

En forma revisada el 30 de Noviembre de 1998

mientras la opinión adversa afirma que el soporte -en particular la alúmina- forma parte de un sistema en el cual ambos componentes, metal y óxido, juegan roles complementarios [1,2, 5 y 6].

Dado que el procedimiento de preparación de los catalizadores implica usualmente una etapa final de calcinación en aire u oxígeno, cualquiera haya sido la historia previa, el estudio espectroscópico de la interacción del precursor con el soporte, dada la opacidad del óxido, no parece practicable. Por esa razón se escogieron para este estudio, como precursores los complejos mismos de impregnación. La experiencia adquirida previamente al estudiar el soporte de metales en zeolitas sugiere la duda de si la fuerte adsorción de los complejos se puede considerar antecedente del ulterior comportamiento del metal. Sin embargo, como se establecerá más adelante, existen amplias evidencias que permiten asegurar la persistencia, en este caso, de los efectos en el catalizador final.

Parte Experimental

Observaciones espectroscópicas

Se diseñó una celda de cuarzo (Figura 1) que permitiera el pretratamiento de la muestra a estudiar y llevar a cabo las observaciones del espectro electrónico en atmósfera controlada de

distintos gases sin necesidad de contacto con la atmósfera. La celda fue construida por el taller de vidrio de INTEVEP. La ventana de cuarzo, ópticamente pulida, de 25 mm de diámetro, tiene una λ de corte inferior a 190 nm. Las longitudes de onda fueron verificadas ocasionalmente con vidrio de didimio, no encontrándose en ningún caso diferencias mayores de 1 nm. Las tubuladuras se conectaron a un manifold que permitía seleccionar el gas circulante: helio, oxígeno o hidrógeno. El espesor óptico de la muestra era de 3 mm. La celda era sostenida desde un enrejado construido sobre el espectrógrafo de manera que pudiera introducirse en el horno de tratamiento y, luego de enfriada, ubicarla en el accesorio de reflectancia difusa sin cambio de atmósfera. Los catalizadores fueron observados con su granulometría original, sin molienda posterior. El equipo utilizado consta de un espectrógrafo de UV-Visible, Perkin Elmer, modelo Lambda 2, con un accesorio de reflectancia difusa modelo RSA-PE-20 de Labsphere, Inc. (Figura 1).

Los complejos usados fueron de Johnson Matthey: $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, pureza 99.9% y $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$, 50% de platino. La $\gamma-Al_2O_3$ y el gel de sílice, de muy alta pureza, fueron molidos, tamizados a tamaño 60/80 (STS) y calcinados a 700°C. Las superficies específicas finales fueron $160m^2/g$ para la alúmina y $265m^2/g$ para la sílice.

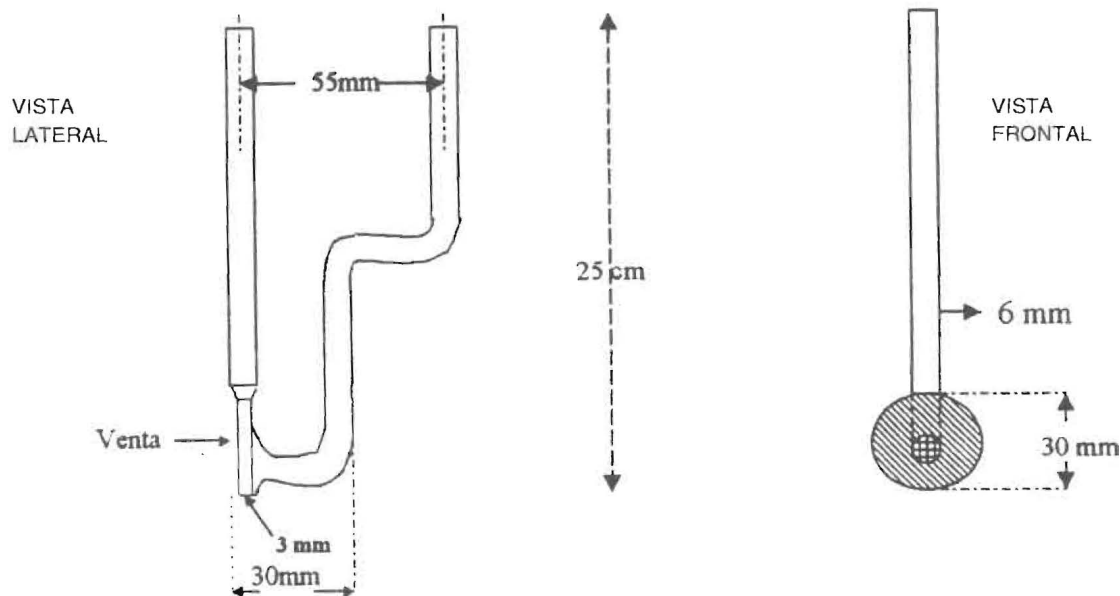


Figura 1. Esquema de la celda de reflectancia difusa.

Tabla 1
Lista de Precursores

Catalizadores preparados en 1989			
Designación	Complejo	%Pt	Soporte
SiO ₂	—	—	
Si5	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	5.0	SiO ₂
Si05		0.5	
Si5d05	Muestra Si5, diluida mecánicamente en SiO ₂ al 0.5%Pt		
γ-Al ₂ O ₃	—	—	
P5	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	5.0	γ-Al ₂ O ₃
P05		0.5	
P5d05	Muestra P5, diluida mecánicamente en Al ₂ O ₃ al 0.5%Pt		
SiN05	(NH ₃) ₄ Pt(NO ₃) ₂	5.0	SiO ₂
BN05		0.5	η-Al ₂ O ₃
Catalizadores Nuevos			
Si050497	H ₂ PtCl ₄ .6H ₂ O		SiO ₂
RP050497		0.5	γ-Al ₂ O ₃

Las muestras utilizadas, preparadas todas por el método de humedad incipiente, pertenecían a dos conjuntos: uno compuesto por muestras elaboradas en 1989 y el otro por muestras frescas, preparadas el mismo día de la observación espectroscópica. Paralelamente, a las muestras de complejo adsorbido se tomó el espectro por transmisión de una solución fresca, clorhídrica, 10⁻⁴ molar del complejo impregnante, H₂PtCl₆. La Tabla 1 identifica ambos conjuntos.

Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Reducción a Temperatura Programada Gravimétrica (TPRG)

Por razones que se justificarán más abajo se aplicaron a algunas de las muestras dos procesos de reducción a temperatura programada, uno convencional, midiendo el contenido de hidrógeno en la vena gaseosa, luego de pasar por el reactor, mediante un catarómetro y el otro, para medir las pérdidas de peso de la muestra, asociadas al proceso de reducción. En todos los casos las muestras se secaron previamente en nitrógeno y el gas reductor contenía 5% de hidrógeno y 95% de Argón.

Resultados y Discusión

Las Figuras 2 a 5 y 7 representan espectros obtenidos en el UV-Vis por reflectancia difusa de las muestras enumeradas en la Tabla 1. Las bandas reconocidas en el complejo H₂PtCl₆ adsorbido y en solución se recopilan en la Tabla 2.

Las Figuras 6 y 8 a 11 representan resultados de ambas técnicas de reducción a temperatura programada.

La representación conjunta, Figura 2, de los espectros de las muestras P05 y Si05, ambas preparadas en 1989, presenta un espectro de la P05 estructuralmente disminuido, con una caída considerable en la absorbancia en comparación con el de la Si05, que conserva nítidas las bandas de 266, 359 y 454 nm. Esto sugiere fuertemente que la energía de adsorción del complejo sobre la alúmina es suficientemente alta como para acelerar la descomposición de aquél. Una evidencia que refuerza esta conclusión se obtiene en el comportamiento en presencia de agua de ambos precursores, mientras el agua en contacto con el sistema SiO₂-complejo se tiñe de amarillo y por aplicaciones sucesivas lo leviga cuantitativamente, el complejo soportado sobre alúmina es totalmente insoluble.

Tabla 2
Frecuencias características de los precursores

SiO ₂	Si5	Si05	Si5d05	Si050497	Soln.
	193	192			
220	221	216	222	215	
	267	266	268	264	260
	~293		~305(?)		
	~365	~359	361	~359	353
	456	454	454	454	463
Al ₂ O ₃	P5	P05	P5d05	RP050497	Soln.
				192	
226	224	221	227	223	260
	267				
	~360			~332	353
	~455		~452		463

Nota: Las longitudes de onda marcadas "~" son visualmente estimadas, dado que, como puede verse en los respectivos espectros, esas bandas aparecen como hombros.

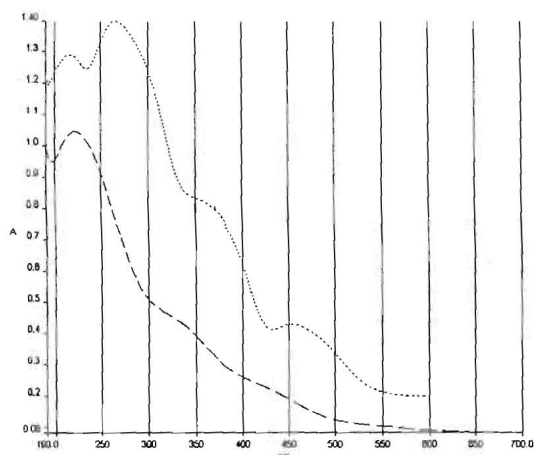


Figura 2. Espectros en el UV-Vis de las muestras P05 (- -) y Si05 (· ·).

La Figura 3 contiene los espectros de las muestras P05, RP050497 y P5d05; la comparación de los dos primeros, preparados de idéntica manera y diferenciándose sólo en su edad, muestra que la profunda perturbación de la simetría se produce rápidamente. El espectro de la muestra al 5% de Pt, diluida al 0.5%, se preparó por mezcla mecánica del precursor con alúmina fresca, procurando cuidadosamente disminuir los efectos erosivos de la operación y sin moler. El aspecto más nítido y la mayor absorbancia del espectro

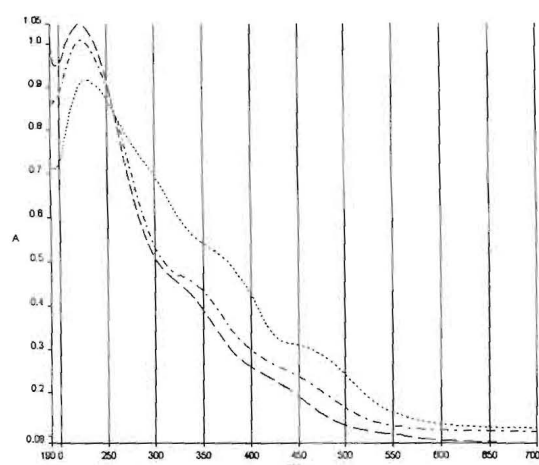


Figura 3. Espectros en el UV-Vis de las muestras P05 (- -), P5d05 (· ·) y RP050497 (- · -).

(P5d05), induce a suponer que el número de sitios en los cuales la energía de adsorción del complejo es de carácter químico, capaz de destruir la simetría octaédrica de éste es suficiente para afectar en gran medida los complejos superficiales de las muestras con 0.5% de Pt, pero en mucho menor proporción la muestra con 5% del metal. La Figura 4, que permite comparar el espectro de la P05 con la P5, corrobora esta suposición, la banda de CT a 267 nm del complejo ha desaparecido de la muestra P05. Volviendo a la fi-

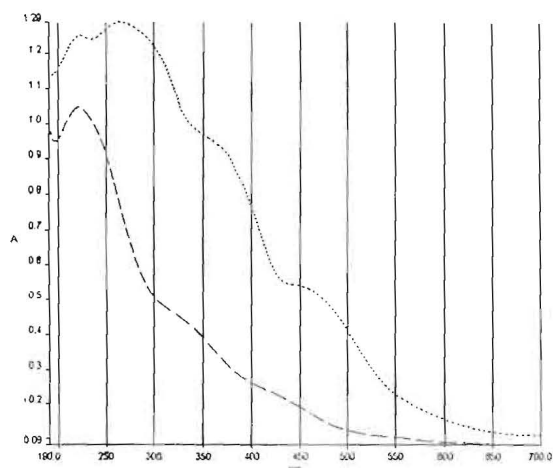


Figura 4. Espectros en el UV-Vis de las muestras P05 (---) y P5 (···).

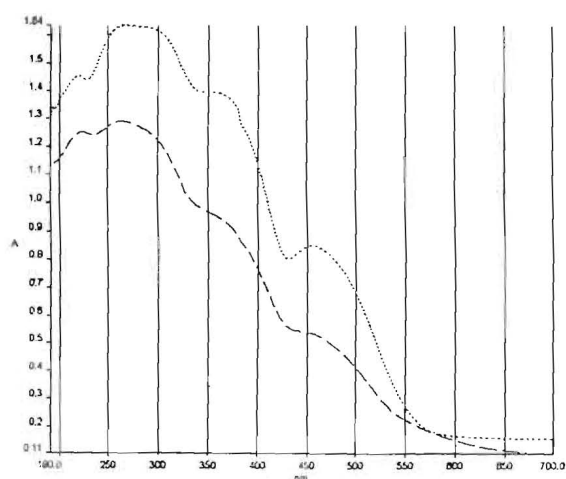


Figura 5. Espectros en el UV-Vis de las muestras P5 (---) y Si5 (···).

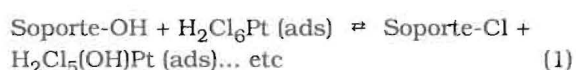
gura anterior, la comparación de los espectros de las muestras P05 y RP050497 deja en claro que el proceso de destrucción de la simetría ocurre desde la impregnación y es rápido.

Cambios en los complejos adsorbidos

Uno de los aspectos interesantes en el envejecimiento de los precursores es la sustitución de los ligandos cloro por ligandos hidroxilo o aquo del soporte, dando lugar a varias especies mixtas. Lietz *et al.* [7] y Alerasool *et al.* [8] suponen que la reacción se inicia con el agua adsorbida sobre el soporte, no vemos la razón para excluir la metátesis:

Tabla 3
Asignación de bandas para complejos hidroxilo de platino

Transición	Lietz <i>et al.</i> [7] Pt(OH) _x Cl _{6-x} ⁻	Alerasool <i>et al.</i> [8] Pt(OH) ₆ ⁻
CT	285	210
	335	
	375	
d-d	475	473
		497
		527
		561



En las asignaciones de bandas por parte de estos autores se encuentran fuertes diferencias que pudimos comparar con nuestros propios espectros. Lietz *et al.* obtienen el complejo Pt[(OH)_xCl_{6-x}]⁻ calentando el precursor con PtCl₆⁻ en oxígeno a 300°C, Alerasool *et al.* agregaron NaOH concentrado a una solución del complejo y calentaron a 90°C, la Tabla 3 contiene estas asignaciones.

La Figura 5 contiene los espectros de las muestras P5 y Si5. La muestra Si5, aparte de poseer un mucho mejor espectro que la soportada en alúmina, presenta una banda a ~290 nm que en la muestra P5 aparece como una joroba (no llega a perfilarse como hombro) montada sobre la banda de 267 nm. Según las asignaciones de Lietz *et al.*, la banda de 290 nm es atribuible al complejo hidroxilado. Cabe señalar que, mientras en la muestra P5 aparece esa sospecha de banda, en ninguna de las muestras al 0.5% aparece el menor rastro de ninguna de las dos bandas de CT (recuérdese que la banda a ~220 nm es de la alúmina), Figura 3.

La reacción (1), tal como está indicada, se ve favorecida si la adsorción del complejo es móvil, las moléculas del complejo pueden migrar hasta encontrar el sitio S-OH adecuado para que la reacción ocurra. Esto explicaría las diferencias

entre los espectros de dos muestras que difieren solamente en el soporte. La mayor proporción del complejo $Pt[(OH)_xCl_{6-x}]^{\pm}$ en la Si5 podría atribuirse a que en esta muestra el complejo original $PtCl_6^{\pm}$ está mucho más débilmente adsorbido que en la P5.

Reducción a temperatura programada

La TPR de óxidos y complejos clorados de platino soportado en alúmina dan usualmente dos bandas de consumo de H_2 [9-11], una mayor en altura y área, entre 150 y 250°C y otra sustancialmente menor a mayores temperaturas, entre los 400 y 500°C. La temperatura de la primera banda y la existencia de la segunda son efecto del soporte, porque en el complejo puro [12] la reducción ocurre en un solo paso y a 30-90°C. Sobre sílice los resultados son similares, pero con las bandas a alrededor de 100°C menos [11], circunstancia que refirma una vez más las diferencias ya señaladas en la adsorción sobre ambos soportes. La Figura 6, tomada de la figura 6 de la Ref [10], muestra los termogramas de los complejos tetramin y hexacloro sobre sílice al 0.5%. Tanto Ren-Yuan *et al.* [9] como Lietz *et al.* [7] atribuyen el segundo pico a la interacción del Pt con el soporte, a las especies adsorbidas con mayor fuerza, sin aportar pruebas. Si esto fuera así, el espectro de la muestra, luego de pasar el primer pico, debería presentar rastros de especies no descompuestas. Para verificar esto, muestras de Si05 y P05, contenidas en la celda de reflectancia fueron sometidas a reducción hasta la temperatura correspondiente al comienzo del valle entre los dos picos; al llegar a ese punto se retiró el horno y se cambió el hidrógeno por argón. En ambos casos el espectro obtenido es el que muestra la Figura 7, platino reducido sin otras señales: el Pt pasa ya en la primera etapa de Pt^{+4} a Pt^0 . Sin embargo, la evidente desproporción entre el consumo de hidrógeno de las primeras bandas de la Fig. 6 muestra que la reducción del metal no es el único sumidero de hidrógeno en esta etapa.

Se utilizaron las muestras con bajo contenido de platino pues las experiencias de Alerasool *et al.* [8] y las nuestras indican que se obtienen espectros mejor resueltos cuando la concentración superficial de complejo es menor. Las reacciones posibles durante la reducción, son las si-

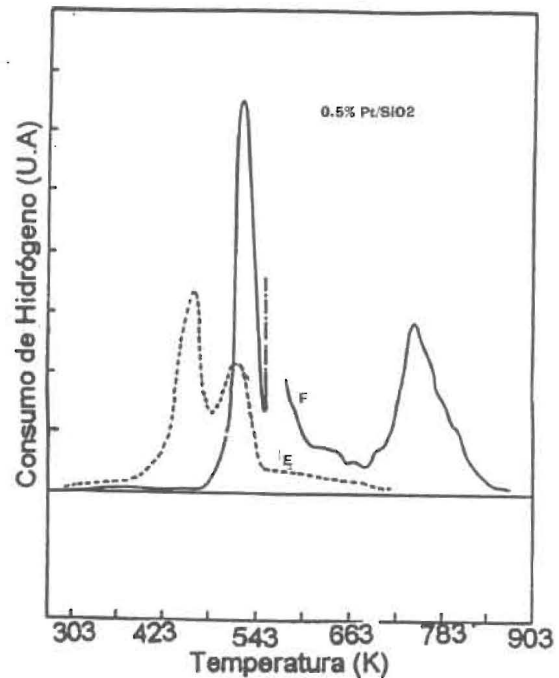


Figura 6. TPR de muestras de catalizadores con 0.5% Pt/SiO₂, frescos. (E) impregnado con ácido cloroplátinico. (F) impregnado con nitrato de tetraminplatino. Gas portador 5% H₂-Ar (30 ml/min). Velocidad de calentamiento 15 K/min. Atenuación TCD 16X (exceptuando primera banda para F. 64X). Reproducción Figura 6, Referencia [10].

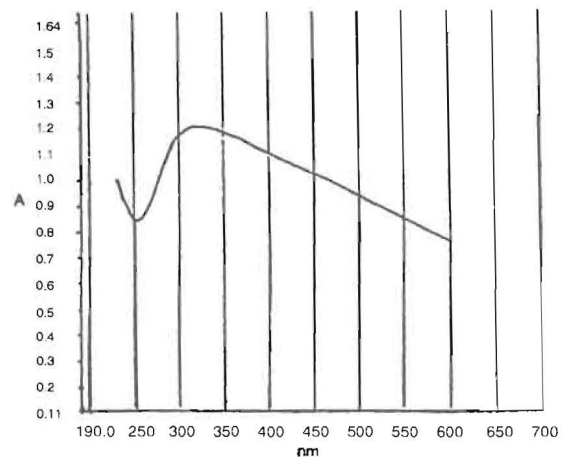
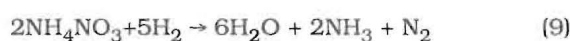
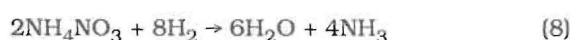
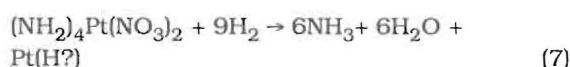
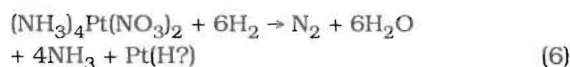
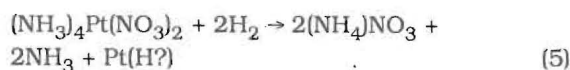
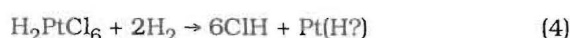
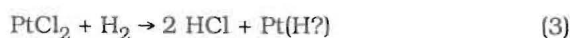
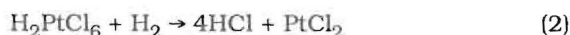


Figura 7. Espectro tipo en el UV-Vis de las muestras P05 (—) y Si5 (···), luego del primer pico en la TPR.

guientes para los complejos H_2PtCl_6 y $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ [13].



La descomposición del complejo H_2PtCl_6 en dos etapas estaría explicada por las reacciones (2) y (3), pero el paso directo de Pt^{+4} a Pt^0 hace difícil proponer un camino convencional. Para el complejo tetramin resulta fácil combinar la reacción (5) para el primer pico con la (8) y/o la (9) para el segundo. Pero la gran desproporción de las áreas de los termogramas de la Figura 6 obligan a considerar el hidrógeno consumido por el ligando, sobre todo si se tiene en cuenta que el Pt^{+4} del hexacloro consume el doble de hidrógeno del que debiera consumir el Pt^{+2} del nitrato de te-

tramin-platino. Sin embargo el área del diagrama correspondiente al nitrato resultó alrededor de tres veces mayor que la del cloruro. Por ello se decidió acudir a la TPRG, en la cual las lecturas de la señal corresponden a variaciones de masa en lugar de consumo de hidrógeno. Se estudiaron cuatro muestras envejecidas: P05, P5, Si05 y Si5. Como puede verse en las Figuras 8 a 11 los diagramas de TPRG difieren totalmente de los TPR correspondientes a catalizador fresco. La muestra Si05 es la misma que se utilizara en 1989 para el TPR de la Figura 6. Los aspectos característicos a señalar son un descenso notable en la temperatura del primer pico: P05: 94°C; P5: 66°C, Si05: 64°C y Si5: 68°C; la desaparición del segundo pico en las muestras soportadas en SiO_2 ; y una pérdida desproporcionada de peso a menos de 100°C: Si05: 5.1%; Si5: 6.3%; P05: 1.5% y P5: 5.1%, cuando la máxima pérdida posible, según la reacción (2) sería de 0.2% para las muestras con 0.5% de Pt y 2% para las de 5%. Resulta interesante señalar que el comportamiento de la muestra P05 es confirmatorio de varias observaciones ya formuladas: el espectro de la Figura 2 es el más amorfo de todos. Es importante destacar que estas pérdidas exceden en un factor que va de 10 a 20 veces las cantidades esperables. Este exceso en la pérdida es atribuible principalmente a agua formada durante la reducción. En una serie de experiencias llevadas a cabo en la celda de UV-Vis, calentando a temperaturas crecientes en corriente de hidrógeno, para ir observando el estado del sistema, se verificó, a temperaturas inferiores a 100°C, la condensación de

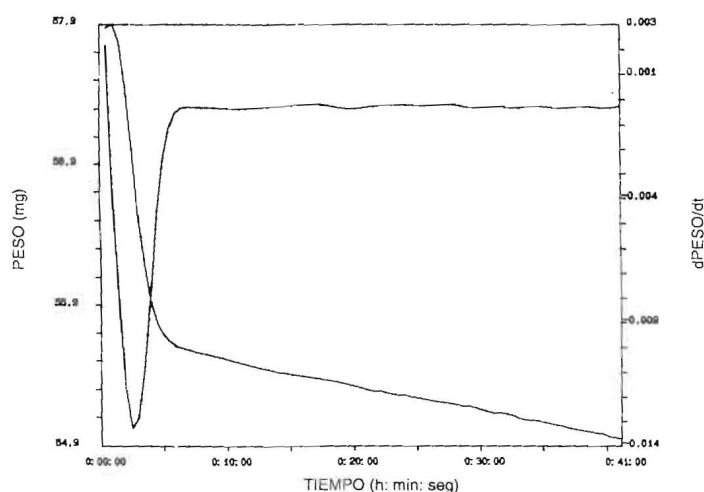


Figura 8. Diagrama GTPR de Si05.

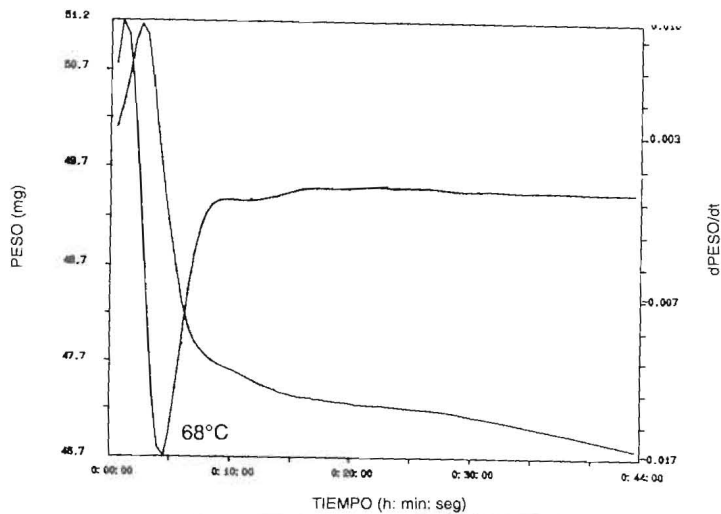


Figura 9. Diagrama GTPR de Si5.

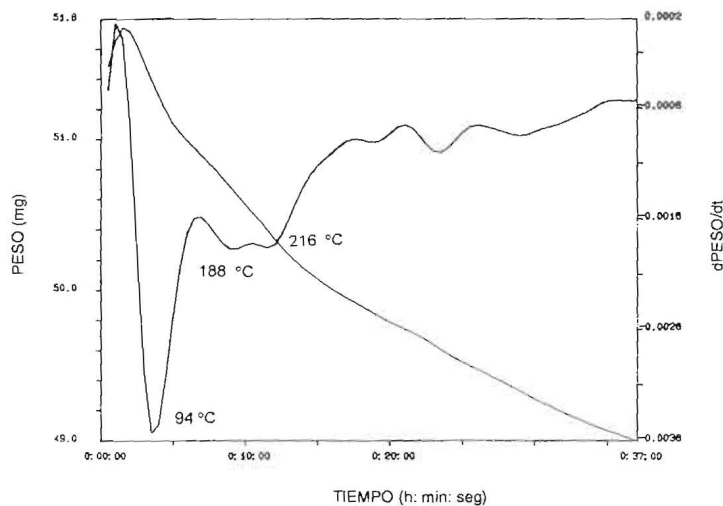


Figura 10. Diagrama GTPR de P05.

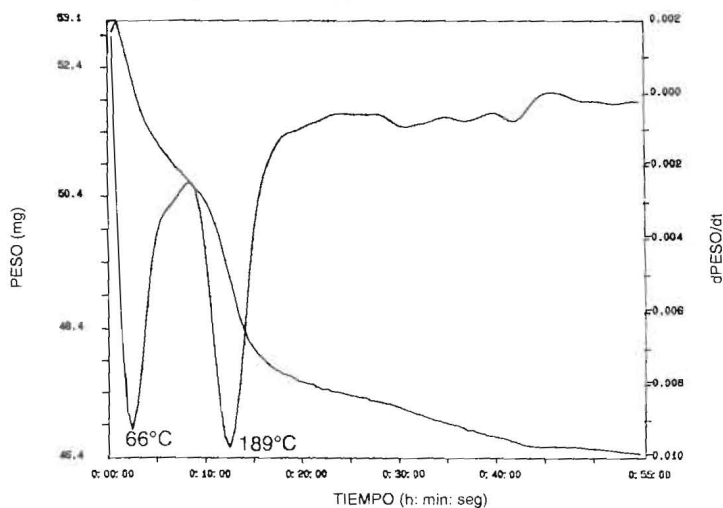


Figura 11. Diagrama GTPR de P5.

abundantes cantidades de agua en la tubuladura de salida de la celda, al extremo que, en ocasiones, este agua escurrió de retorno a la parte ancha de la celda que contenía el precursor. Téngase presente que la muestra había sido secada en corriente de gas inerte y enfriada antes de dar acceso al hidrógeno. Para descartar el desprendimiento de un agua preexistente, una carga de P5 se secó en corriente de argón durante 15 horas con los mismos efectos ya señalados. Estos resultados indican que los profundos cambios en la naturaleza de los complejos originales van acompañados de extensos efectos en la superficie del soporte. Cabe señalar que cuando se obtuvo el termograma de la primera muestra, la Si05, se usó por error como gas reductor hidrógeno puro. Sin creer que el cambio tuviera importancia, se repitió la experiencia con H_2 al 5%, con el mismo resultado.

El metal reducido

Como ya se dijera en la introducción, un aspecto a considerar seriamente es la estabilidad de la dispersión del metal una vez reducido. Al respecto pueden aportarse las siguientes evidencias:

- En varias ocasiones [14] se ha mencionado la existencia de complejos CT entre el platino y el soporte. Mansour *et al.* [15] han estudiado por espectroscopia de rayos X el estado de platino soportado en alúmina y encontraron una deficiencia de electrones en el metal de alrededor de 0.3.
- Una muestra con 0.5% de Pt [Tabla 5 de Ref. 1] fue sometida durante 6 días (de 24 horas) a sucesivas titulaciones con etileno, re-reducciones, y desorciones a temperatura programada evitando el contacto con oxígeno y temperaturas superiores a 450°C, con una caída en su dispersión de sólo 15%.
- En nuestro laboratorio, sometidos los soportes a diversos tratamientos, se obtienen con mucha frecuencia catalizadores reducidos a partir del complejo y no del óxido, con relaciones H/Pt superiores a 1.0 [cfr. tabla 1 de Ref. 1 y 2 y tabla 5 de Ref 1].

Los complejos de platino utilizados para la impregnación de los soportes en la preparación de los catalizadores de platino soportado sufren, por envejecimiento, profundas transformaciones en su estructura y composición a la vez que inducen extensos cambios en el óxido de base. Una medida de la amplitud de estos cambios la muestran las pérdidas de peso de los precursores envejecidos durante la reducción. Las alúminas adsorben del orden de un 7% de su peso en agua en equilibrio a temperatura ambiente. Para eliminar este agua es necesario calentar en vacío o en flujo de gas inerte a temperaturas superiores a 500°C. El último 1% requiere temperaturas del orden de 700°C o superiores [16], sin embargo, un precursor que contiene alrededor de 1% en masa de complejo hexacloro pierde 5 ó 6%, durante la TPR, a menos de 100°C. Los precursores envejecidos dan buenas dispersiones y actividad en la hidrogenación de olefinas [17]. Los espectros en el UV-Vis por reflectancia difusa muestran que el proceso de perturbación profunda o destrucción de la simetría octaédrica es rápido y ocurre en pocas horas luego de la impregnación. La concentración del hidrógeno por encima del 5% en el inerte no tiene efecto alguno en las temperaturas de las bandas.

Conclusiones

La adsorción del complejo H_2PtCl_6 sobre sílice es relativamente débil (es levigable con agua) conserva la simetría octaédrica y sufre extensos cambios del ligando cloro por hidroxilo o agua del soporte. La adsorción sobre alúmina es extraordinariamente fuerte y destruye rápidamente la simetría octaédrica del complejo, la migración superficial de las moléculas queda así impedida dificultando el intercambio de cloro por otros ligandos presentes en el soporte. El metal reducido proveniente de estos precursores conserva una alta dispersión y actividad.

Reconocimientos

El presente trabajo fue financiado parcialmente por el proyecto S1-2274 de CONICIT y contó con el apoyo financiero del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias Bibliográficas

1. Choren, E.; Hernández, J.; Arteaga, A.; Arteaga, G.; Lugo, H.; Arráez, M.; Parra, A. y Sánchez, J.: Catalyst Characterization by a Probe Reaction: the Number of Active Hydrogen. *J. Catalysis*, 126, (1990), 388.
2. Choren, E.; Hernández, J.; Arteaga, A.; Arteaga, G.; Lugo, H.; Arráez, M.; Parra, A. y Sánchez, J.: Characterization of Supported Platinum by Probe Reaction, *Catalysis Letters*, 1, (1988), 283.
3. Briggs, D.; Dewing, J.; Burden, A.G.; Moyes, R.B.; y Welles, P.B. Support Effects in Ethene Hydrogenation Catalyzed by Platinum. *J. Catalysis*, 65, (1980), 31.
4. Vannice, M.A.; Twu, C.C. y Moon, S.H. SMSI Effects on CO Adsorption and Hydrogenation on Pt Catalysts. I. Infrared Spectra of Adsorbed CO prior to and during Reaction Conditions. *J. Catalysis*, 79, (1983), 70.
5. Chou, P. y Vannice, M.A. Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium. I. Kinetic behavior. *J. Catalysis*, 107, (1987), 129.
6. Ceckiewicz, S. y Delmon, B. Cooperative Actions of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst and γ -Al₂O₃ Diluent in the Hydrogenation of Benzene. *J. Catalysis*, 108, (1987), 294.
7. Ren-Yuan, T.; Rong An, W. y Li Wu, L. Evidence of Strong Metal-Support Interaction in Alumina-Supported Platinum Catalysts. *App. Catalysis*, 10, (1984), 163.
8. Lietz, G.; Lieske, H.; Spindler, H.; Hanke, W. y Völter, J. Reaction of Platinum in Oxygen and Hydrogen-Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *J. Catalysis*, 81, (1983), 17.
9. Alerasool, S., Böcker, D. y González, R., D. Metal Precursor-Support Interactions: an In Situ Diffuse UV Reflectance Study. Preprints of the symposium on preparation and characterization of catalysts. Division of Petroleum Chemistry, ACS. Los Angeles Meeting, Sept. 15, 1988
10. Finol, D.; Choren, E.; Arteaga, A.; Sánchez, J. y Arteaga, G. Caracterización de Catalizadores de Platino Soportado por reducción a temperatura programada (TPR). *Rev. Téc. Ing.*, 15, (1992), 101.
11. Lieske, H., Lietz, G., Spindler, H., and Völter, J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts *J. Catalysis*, 81, (1983), 8.
12. Reyes, P., Oportus, M., Pecchi, G., Fréty, R. y Moraweck, B. Influence of the nature of platinum precursor on the surface properties and catalytic activity of alumina-supported catalysts. *Catalysis Letters* 37, (1996), 193.
13. Hernández, J. y Choren, E., Thermal Stability of some platinum complexes. *Thermochimica Acta* 71, (1983), 265. *Acta* 71, (1983), 265.
14. Figueras, F., Menciaer, B., de Mourgues, L., Naccache, C. y Trambouze, Y. The State of Platinum of Reforming Catalysts. *J. Catalysis* 19, (1970), 315.
15. Mansour, A.N., Cook J.W., Sayers, D.E., Emrich, R.J. y Katzer, J.R. Determination of Support and Reduction Effects for Pt/Al₂O₃ and Pt/SiO₂ by X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Catalysis* 89, (1984), 462.
16. Peri, J.B. Infrared and Gravimetric Study of Surface Hydration of γ Alumina. *J. Phys. Chem.* 69, (1965), 211.
17. Sánchez, J.: Comunicación personal

Recibido el 25 de Mayo de 1998

En forma revisada el 12 de Abril de 1999