



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Pt-Sn
SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y Al_2O_3 -La
PREPARADOS POR EL MÉTODO DE SUPERFICIE
REACCIÓN DE CONTROLADA”**

TESIS QUE PRESENTA

I. Q. Yolanda Peña Méndez

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias

DIRECTORA DE TESIS:
Dra. GLORIA A. DEL ANGEL M.

13 de junio de 2001



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Pt-Sn
SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y Al_2O_3 -La
PREPARADOS POR EL MÉTODO DE SUPERFICIE
REACCIÓN DE CONTROLADA"**

TESIS QUE PRESENTA

I. Q. Yolanda Peña Méndez

*Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias*

DIRECTORA DE TESIS:
Dra. GLORIA A. DEL ANGEL M.

Gloria A. del Angel m.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Pt-Sn
SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y Al_2O_3 -La
PREPARADOS POR EL MÉTODO DE SUPERFICIE
REACCIÓN DE CONTROLADA”**

TESIS QUE PRESENTA

I. Q. Yolanda Peña Méndez

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias

DIRECTORA DE TESIS:
Dña. GLORIA A. DEL ANGEL M.

ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Pt-Sn PREPARADOS POR EL MÉTODO DE REACCIÓN DE SUPERFICIE CONTROLADA”

INDICE

Pag

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEO.

1.2 ACTIVIDAD DE LOS METALES

1.3 CATALIZADORES SOPORTADOS

1.3.1 Estructura superficial.

1.3.2 Catalizadores Bifuncionales. 1.4 MÉTODOS MÁS UTILIZADOS

PARA LA PREPARACIÓN DE CATALI-

ZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS

1.4.1 Intercambio Iónico

1.4.2 Precipitación o coprecipitación.

1.4.3 Impregnación

1.4.4 Reacción de Superficie Controlada (CSRs)

1.5 VENTAJAS DE CATALIZADORES SOPORTADO

1.4 MECANISMO GENERAL DE LA ACCIÓN CATALÍTICA

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 Preparación de catalizadores

2.1.2 Preparación del soporte -Al₂O₃

2.1.3 -Al₂O₃ Catapal B 2.1.4 -Al₂O₃ Comercial

2.1.5 Preparación de catalizadores monometálicos Pt/ -Al₂O₃ soportados y Pt/ -Al₂O₃ modificada con lantano

2.1.5.1 Preparación del catalizador monometálico Pt/ -Al₂O₃ con el 1% en peso de Pt, a partir de un precursor no clorado

2.1.5.2 Síntesis del monometálico con el 0.5% en peso de Pt, a partir de un precursor clorado

2.1.6 Síntesis de catalizadores bimetálicos PtSn/ -Al₂O₃ por el método de reacción de superficie controlada en Al₂O₃ y Al₂O₃ modificada con lantano

2.2 CARACTERIZACIÓN 2.2.1 Introducción

2.2.2 Difracción de Rayos-X

2.2.3 Técnicas de Adsorción física (Caracterización de textura)

2.2.3.1 Volumen de poro

2.2.3.2 Distribución de poro

2.2.4 Absorción Atómica

2.2.5 Reacción con el ciclohexano

2.2.6 Espectros Infrarrojo (Adsorción de CO)

CAPÍTULO 3 REFORMACIÓN DE n-HEPTANO

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 Parafinas

3.1.2 Olefinas

3.1.3 Naftenos

3.1.4 Hidrocarburos cíclicos insaturados (Aromáticos)

3.2 DEFINICIÓN DE: NÚMERO DE OCTANO, RON Y MON

3.2.1 Número de Octano

- 3.2.2 RON
- 3.2.3 MON
- 3.3 REACCIÓN CATALÍTICA DE n-HEPTANO
 - 3.3.1 Parte experimental
 - 3.3.2 Actividad catalítica
 - 3.3.3 Selectividad
 - 3.3.4 Constante de desactivación Kd
 - 3.3.5 Velocidad de reacción
- 3.4 RESULTADOS Y DISCUSIONES
- 3.5 CONCLUSIONES

CAPÍTULO 4 HIDROGENACIÓN DEL CROTONALDEHÍDO

- 4.1 INTRODUCCIÓN
- 4.2 HIDROGENACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS
- 4.3 REACCIÓN CATALÍTICA DEL CROTONALDEHÍDO SOBRE Pt/ -
Al₂O₃ Y PtSn/ -Al₂O₃
 - 4.3.1 Parte experimental
- 4.4 RESULTADOS Y DISCUSIONES
- 4.5 CONCLUSIONES

REFERENCIAS

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

El principal objetivo de la investigación científica en la catálisis está relacionada con la refinería y petroquímica, y además con los productos de la química fina, medio ambiente y biocatálisis.

Existen diversos sistemas de catalizadores bimetálicos como: Pt-M (M= Sn, Au, Al, Ge, Zn, Pb), Ru-M (M= Sn, Ge, Sb, Zn, Fe), Cu-Au, Cu-Pt, Cu-Ru soportados sobre materiales como por ejemplo γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂; preparados por diferentes métodos, y con diversas aplicaciones, por ejemplo reformación, hidrogenación, deshidrogenación, combustión, etc.

En este trabajo nos enfocaremos al estudio de catalizadores de platino-estaño soportados en alúmina preparados por *“el método de reacción de superficie controlada”*. Existen otros métodos de preparación como son coimpregnación e impregnación sucesiva [1] con ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) y cloruro estanoso (SnCl₂). La forma más simple para la introducción del estaño con SnCl₂ en catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ es la impregnación [2].

La adición del estaño al platino puede generar dos efectos, el factor geométrico y el factor electrónico. El factor geométrico se define como el bloqueo de sitios activos en una superficie y por lo tanto disminuye el tamaño de sitio activo; el factor electrónico se refiere a la modificación de la configuración electrónica de los átomos de un metal inducida por sus interacciones con otro metal, con el soporte o las moléculas adsorbidas. Ambos factores difícilmente se pueden separar pero en ciertos casos puede predominar uno u otro.

1.1 CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que estos llevan a cabo condujo a Roginskii [3] a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Clasificación de catalizadores heterogéneos.

<i>Tipos de la fase activa.</i>	<i>Procesos</i>	<i>Catalizador</i>
Metales	Hidrogenación Deshidrogenación Combustión total Metanación Oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos metálicos semiconductores	Deshidrogenación Deshidrociclización Hidrodealquilación Desproporción de olefinas Polimerización Hidrogenación	Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas	Hidrodesulfuración Oxicloración	S ₂ Co, S ₂ Ni, Cl ₂ Cu
Óxidos metálicos aisladores (Ácidos y Bases)	Isomerización Deshidratación Desintegración catalítica Alquilación Hidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Bifuncionales	Reformación	Pt/Al ₂ O ₃

1.2 CATALIZADORES SOPORTADOS.

El primer concepto de un soporte fue de una sustancia inerte, no obstante, actualmente se ha comprobado que puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción, y que puede reaccionar con otros ingredientes del catalizador durante el proceso de fabricación. Pero también ayuda a estabilizar la estructura catalíticamente activa. Algunas sustancias tales como la alúmina coloidal o sílica coloidal pueden jugar un doble papel, actuando como un agente enlazante en la manufacturación del catalizador y como un soporte en el último producto. La alúmina en la forma γ es intrínsecamente débilmente ácida, pero tal como una sustancia puede ser un soporte verdaderamente inerte para muchas reacciones. En otros casos puede ser usado solo como un catalizador, como en el caso de la deshidratación de un alcohol.

La selección de un soporte está basado en ciertas características deseables y ciertas propiedades físicas tales como:

1. Inertes para reacciones deseables.
2. Propiedades mecánicas deseables, incluyendo resistencia de reducción, firme y fuerza compresiva.
3. Estabilidad bajo reacción y condiciones de regeneración.
4. Área de superficie
5. Porosidad, incluyendo tamaño de poro.
6. Bajo costo.

Dentro de los materiales de mayor uso en catálisis, se encuentra el trióxido de aluminio (Al_2O_3) mejor conocido como alúmina. La alúmina tiene la ventaja de que no se reduce con hidrógeno, tiene elevada área específica y alta temperatura de fusión. Pines y Hanh [4] establecieron que la alúmina activada muestra una acidez intrínseca, a la cual se le atribuye la actividad catalítica. Las formas de alúmina con mayor actividad catalítica son gamma y la alúmina eta.

Los estudios [5] sobre el control de la estructura de la alúmina muestran que la variación de la acidez es función del área superficial y del nivel en el contenido de grupo OH. Las alúminas que están totalmente hidratados contienen acidez tipo Brönsted y pocos sitios ácidos Lewis. La actividad y acidez máxima de estos materiales se obtienen a temperaturas de calcinación intermedias (400-700 °C); en este intervalo existen cantidades balanceadas de sitios Brönsted y Lewis. Las alúminas requieren cierta cantidad de agua en su estructura en forma de hidróxidos para ser más eficientes catalíticamente [5].

1.3 VENTAJAS DE CATALIZADORES SOPORTADOS.

En un catalizador metálico soportado el metal se distribuye en forma de pequeñas partículas cristalinas sobre un soporte formando óxidos metálicos (alúmina, sílice, óxido de magnesio, etc.) o carbón. Las principales ventajas de un catalizador soportado son:

- a) Evitan la sinterización del metal.
- b) Incrementan la accesibilidad de los reactivos al metal activo.
- c) Modifican la actividad y selectividad.
- d) El calor producido por una reacción exotérmica puede disiparse más fácilmente.

1.3.1 Estructura superficial.

Se ha estudiado el efecto de adición de impurezas, tales como cantidades pequeñas de óxido de sodio que disminuyen la actividad catalítica de la alúmina en la deshidratación de propanol.

Así también se estudia la adsorción de agua en la alúmina, como iones OH⁻ o como moléculas de agua en la superficie y cuando la alúmina se expone a vapor de agua a temperatura ambiente, esta adsorbe agua como moléculas no disociadas unidas por puentes de hidrógeno en la superficie. A presiones de

vapor elevadas, se adsorbe agua en multicapas, pero esta agua puede separarse fácilmente secando a 120 °C [6, 7].

A altas temperaturas los iones OH^- son expulsados gradualmente como agua, pero de 800-1000 °C, todavía quedan iones OH. El estudio de la alúmina con la ayuda de técnicas avanzadas ha resuelto la mayor parte de las incógnitas que se tenían. Una de ellas es la identificación de un gran número de formas cristalinas de la alúmina, a las que se distinguen por letras griegas y de acuerdo a la clasificación que de ellas se ha hecho, basándose en la temperatura a la cual se obtienen a partir de los trihidróxidos.

Al calcinar a altas temperaturas el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1100 °C) se forma la fase alfa [8], cuando la boehmita es calcinada a 600 °C se logra la fase gamma.

Los catalizadores de platino soportados se han sustituido por aleaciones de platino y un segundo metal (oro, galio, germanio, estaño, entre otros), soportados sobre alúmina. La función de esta nueva fase es evitar la formación de aglomerados de cristales de platino, causa principal de su desactivación con el tiempo de reacción.

1.3.2 Catalizadores Bifuncionales.

En un catalizador bifuncional, tanto el soporte como la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos [9].

Es evidente que los materiales generalmente utilizados como soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc.), pueden presentar actividad catalítica por sí mismos. Se ha generalizado el empleo de estos compuestos como catalizadores en reacciones de isomerización, alquilación, deshidratación y especialmente de procesos de desintegración de hidrocarburos. Si a esta función catalítica del soporte se añade la correspondiente a la fase soportada (por ejemplo la de un metal activo para hidrogenar o deshidrogenar) se tiene un material de doble

función activa, es decir un catalizador bifuncional. La mayor utilización industrial de este tipo de catalizadores tiene lugar en la reformación de gasolinas, proceso con que aumenta su índice de octano. El mecanismo de estos sistemas catalíticos fue propuesto por Heinemann y colaboradores [10] y es conocido como teoría de la olefina intermediaria.

Hay una gran variedad de materiales posibles a utilizar como sílice alúmina y carbón activado, la titania también tiene algunos usos limitados. De los primero tres, la alúmina es la más ampliamente usada industrialmente.

1.4 MÉTODOS MÁS UTILIZADOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS.

Es de particular interés en la catálisis la obtención de partículas que contengan sitios metálicos duales y determinan el efecto que puedan tener estos sitios en las propiedades catalíticas [11]. Las propiedades físicas y químicas son muy importantes en un catalizador y se determinan en gran medida por el método de preparación.

1.5 PREPARACIÓN DE SISTEMAS BIMETÁLICOS SOPORTADOS.

1.5.1 Impregnación Sucesiva.

El método de impregnación es el más comunmente usado para la preparación de catalizadores bimetálicos soportados, un ejemplo de esta técnica es el siguiente: consiste en disolver una sal de Sn (SnCl_4) en ácido clorhídrico, por otro lado se disuelve un catalizador monometálico por ejemplo Pt/alúmina en ácido clorhídrico. Después se mezclan ambas soluciones siguiendo con una agitación y posteriormente se lleva a cabo una evaporación a 60 °C. Por último se realiza la reducción del catalizador bimetálico Pt-Sn/alúmina a 500 °C con flujo de hidrógeno.

1.5.2 Coimpregnación.

Retomando el ejemplo anterior, este método consiste fundamentalmente en poner en contacto tanto el ácido hexacloroplatínico como el cloruro de estaño en ácido clorhídrico, y de forma separada se disuelve el soporte (alúmina) en ácido clorhídrico. Después se mezclan ambas soluciones para continuar con la agitación durante 3 horas, y seguida de una evaporación a 60 °C. Se seca durante 12 h a 120 °C, siguiendo con la calcinación a 500 °C y finalmente se realiza la reducción del catalizador bimetalico a 500 °C en atmósfera de hidrógeno.

1.5.3 Reacción de superficie controlada (CSRs).

En los métodos tradicionales antes mencionados, los metales presentes en un catalizador bimetalico se depositan de forma no homogénea, es decir, no se reparten por igual los metales en la superficie del soporte. En el presente trabajo se desarrolló el método de preparación de *reacción de superficie controlada*, el cual nos permite mejorar la deposición en la superficie del soporte.

El concepto de reacciones de superficie controlada ha sido estudiada en los últimos diez años, y es responsable de la formación de una superficie de complejos soportados y de catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados [12]. La adición de un segundo metal, como un compuesto organometálico, a un catalizador monometálico es la técnica utilizada recientemente para la preparación de agregados bimetalicos. La característica más importante de este método es que asegura una interacción entre los dos metales considerados lo que evita el depósito del segundo metal en forma aislada en el soporte. Mediante el control de condiciones adecuadas es posible depositar selectivamente el segundo metal en el primero.

Para nuestro estudio en particular, todos los catalizadores bimetalicos PtSn-gamma Alúmina, fueron preparados por el método de reacción de superficie controlada. Estos se han utilizado ampliamente en la reformación de naftas o aromatización [13-15], y en la deshidrogenación de parafinas [16].

En años recientes se han analizado diferentes tipos de catalizadores bimetálicos PtSn/ γ -Al₂O₃, preparados por el método de reacción de superficie controlada para la conversión del n-hexano. Otros estudios muestran el uso de la técnica de superficie controlada [17], para la obtención de catalizadores de rodio con compuestos organometálicos (Sn, Pb, Sb o Ge), para la conversión de n-hexano o metilciclopentano.

CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL Y CARACTERIZACIÓN.

2.1 PARTE EXPERIMENTAL

2.1.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados en alúmina dopada con lantano a diferentes contenidos (0.5, 1, 10 y 20% en peso de lantano). La alúmina fue obtenida a partir de la calcinación de la boehmita catapal B. La alúmina dopada con lantano fue preparada de nitrato de lantano.

Los catalizadores monometálicos de Pt fueron preparados por impregnación y los bimetálicos Pt-Sn por el método de reacción de superficie controlada, la cual consiste en un depósito selectivo del segundo metal (Sn), partiendo de un complejo de Sn orgánico (tetrabutíl de estaño), sobre un catalizador de base de Pt/ γ -Al₂O₃.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante diversas técnicas, tales como Absorción Atómica, rayos-X, Espectroscopía Infrarroja (Adsorción de CO) y Determinación de Áreas por el método BET.

2.1.2 Preparación del soporte γ -Al₂O₃.

Se emplearon dos alúminas como soporte, la primera fue preparado a partir de la boehmita y la segunda una alúmina comercial. Estos materiales se describirán enseguida.

2.1.3 γ -Al₂O₃ Catapal B.

La boehmita Catapal B fue tratada a 500° C con aire a una velocidad de flujo 1 ml/s durante 4 h para formar el soporte Al₂O₃ fase gamma (γ -Al₂O₃). El área superficial de esta alúmina es de 220 m²/g.

2.1.4 γ -Al₂O₃ comercial.

Como ya se mencionó anteriormente el otro soporte fue adquirido del medio comercial en presentación inicial de esferas bajo las siguientes especificaciones:

E C H No 121

S C S 250 4-6 nm

Lote No 1

De esta alúmina se tomó una cantidad de 46.542 g la cual se trituro y tamizó, obteniendo las siguientes características de malla:

No de malla	150.0
No de alambre	46.00
Diámetro	0.060
Abertura en mm	0.105
Área abierta %	38.40

Se limpió la superficie de la alúmina comercial calcinándola a 450 °C por 5 horas y media, con la finalidad de eliminar impurezas, con flujo de aire con velocidad de flujo de 1 ml/s. El área superficial de la alúmina comercial es de 228 m²/g.

2.1.5 Alúmina dopada con lantano.

La boehmita Catapal B fue impregnada con las cantidades requeridas de una solución acuosa de La(NO₃)₃·6H₂O, para obtener soportes con 0.5, 1, 10 y 20% en peso de lantano, (se tomó en cuenta la relación estequiométrica de que a partir de la boehmita se forma el 85 % de γ -Al₂O₃).

Inmediatamente después se calentó el matraz a 60 °C empleando un baño maría con el fin de eliminar toda el agua. El sólido fue secado en una estufa a 120 °C durante 12 h y calcinada en flujo de aire (1 ml/s) a 650 °C durante 24 h.

2.1.6 Preparación de catalizadores monometálicos Pt soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con lantano.

2.1.6.1 Preparación del catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ con 1% en peso de Pt, a partir de un precursor no clorado.

La alúmina comercial se utilizó para la preparación del sistema Pt/ γ -Al₂O₃ empleando un precursor de Pt no clorado: se pesó la alúmina requerida y se mezcló perfectamente bien con una solución de benceno más acetilacetato de platino ($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_2\text{Pt}]$), para obtener 1 % de contenido de platino. Después de mantener la mezcla en agitación constante durante 3 h, en un rotavapor, se procedió a evaporar el solvente (benceno), calentando la mezcla a una temperatura entre 40 - 50°C y haciendo vacío para secar perfectamente bien.

Posteriormente se continuó con el secado a una temperatura de 120 °C en un lapso de 18 h en una estufa. Por último se calcinó a 300 °C, durante una hora y media, en flujo de aire seco a una velocidad de flujo de 1 ml/s.

2.1.6.2 Preparación del catalizador monometálico con 0.5 % en peso de platino, a partir de un precursor clorado.

La adición del platino a la γ -Al₂O₃ se realizó con el siguiente procedimiento: se pesó la cantidad necesaria de H₂PtCl₆ y de soporte mezclándolos en solución de HCl 0.1M se agitó la solución durante 3 h. Después se secó el material en rotavapor con vacío y en baño maría en un intervalo de temperatura de 60-70° C, pasando posteriormente a un proceso de secado a 120° C por espacio de 12 h, como se representa en la figura 2.1.

Posteriormente se efectuó la calcinación del material en un horno con flujo de aire (1ml/s), elevando la temperatura a una velocidad de 9° C/min hasta 120-130 °C, manteniendo esta temperatura en un tiempo de 30 min para eliminar el agua que pudiera contener el catalizador. Posteriormente, usando la misma velocidad de calentamiento se procedió a elevar la temperatura hasta llegar a 500 °C, manteniendo la misma durante 4 h.

2.1.7 Síntesis de catalizadores bimetálicos PtSn / γ -Al₂O₃ por el método de reacción de superficie controlada en Al₂O₃ y Al₂O₃ modificada con lantano.

Una vez preparados los catalizadores monometálicos se procede a la preparación de los catalizadores bimetálicos por el método de superficie controlada. El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ fue reactivado a una temperatura de 400 °C en flujo de hidrógeno de 1 ml/s durante 2 h. En ese tiempo una solución de tetrabutyl de estaño (Sn(C₄H₉),6H₂O + n-heptano), se mantuvo en flujo de nitrógeno con el fin de eliminar la presencia de trazas de aire. Una vez transcurrido el tiempo de activación, la temperatura se reduce a temperatura ambiente (24 °C) manteniendo el flujo de H₂. Después se adiciona la solución de estaño al catalizador de base (Pt / γ -Al₂O₃) y se procede a elevar la temperatura a 70 °C, manteniendo el flujo de hidrógeno y una agitación constante durante 8 h. Enseguida se baja la temperatura (24 °C), el catalizador se filtra y se seca en una estufa a una temperatura de 125 °C por 20 h. El catalizador fue reducido en flujo de hidrógeno (1 ml/s) a una temperatura de 500 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El sistema se encuentra esquematizado en la figura 2.1. La preparación antes descrita está representada en el diagrama 2.2

La reacción formal es [17, 18]

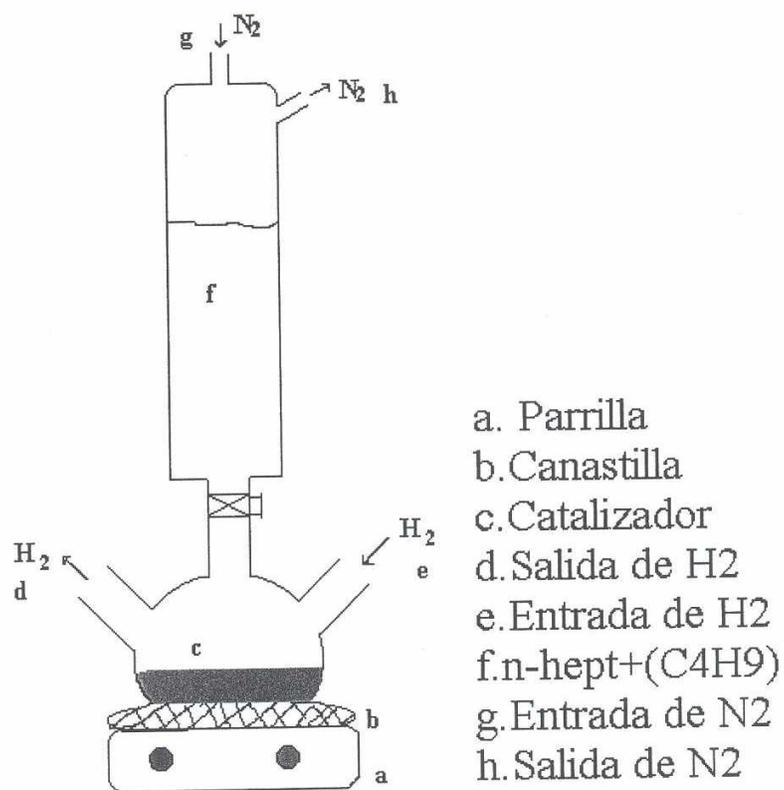


Fig. 2.1 Esquema de la preparación de catalizadores bimetalicos por el método de reacción de superficie controlada

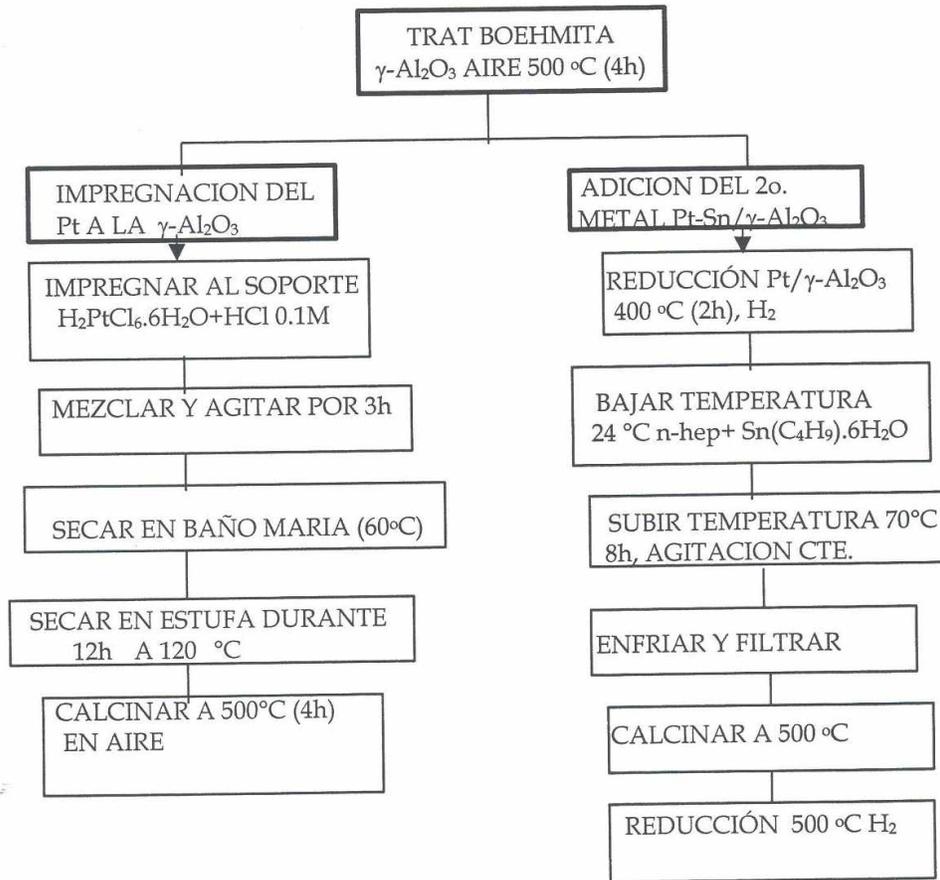


Fig. 2.2 Diagrama de síntesis de catalizadores monometálicos y bimetálicos. Los catalizadores bimetálicos preparados por el método de reacción de superficie controlada.

2.2. CARACTERIZACIÓN

2.2.1 Difracción de Rayos X.

Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva), entre los rayos. Esto se debe a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, este fenómeno da lugar a lo que se conoce como *difracción*.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

En 1912 Von L. Bragg consideró a la difracción de rayos X por cristales, él tomó en cuenta un haz estrecho que incide en la superficie del cristal con un ángulo θ , en donde a su vez existe una dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos. La ecuación se conoce como la ecuación de Bragg y es fundamental en la aplicación de los rayos X.

$$\text{Sen } \theta = n\lambda/2d$$

donde n es un entero de la radiación dispersada, d es la distancia interplanar del cristal, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de incidencia.

El análisis de difracción de rayos X del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue realizado en un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos X de cobre, la longitud de onda del $\text{CuK}\alpha$ fue seleccionada con un filtro de níquel.

2.2.2 Técnicas de adsorción física (*Caracterización de textura*)

Algunos métodos de caracterización están estandarizados, y estos incluyen la determinación del área total, distribución del tamaño de poro y en algunos casos el área específica del metal por quimisorción selectiva, entre otras propiedades mecánicas. Comparando diferentes catalizadores o el efecto de varios tratamientos sobre actividad catalítica, es necesario conocer todo lo que pudiera ocasionar un cambio en actividad dado por un cambio en el área total de un catalizador. La porción de la fase activa de un catalizador es normalmente dispersada en toda el área específica que comprende todos los poros del sólido. El método principal de medición del área total de superficie de estructuras porosas es por adsorción de algunas especies particulares moleculares desde un gas o un líquido en la superficie. La medida de adsorción de gases es fundamental para la determinación del área específica y la distribución del tamaño de poro en materiales sólidos, tales como los catalizadores. Cuando se tiene un sólido poroso, la adsorción en multicapas tiene lugar y diferentes tipos de isothermas pueden observarse. La información que puede obtenerse a través de estas isothermas de adsorción física es: la superficie interna (poros), volumen de poro, distribución de tamaño de poros, etc.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-197 °C) en base a la IUPAC se clasificarán en cuatro tipos [19]:

El tipo I es de la forma de la isoterma de Langmuir y se observa para sólidos microporosos (Los poros pueden clasificarse en tres grupos de acuerdo a su tamaño: macroporos por arriba de 30 nm, mesoporos entre 2 y 30 nm y microporos abajo de 2 nm). El tipo II es el más común y aplicando la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) que tiene la forma:

$$P/x(P_0 - P) = 1/x_{mas}C + C-1/x_{mas}C \times P/P_0$$

se puede obtener la capacidad de formación de una monocapa x_{mas} . P_0 es la presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe y C es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda y subsecuentes capas. Los tipos III y V son de poco interés pero el tipo IV es de importancia ya que presenta el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción, fig. 2.3. La razón de esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva tiene mayor posibilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite de hecho determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.

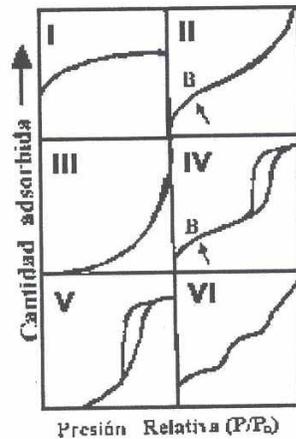


Fig. 2.3 Tipos de Isotermas de adsorción.

2.2.2.1 Volumen de poro

El volumen específico total de poro es el espacio total vacío del sólido por unidad de masa. Parte de este volumen puede estar totalmente rodeado por el sólido y es inaccesible para una reacción catalítica. En vista de ello, es frecuente que se utilice también una definición operacional; de esta manera el volumen específico total de poro es el espacio máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra dentro del sólido. En el caso de un polvo, esta definición incluye el volumen intersticio entre las partículas de polvo.

2.2.2.2 Distribución de poro

Se refiere al porcentaje que presentan poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen penetrado contra la presión, y resulta de aumentar progresivamente la presión del líquido.

Se usó el método BET en el equipo de tipo MICROMERITICS ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), automático, por adsorción física de nitrógeno a su temperatura de ebullición 349 °C (en la Cd. de México). Las muestras se desgasificaron en vacío a una temperatura de 350 °C.

* Esta caracterización consiste en la determinación de áreas específicas BET, de la estimación del diámetro de poro y del tipo de isoterma de adsorción/desorción.

2.2.3 Absorción Atómica.

La absorción atómica como una técnica muy específica presenta pocas interferencias, probablemente no existirá un método analítico que esté totalmente libre de alguna interferencia por parte de la naturaleza de la muestra.

Para que ocurra el proceso de absorción atómica debemos producir átomos libres de nuestra muestra, la cual inicialmente es una solución de iones. Esta técnica consiste en un proceso de nebulización, se aspira la muestra hacia la cámara del quemador donde se

mezcla con los gases combustibles y oxidante en la forma de un aerosol fino. En este punto, los metales están todavía en solución en las pequeñas gotitas del aerosol. Cuando estas gotitas menudas pasan al calor de la llama, el proceso de evaporación o desolvatación remueve el solvente y deja partículas sólidas pequeñas del material de la muestra. Al aplicarse más calor, tiene lugar la licuefacción, y de hecho, el calor vaporizará la muestra. En este punto el metal de interés, llamado analito, está todavía enlazado con algún anión, formando una molécula, la cual no sufrirá el fenómeno de absorción atómica que deseamos medir. Por la aplicación de todavía más energía calórica, esta molécula se disociará en los átomos individuales. Puesto que la energía de la llama es responsable por la producción de las especies que absorben, la temperatura de la misma es un parámetro importante que gobierna el proceso de la llama.

En la tabla 2.1 se presenta una lista de las temperaturas de algunas de las llamas más utilizadas en absorción atómica. Las llamas más frías están sujetas a más problemas de interferencias, provenientes de la insuficiente energía para una completa atomización. Mientras que la llama aire-acetileno es satisfactoria para la mayoría de los elementos determinados por absorción atómica, la llama más caliente de óxido nitroso-acetileno es requerida para muchos elementos que forman compuestos refractarios. Además, el óxido nitroso-acetileno es efectivo en el control de interferencias en otras situaciones.

Tabla 2.1 Temperaturas de llamas de pre-mezcla.

Oxidante-Combustible	°C
Aire-Metano	1875
Aire-Gas natural	1700-1900
Aire-Hidrógeno	2000-2050
Aire-Acetileno	2125-2400
Oxido nitroso-Acetileno	2600-2800

2.2.4 Actividad catalítica

La actividad de un catalizador es relativamente fácil de medir por medio de una reacción dada que en su ausencia no se verifica o de hacerlo, es con una rapidez inferior. La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observadas bajo condiciones determinadas (presión, temperatura), referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.).

2.2.5 Selectividad

Se denomina selectividad a la propiedad que tiene el catalizador de favorecer la obtención de un producto en una reacción. Esto se pone de manifiesto sobre todo en sistemas heterogéneos, donde la acción selectiva está asociada con la composición química, estructura de la superficie sólida y por el tipo de material soportado.

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado en relación al total de reactante transformado, la fórmula para calcular la selectividad es la siguiente:

$$\%Se = (F_i/F_{tot}) * 100$$

donde:

F_i = Fracción molar del producto i .

F_{tot} = Fracción molar total transformada.

$\%Se$ = Porcentaje de Selectividad.

2.2.6 Constante de desactivación K_d

Para propósitos prácticos, puede hablarse de tres principales clases de desactivación química, térmica y mecánica.

En nuestro caso, nos interesa la desactivación del tipo químico, entendiendo por ésta, la que presenta un cambio en la actividad catalítica. La desactivación de los catalizadores, es decir, la disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan partículas extrañas sobre los sitios activos del catalizador inhibiendo la reacción específica. Por tanto, la pérdida de actividad de un catalizador con respecto al tiempo se denomina desactivación. Este proceso puede ser selectivo o no selectivo, reversible o irreversible. Cuando es reversible, el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración, en el caso contrario debe reemplazarse. En nuestro caso podemos obtener autodesactivación de los catalizadores por depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador debido a que esta es una reacción de hidrocarburo en la cual se involucran los rompimientos de enlace C-C. Para realizar los cálculos se empleará la ecuación:

$$(C_0/C) = 1 + K_d t$$

donde se propone que la velocidad r de la reacción a un tiempo t , condiciones de temperatura T y concentración C está dada por:

$$r(T,C,t) = r_0(T,C,0) a(T,C,t)$$

en donde se asume que r_0 es un término de velocidad independiente de la desactivación y a , es la actividad del catalizador. El decaimiento de la actividad se expresa como:

$$-(da/dt) = \rho(T,C,t) = \kappa(T)\phi(C)\phi(a)$$

Si $\kappa(T)\phi(C) = K_d = \text{cte}$ y asumiendo que $\phi(a) = a^m$, tenemos que:

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

donde m es la constante del orden de desactivación. Para un reactor diferencial a baja conversión se tiene que:

$$(W/F_{AO}) = (C/-r)$$

C es la conversión del hidrocarburo a productos, a un tiempo t . Sustituyendo r de la ecuación anterior como $-r = K_o$ a tenemos que:

$$(1/C) = (F_{AO}/W)/(1/-r) = (1/K_a) (F_{AO}/W)$$

dado que $(1/a) = Kdt + 1$, sustituyendo en la ecuación anterior:

$$(1/C) = (F_{AO}/WK_o) - [(F_{AO}/WK_o)Kd] t$$

la cual combinada con la expresión $K_o = r_o = F_{AO}C_o W$ nos lleva a :

$$(1/C) = (1/C_o) - (Kd C_o) t$$

esta expresión puede reorganizarse para dar:

$$(C_o/C) = 1 + Kd t$$

Esta es la ecuación que representa a un reactor diferencial de baja conversión.

2.2.7 Determinación de la velocidad específica para las reacciones

La actividad específica o velocidad específica se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Se calcula mediante la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción (C), por los parámetros experimentales como flujo (F), presión de vapor (Pv), masa del catalizador (M) y temperatura ambiente (T).

La ecuación que se utiliza para obtener la actividad específica es:

$$V = (F/22400) * (Pv/585) * (1000/M) * (273/T) * (%C/100)$$

donde:

- F = Flujo de Hidrógeno que pasa por el saturador (ml/s).
- Pv = Presión de vapor del reactivo en el saturador (Torr).
- M = Masa del catalizador (mg).
- T = Temperatura ambiente (K).
- %C = Porcentaje de conversión total.
- V = Velocidad de reacción (mol/gcat. * s)

2.2.7.1 Condiciones de operación para la reacción de Deshidrogenación del Ciclohexano.

La muestra se activó a 500 °C durante 1 h con flujo de hidrógeno y después se bajó la temperatura a 300 °C a la cual se llevó a cabo la reacción haciendo pasar ciclohexano por el catalizador. El tiempo de reacción fue de 2 h.

La Presión de vapor del ciclohexano: 48.19 mm Hg y la temperatura del saturador: 12 °C

Esta reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases *varian star 3400 cx*, adaptado a un integrador *shimadzu C- R1A Chromatopac*, La reacción fue hecha con el uso de un microrreactor, un horno, cilindros de gas (nitrógeno, hidrógeno y aire). Además de un controlador de temperatura, el sistema de reacción se muestra en la figura 2.4.

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

Temperatura de columna: 60 °C

Tipo de columna: DB-WAX de 30 m X 0.53 mm X 1µm

Flujo de columna: 1 ml/s de nitrógeno.

Tipo de detector: FID (Detector de ionización de flama).

2.2.7.2 Condiciones de operación para la reacción de Reformación del n-heptano.

Los catalizadores se activaron a 500 °C por 1 h, enseguida se bajó la temperatura a 490 °C para iniciar la reacción de reformación, la reacción se hizo por 6 h; haciendo pasar el n-heptano por el reactor que contiene el catalizador. La presión de vapor del n-heptano es de 11.03 mm Hg y la temperatura del saturador 0 °C.

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

Tipo de columna: columna capilar PONA (crosslinker-methyl-siloxane) de 50 m X 0.2 mm X 5 µm.

Flujo de columna: 1 ml/s de nitrógeno

Temperatura de columna: 35 °C.

Tipo de detector: FID (Detector de ionización de flama).

2.2.7.3 Condiciones de operación para la reacción de Hidrogenación del Crotonaldehído.

Las muestras al igual que en las reacciones anteriores se activaron durante 1 h a la misma temperatura y mismo flujo. La reacción del crotonaldehído fue de 80 °C durante 2 h, la temperatura del saturador fue de 0 °C y la presión de vapor del crotonaldehído es de 9.39 mm Hg.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

Temperatura de columna: 60 °C

Tipo de columna: DB-WAX de 30 m X 0.53 mm X 1µm

Flujo de columna: 1 ml/s de nitrógeno.

Tipo de detector: FID (Detector de ionización de flama).

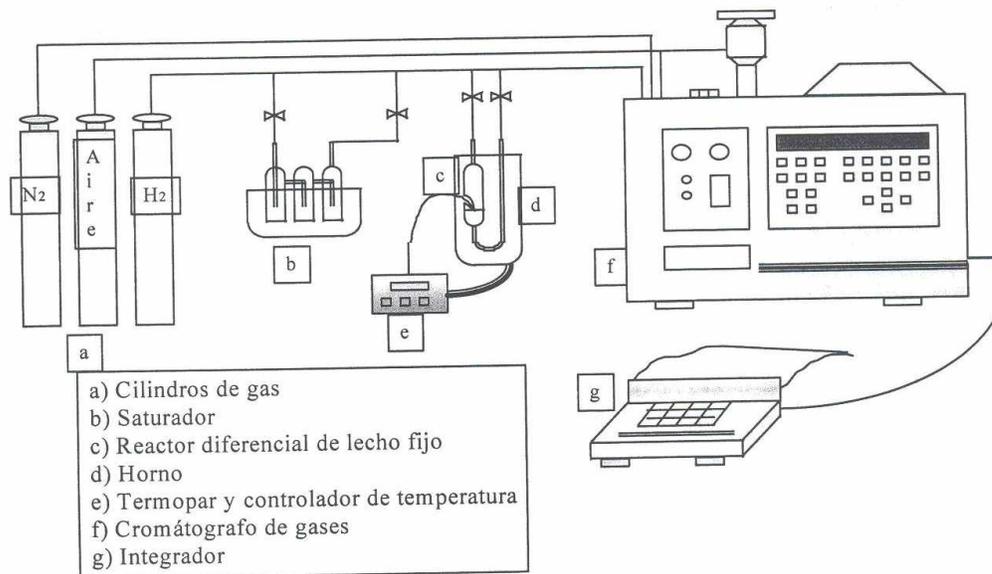


Fig. 2.4 Esquema general de las reacciones de los catalizadores Pt y PtSn.

2.2.8 Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)

La región del infrarrojo se encuentra entre el número de onda de $13,333-10\text{ cm}^{-1}$. Esta región se puede dividir en tres regiones; infrarrojo próximo o cercano, infrarrojo medio o fundamental e infrarrojo lejano.

Infrarrojo Próximo o Cercano, esta región está comprendida entre $13,333-4000\text{ cm}^{-1}$, en esta región se utilizan placas fotográficas para el registro de espectro o a veces utilizando espectrofotómetros ultravioleta-visible.

La región del infrarrojo Medio o Fundamental, está comprendida entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ o a veces conocido como infrarrojo de prismas, por la utilización de prismas de NaCl o KBr en los equipos. Esta región se caracteriza por vibraciones fundamentales moleculares por lo que se aprecian absorciones de estas últimas y nos brinda información muy valiosa.

La última región corresponde al infrarrojo Lejano, comprendido entre $400-10\text{ cm}^{-1}$, en esta zona es muy aplicada la espectroscopia con transformada de Fourier. En esta región aparecen las bandas de absorción debidas a la rotación de moléculas ligeras, así como a los movimientos reticulares en cristales.

La espectroscopía Infrarroja en las últimas décadas ha tomado gran importancia para la determinación de estructuras moleculares. Esta técnica y sus aplicaciones de tipo analítico se han convertido en una herramienta muy valiosa en los laboratorios de química. La radiación infrarroja (IR) está delimitada en una determinada zona de radiación electromagnética, en donde se presentan movimientos ondulatorios, formando por un campo eléctrico oscilante, perpendicular (90°) a la dirección de propagación, y un campo magnético oscilante, con la misma frecuencia y perpendicular al campo eléctrico.

La radiación infrarroja como todo tipo de radiación obedece la relación:

$$E = h\nu \quad \text{ó} \quad E = hc/\lambda$$

En donde E es la energía de un cuanto, ν es la frecuencia de la onda de radiación electromagnética, c es la velocidad de la luz en el vacío (m/s) y λ es la longitud de onda (m).

Los sistemas microscópicos, como las moléculas y átomos, sólo pueden existir en ciertos estados energéticos, caracterizados por valores discontinuos llamados niveles energéticos. El paso entre un nivel de energía, E_f a E_i da como resultado una diferencia de energía:

$$E = E_f + E_i$$

teniendo como consecuencia una emisión o una absorción de la radiación, quedando la relación como:

$$E = E_f + E_i = E = hc/\lambda \quad \text{ó} \quad E = hv$$

Esta última relación es conocida como la relación de Planck-Bohr.

Por lo que la frecuencia (ν) y el número de onda ($1/\lambda$) son directamente proporcionales a la variación de energía entre los dos niveles E_i y E_f en donde se lleva a cabo la transición, por lo tanto hablar en unidades de cm^{-1} equivale a decir una separación entre dos niveles de energía de tal forma que se da origen a una radiación el paso de nivel a otro.

El análisis fue hecho en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Nicolet modelo 710. Las muestras fueron pastilladas y autosoportadas, colocadas en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF_2 donde fueron activadas a 400°C en vacío (10^{-6} mmHg). La adición de CO se llevó a cabo a 200°C , permitiendo enseguida bajar la temperatura hasta temperatura ambiente. Evacuando el exceso de CO con vacío por 30 minutos para después tomar los espectros de FTIR. La adsorción del monóxido de carbono tiene como objetivo caracterizar materiales soportados o metales de transición [20].

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

2.3.1 Rayos X

En las figuras 2.5 a 2.8 se reportan los patrones de difracción de rayos X de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con lantano. En la figura 2.5 se observan los picos de mayor intensidad que aparecen en los ángulos 45.86 y 67.02 característicos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En las figuras 2.6 - 2.8 se presentan los difractogramas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con 1, 10 y 20 % en peso de lantano respectivamente.

Se observa que la alúmina va perdiendo cristalinidad por la adición del lantano, es decir, que a medida que se incrementa el porcentaje de lantano, la intensidad de los picos característicos de la gamma alúmina disminuyen.

Los difractogramas no presentan evidencia de formación del aluminato de lantano, o bien la presencia del óxido de lantano aún a altos contenidos de lantano.

El hecho de que no se evidencie la presencia de óxido de lantano podría ser debido a que el lantano se encuentra muy disperso en la alúmina o que esté dentro de la red de la alúmina, de ahí la pérdida de cristalinidad de la alúmina.

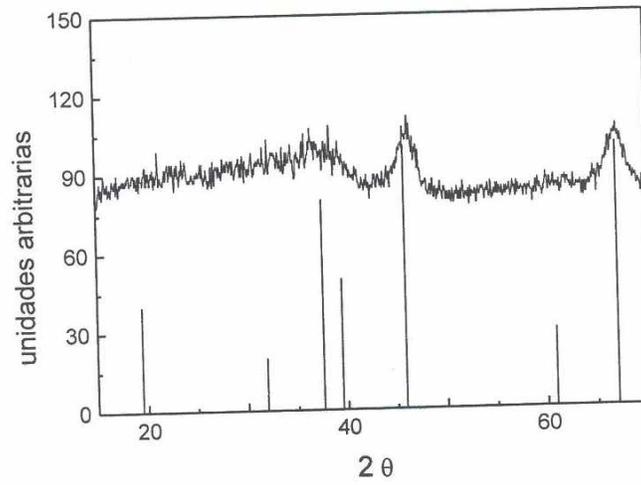


Fig. 2.5 Difractograma de rayos-X de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

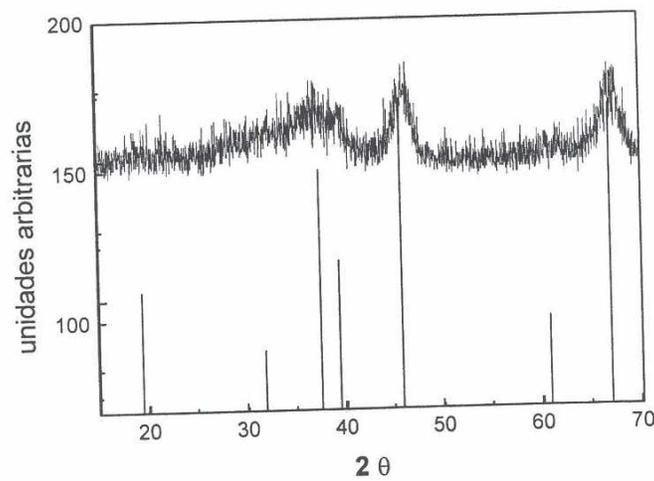


Fig. 2.6 Difractograma de rayos-X $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-1La}$

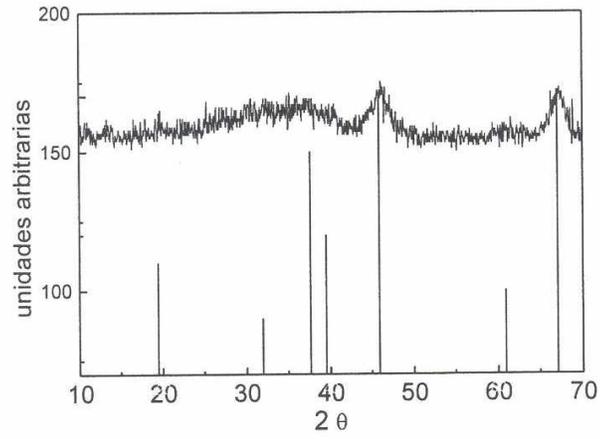


Fig. 2.7 Difractograma de rayos-X, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-10La}$

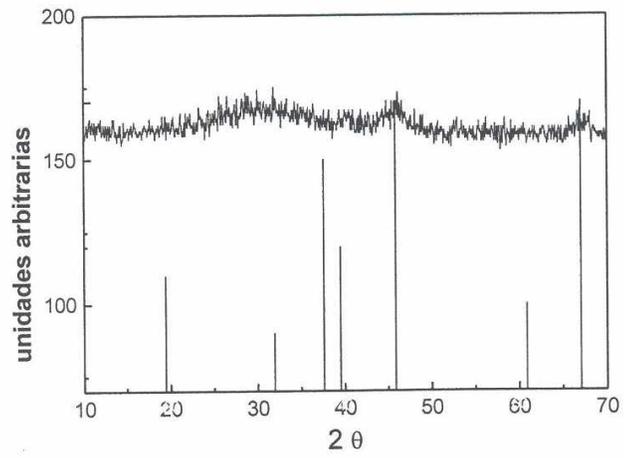


Fig. 2.8 Difractograma de rayos-X, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-20La}$

2.3.2 Adsorción física

En la tabla 2.2 se presentan los resultados de los materiales Alúmina y Alúmina-La con diferentes porcentajes (0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano), obtenidos de la caracterización textural.

Tabla 2.2 Áreas BET de los soportes.

Soportes	Cont. de Lantano (% en peso)	Temp. de calcinción °C	Area BET (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)
* γ -Al	--	500	228.76	73.92
γ -Al	--	500	220.74	59.74
γ -Al-0.5La	0.5	650	176.58	79.99
γ -Al-1La	1.0	650	171.22	78.89
γ -Al-10La	10	650	170.14	67.00
γ -Al-20La	20	650	112.44	68.27

* Soporte comercial.

Las isotermas correspondientes de adsorción de los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con 0.5, 1, 10 y 20 % en peso de lantano se muestran en la figuras 2.9-2.12 y las isotermas de volumen de poro en las figuras 2.13-2.15.

De acuerdo a los datos e isotermas de adsorción de nitrógeno, se observa que las isotermas presentan tres zonas fundamentales:

- La primera zona descrita por Langmuir, es una adsorción monomolecular y generalmente se presenta a presiones relativas (P/P₀) menores de 0.1.
- La segunda zona está descrita por la teoría de BET, es un adsorción multimolecular.
- La última zona está descrita por la teoría de la condensación capilar, esta se presenta a presiones relativas mayores de 0.9.

Las gráficas presentan lazo de histéresis, es decir, la asocia la forma de llenado, donde la adsorción y desorción son diferentes, o bien, tiene diferente camino.

En la tabla 2.1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización textural de los soportes alúmina y alúmina dopada con lantano.

El área que presenta la γ -Alúmina obtenida a partir de la boehmita es de $220 \text{ m}^2/\text{g}$, valor muy cercano a la que presenta la γ -Alúmina comercial, $228 \text{ m}^2/\text{g}$. Con la adición de 0.5% de lantano a la boehmita el área de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye a $176 \text{ m}^2/\text{g}$ lo que representa una reducción del 20% del área de la γ -Alúmina no dopada. La adición de 1 y 10% de La no modifica de manera importante este valor (171 y 170 para 1 y 10% La). Sin embargo, con 20% de La se provoca una disminución de aproximadamente 50% del área de la Al_2O_3 sin dopar. Esto concuerda con el resultado de RX, donde se observa que en este catalizador no aparecen los picos característicos de la alúmina, lo que significa que hay pérdida de cristalinidad del sólido o que se forma una estructura diferente donde está participando el La_2O_3 . Como se mencionó anteriormente, el lantano pudo haber entrado a la red de la alúmina y que se encuentre coordinado con el Al.

En la literatura se encuentra reportado que la estabilización de la alúmina procede de la formación del aluminato de lantano (LaAlO_3) a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ en la capa superficial de la alúmina inhibiendo la sinterización [21].

El diámetro de poro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenida por boehmita es ligeramente menor a la que presenta la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Con la adición de lantano el diámetro de poro se incrementa ligeramente.

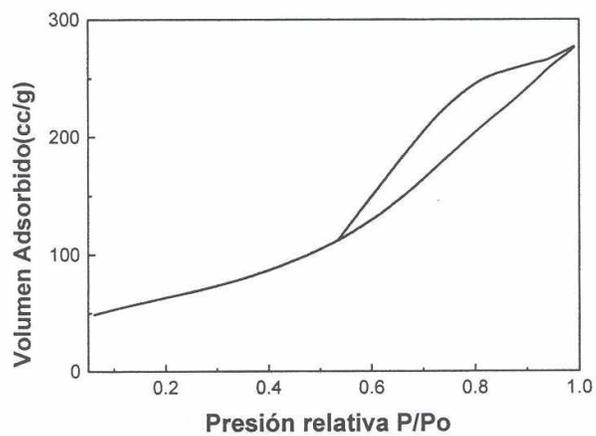


Fig. 2.9 Isotherma de adsorción y desorción soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (comercial)

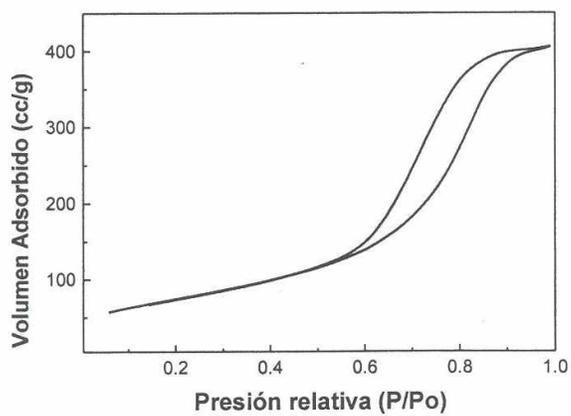


Fig. 2.10 Isotherma de adsorción y desorción soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

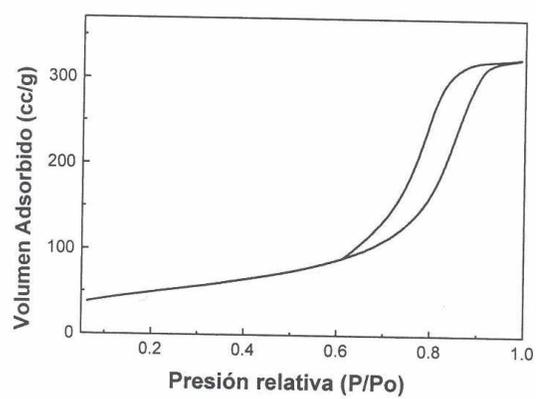


Fig. 2.11 Isotherma de adsorción y desorción soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.5% La

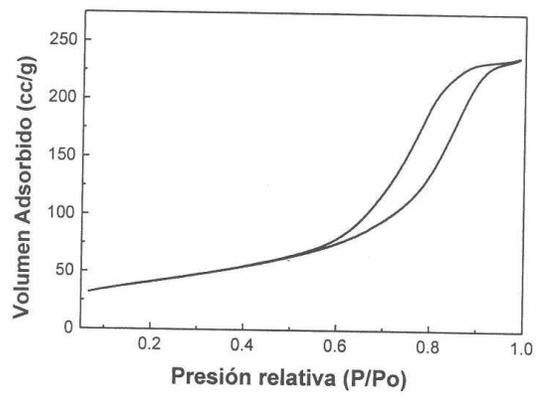


Fig. 2.12 Isotherma de adsorción y desorción soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1% La

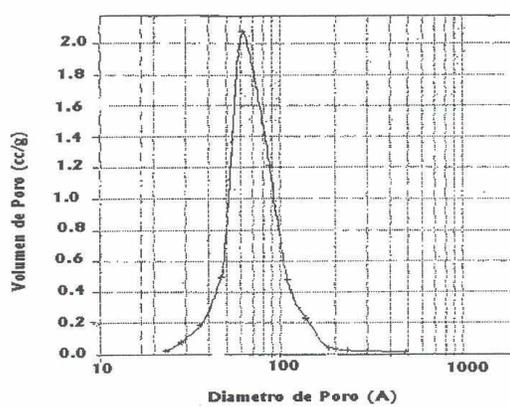


Fig. 2.13 Distribución de diámetro de poro (soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

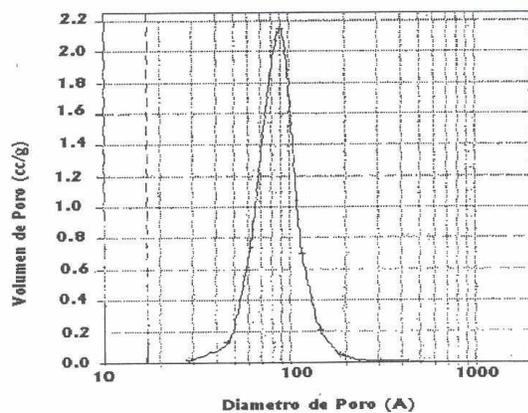


Fig. 2.14 Distribución de diámetro de poro (soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0.5% La)

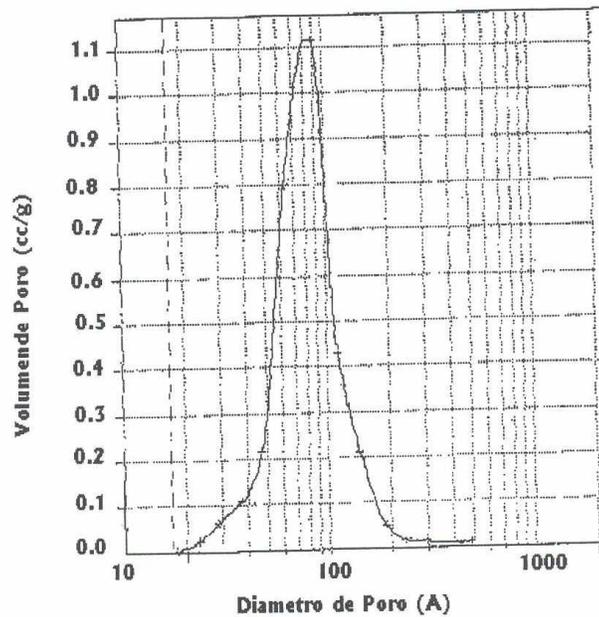


Fig. 2.15 Distribución de diámetro de poro
(soporte γ - Al_2O_3 . 1% La)

2.3.3 Absorción Atómica

En la tabla 2.3 se reporta el por ciento en peso del platino y cloro, determinado por absorción atómica de los catalizadores Pt/Alúmina y Pt/Alúmina-La. Se observa que el contenido de platino en el catalizador de Pt/Alúmina soportado en alúmina comercial y en el Pt/Alúmina obtenida a partir de boehmita, presentan valores de 0.86 y 0.49% de Pt, respectivamente, valores cercanos a los contenidos teóricos de 1.0 y 0.5%. Los catalizadores que contienen lantano presentan valores de Pt de 0.13, 0.18, 0.36% y 0.52% para los catalizadores con 0.5, 1.0, 10 y 20% de lantano, los tres primeros presentan contenidos ligeramente más bajos que el contenido teórico que fue de 0.5% de Pt, esto puede ser debido a que la presencia de lantano impide la lectura correcta del platino. El contenido de cloro en el catalizador comercial es nulo, ya que este fue preparado con un precursor no

clorado (acetilacetato de Pt). El catalizador Pt/ Alúmina preparado con alúmina obtenida con boehmita presenta un contenido de cloro de 0.14% mientras que los que contienen lantano presentan un contenido de cloro mayor, aún cuando el precursor de La empleado fue un nitrato de lantano. El cloro residual proviene del precursor de $H_2(PtCl_6 \cdot 6H_2O)$ y de la solución 0.1M de HCl en el catalizador Pt/Alúmina. En los catalizadores de Pt/Alúmina-La puede ser debido a la retención de cloro ocasionado por el lantano [22].

En los catalizadores de PtSn soportados en alúmina con lantano vemos que los contenidos de platino están en el intervalo de 0.21 - 0.5 para los diferentes contenidos de lantano.

En los catalizadores bimetálicos el depósito del segundo metal Sn se realizó por el método de reacción de superficie controlada, empleando el tetrabutyl de estaño. En este método el Sn se deposita en la superficie del platino y favorece una mayor interacción entre el platino y estaño.

El contenido teórico de estaño fue de 0.3% en peso y el obtenido en los catalizadores de PtSn, determinado por absorción atómica, fue de 0.08 - 0.16 %.

La cantidad de 0.3% de Sn y 0.5% Pt en peso corresponde a la cantidad requerida para una relación molar de $Pt/Sn = 1$.

El método de depósito del Sn se limita a la superficie de la partícula metálica, por lo que se esperaría una cantidad depositada menor a la introducida teóricamente (0.3%), en este caso el Sn depositado en superficie corresponde a 1/3 de esta. Después de la reacción que se lleva a cabo en la superficie del metal, en la preparación, el catalizador es lavado con agua destilada por lo que el exceso de Sn es eliminado, esto es que no permanece en el soporte, y por lo tanto, la cantidad obtenida por absorción atómica corresponde a la depositada sobre el metal.

Tabla 2.3 Porcentaje en peso del Pt y Cl en Pt-Alúmina

Catalizador	% Lantano	% Cl	% peso Pt
*Pt/Al	---	0.03	0.86
Pt/Al	---	0.14	0.49
Pt/Al-0.5La	0.5	0.74	0.13
Pt/Al-1La	1.0	0.46	0.18
Pt/Al-10La	10.0	0.29	0.36
Pt/Al-20La	20.0	0.59	0.52

Tabla 2.4 Porcentaje en peso del Sn, Pt y Cl en PtSn-Alúmina

Catalizador	% Lantano	% Cl	% peso Pt	% peso Sn
*PtSn/Al	---	0.05	0.927	0.16
PtSn/Al	---	0.18	0.46	0.11
PtSn/Al-0.5La	0.5	0.43	0.21	0.13
PtSn/Al-1La	1	0.60	0.50	0.08
PtSn/Al-10La	10.0	0.47	0.38	0.10
PtSn/Al-20La	20.0	0.73	0.46	0.13

* Soporte comercial.

2.3.4 Espectros Infrarrojo (Adsorción de CO)

Las figuras 2.16 a 2.24 muestran los espectros de FTIR de la adsorción de CO obtenidos para los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃-La. El espectro de FTIR para el catalizador Pt/Al (Fig. 2.16) muestra dos picos, una señal principal a 2067 cm⁻¹, la cual es característica de la adsorción de CO en platino en forma lineal y una banda más pequeña a 2120 cm⁻¹. Los catalizadores de Pt con 1 y 10% de lantano presentan el pico principal a 2071 y 2068 cm⁻¹ respectivamente. En el catalizador de 1% vuelve a aparecer la banda a 2119 cm⁻¹, en el catalizador de 10% de La no se alcanza a detectar.

La señal que aparece entre 2067 - 2071 cm^{-1} ha sido atribuida a la adsorción de CO lineal en platino de baja coordinación, como son las aristas y vértices de una partícula metálica [23]. La banda pequeña que aparece entre 2119 - 2120 cm^{-1} es una señal que ha sido asociada a la presencia de cloro en el metal.

R. Quean y Col. [24] observaron que la presencia del halógeno genera una señal diferente a la que se observa en platino, aproximadamente a 2130 cm^{-1} y es asignada a una especie tipo $(\text{PtCl}_2(\text{CO}))_2$ en el que una molécula de CO y dos átomos de halógeno están enlazados al mismo átomo de metal, el cual corresponde a platino en estado de oxidación +2. El precursor de platino en estos catalizadores es una sal clorada ($\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), por lo que el cloro residual en el catalizador puede ser el responsable de esta señal.

Las figuras 2.19 y 2.20 muestran los espectros de FTIR de la adsorción de CO para los catalizadores de PtSn soportados en alúmina comercial (*PtSn/Al), Fig. 2.19, y alúmina obtenida a partir de boehmita (PtSn/Al). En el segundo se observan dos picos en los catalizadores de Pt monometálicos, que corresponden a un pico principal a 2059 cm^{-1} , el más pequeño a 2125 cm^{-1} asociado a la adsorción lineal del CO en Pt y el otro a la presencia de Cloro. En el catalizador preparado por alúmina comercial no se observa la señal pequeña de más altas frecuencias (2120 - 2130 cm^{-1}), en este catalizador no hay cloro debido a que fue preparado con acetilacetato de platino.

Como se puede ver en estos dos catalizadores la presencia del Sn al platino no modifica la adsorción del CO en el platino, lo cual puede ser un indicio de que la interacción entre el Pt-Sn es únicamente un efecto geométrico.

Los catalizadores de PtSn con 0.5, 1, 10 y 20% de La presentan únicamente la banda principal de adsorción de CO a frecuencias de 2058 a 2077 cm^{-1} , la banda a mayores

frecuencias no aparece en estos catalizadores, además de que la señal observada es menos intensa que la observada en los catalizadores monometálicos y bimetálicos sin lantano. Esto puede ser debido a una fuerte interacción entre el Pt con el Sn y La. Sin embargo, esta no es capaz de modificar la posición de la banda de adsorción del CO en platino.

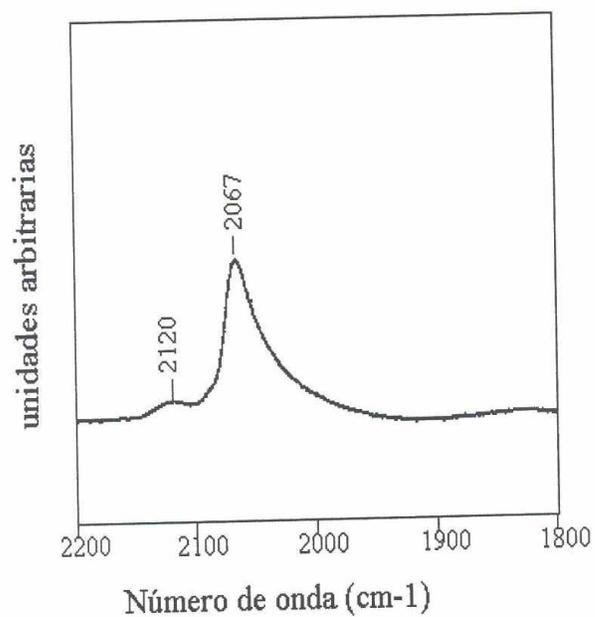


Fig. 2.16 Espectro IR-CO Pt/Al

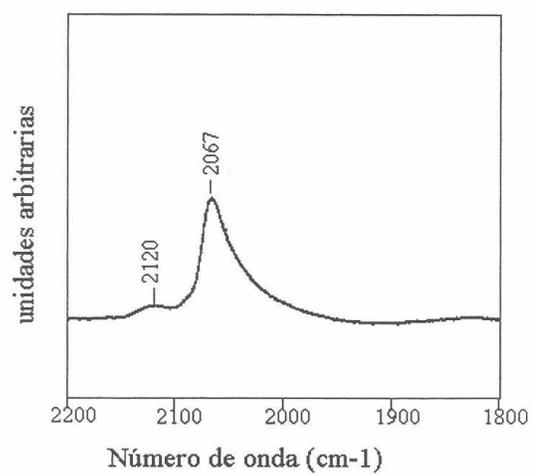


Fig. 2.17 Espectros IR-CO Pt/Al-1La

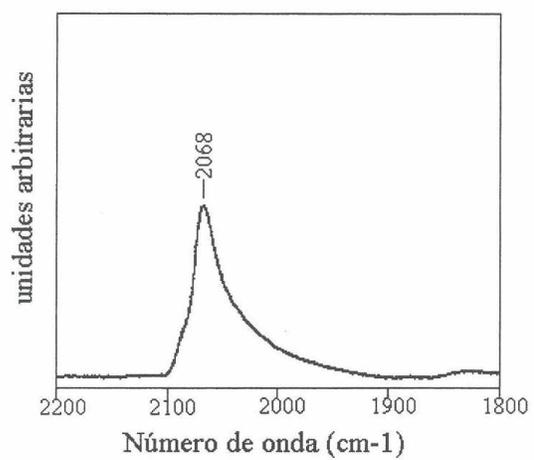


Fig. 2.18 Espectros IR-CO Pt/Al-10La

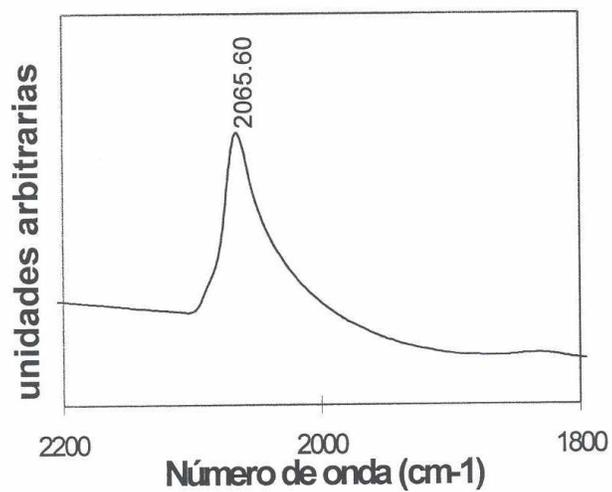


Fig. 2.19 Espectros IR-CO *PtSn/Al

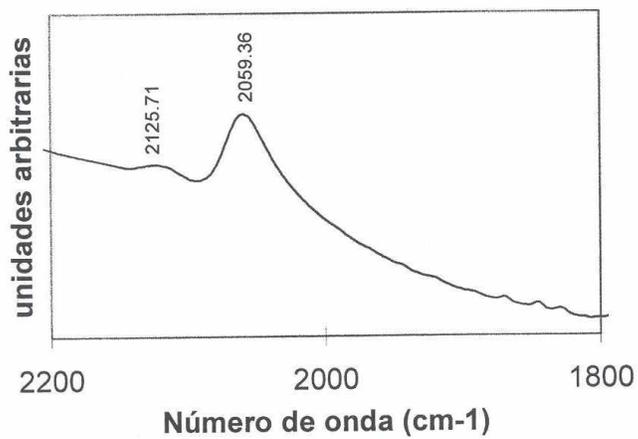


Fig. 2.20 Espectros IR-CO PtSn/Al

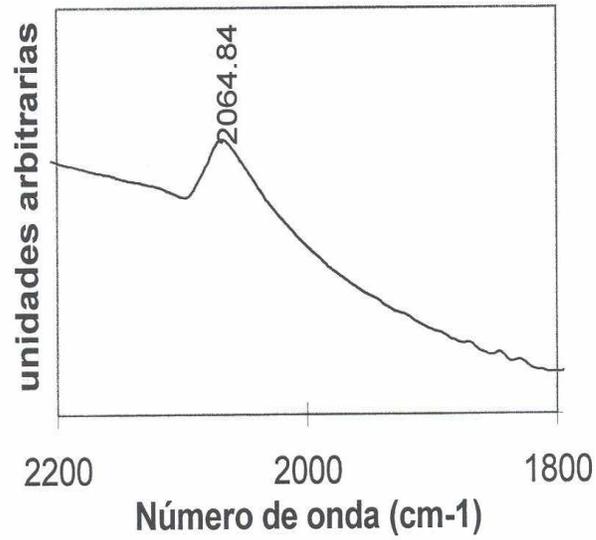


Fig. 2.21 Espectros IR-CO PtSn/Al-0.5La

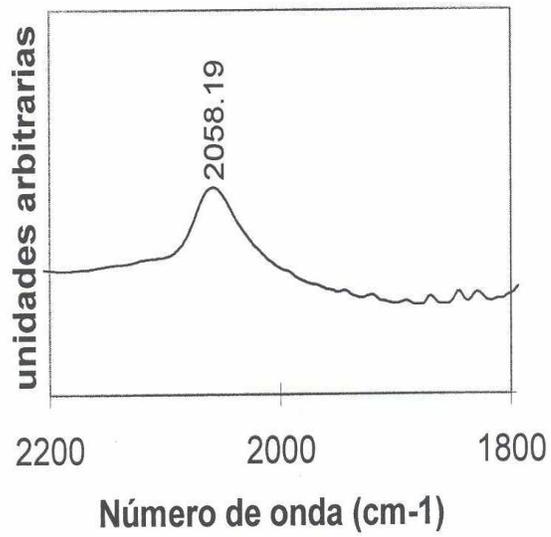


Fig. 2.22 Espectros IR-CO PtSn/Al-1La

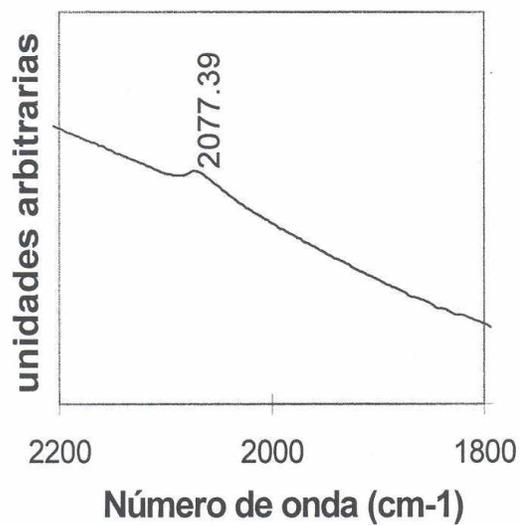


Fig. 2.23 Espectros IR-CO PtSn/ Al-10La

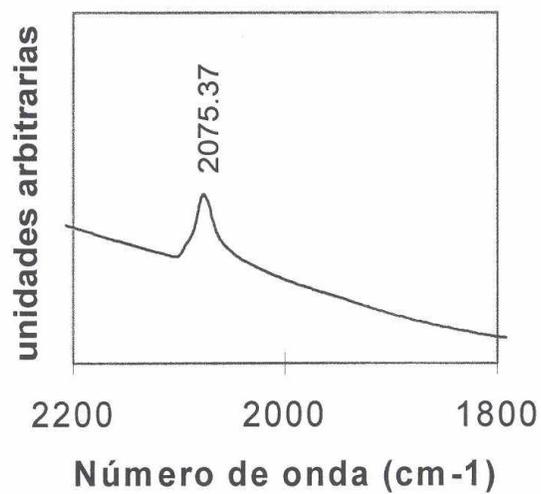
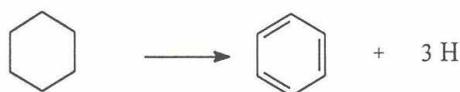


Fig. 2.24 Espectros IR-CO PtSn/ Al-20La

2.3.5 *Deshidrogenación del ciclohexano*

Los resultados se presentan en la tabla 2.5, donde se reporta la velocidad de reacción (Vel), correlación (R^2) y la constante de desactivación (Kd). En la reacción de deshidrogenación del ciclohexano se obtiene benceno como producto principal y la reacción que se lleva a cabo es la siguiente



Esta reacción de deshidrogenación del ciclohexano se hizo debido a que no se logró una medición directa de la dispersión del metal por quimisorción, ya que existe una interacción entre el soporte y el lantano de los catalizadores lo cual genera una alta adsorción de oxígeno e hidrógeno dando como consecuencia valores por encima del 100% de dispersión.

En la tabla 2.5 se puede ver que la adición de lantano a la alúmina no modifica substancialmente la actividad del platino a bajos contenidos (0.5%). La actividad del catalizador Pt/Al es similar a la actividad del catalizador Pt/Al-0.5%La. Los valores reportados son de 30.4 y 35.2 mol/gs $\times 10^{-5}$ respectivamente. Sin embargo, cuando el contenido en lantano se encuentra comprendido entre 1.0 y 20% la actividad catalítica decae a la mitad del valor del catalizador de referencia. Los valores de velocidad para la deshidrogenación del ciclohexano están comprendidos entre 13.8 y 18.2 mol/gs $\times 10^{-5}$ para estos contenidos. Estos resultados confirman la permanencia de la banda de absorción de IR de la adsorción de CO alrededor de 2070 cm^{-1} a pesar que los contenidos en lantano llegan a valores de 20% en peso. Es decir, las propiedades electrónicas del platino no son modificadas de manera importante por el óxido de lantano.

Por otro lado la adición de estaño a los catalizadores Pt tiene un efecto importante ya que la actividad deshidrogenante decae siete veces si se comparan los catalizadores Pt/Al y Pt-Sn/Al, sus actividades son de 30.4 y 4.6 mol/g \times 10⁻⁵ respectivamente. En catalizadores de PtSn soportados en alúmina modificada por lantano por tener un contenido constante de estaño, el efecto principal en la actividad catalítica deshidrogenante es del orden observado en toda la serie; y por lo tanto, el efecto de la adición de lantano es poco significativa en los catalizadores Pt-Sn/Al-La, (Tabla 2.6). La disminución de la actividad catalítica deshidrogenante es en sí una prueba del depósito de estaño en la superficie de las partículas metálicas del platino, poco o prácticamente nada de estaño se encontraría en el soporte interaccionando con la alúmina o bien con el óxido de lantano.

2.5 Tabla de vel, R² y Kd de la reacción del ciclohexano.

Catalizador	Vel $\times 10^5$ (mol/g _s) (C ₆ H ₆)	R ²	Kdx10 ³
Pt/Al	30.4	0.918	1.72
Pt/Al-0.5La	35.2	0.938	0.55
Pt/Al-1La	14.4	0.817	0.817
Pt/Al-10La	18.2	0.826	1.09
Pt/Al-20La	13.8	0.821	2.28

2.6 Tabla de vel, R² y Kd de la reacción del ciclohexano.

Catalizador	Vel x10 ⁵ (mol/gs) (C ₆ H ₆)	R ²	Kdx10 ³
PtSn/Al	4.65	0.923	3.61
PtSn/Al-0.5La	4.24	0.957	1.47
PtSn/Al-1La	4.98	0.951	0.78
PtSn/Al-10La	6.93	0.968	3.27
PtSn/Al-20La	4.35	0.910	1.55

CAPITULO 3. REFORMACIÓN DE n-HEPTANO.

3.1 INTRODUCCION

En 1940 aumentó considerablemente la demanda de gasolinas de alto octanaje proveniente de la reformación del nafta. Durante los siguientes años el platino soportado sobre alúmina ácida llegó a ser el catalizador de preferencia en los procesos comerciales [27]. A fines de 1960, los catalizadores bimetálicos de reformación con cualidades superiores se introdujeron en la industria y se aceptaron ampliamente [28]. Recientemente se han usado catalizadores bimetálicos de Pt-Sn para la reformación catalítica de gasolinas [29]. Actualmente existen muchos estudios de catalizadores bimetálicos en donde, el platino es uno de los componentes de mayor relevancia [30-32]. Los catalizadores frecuentemente usados son los que están compuestos de estaño asociado con un metal del grupo VIII, especialmente el platino, ya que exhiben más alta selectividad a productos aromáticos y más baja velocidad de desactivación [33], además presentan mayor estabilidad en hidrogenación [34], y reacciones de deshidrocilización [35]; también muestran una alta estabilidad para evitar la sinterización [36].

Los catalizadores de reformación catalítica son bifuncionales debido a que poseen sitios de hidrogenación y sitios ácidos. Los sitios de deshidrogenación están asociados con los metales, en ellos se forman olefinas como productos intermedios y se generan aromáticos a partir de naftenos. Los sitios ácidos están asociados con el soporte y catalizan las reacciones de isomerización y de desintegración.

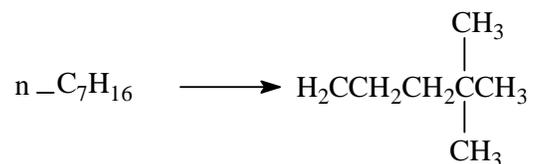
En general la reformación catalítica es un proceso que trata ciertas fracciones del petróleo y productos procedentes de otras etapas con objeto de mejorar su índice de octano, es decir, las moléculas de grandes hidrocarburos son reconstruidas o reformadas, sin cambiar su número de carbonos.

Una amplia variedad de reacciones están involucradas en la reformación catalítica. Las reacciones principales son deshidrogenación e isomerización de cicloalcanos (naftenos), deshidrociclización de alcanos, isomerización de alcanos, hidrocracking y formación de coque. Se puede lograr un aumento en el número de octano a través de la deshidrociclización de alcanos ramificados lineales entre aromáticos. El hidrocracking y la formación de coque son indeseables.

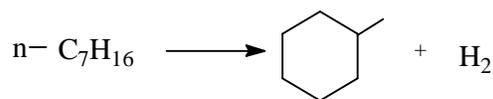
Las reacciones que se pueden llevar a cabo para incrementar el número de octano son las siguientes [37]:

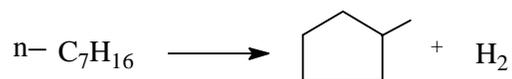
3.1.1 Parafinas.

Naftas típicas del petróleo virgen y muchas cargas de refinería contienen de 15 al 75% de parafinas de cadenas lineales con un número de octano típico menor que 50. Las parafinas pueden ser isomerizadas a partir de cadenas lineales como el n-heptano:

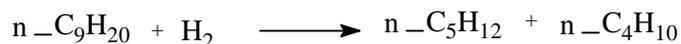


También pueden llevarse a cabo procesos de deshidrociclización para dar como productos las cicloparafinas:



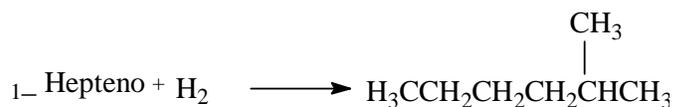


parafinas que también pueden sufrir hidrocracking:



3.1.2 Olefinas.

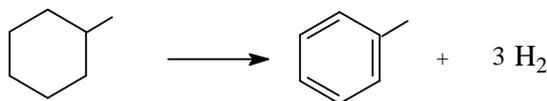
Las olefinas no están usualmente presentes en la corriente de las naftas pero pueden estar presentes en otras corrientes de la refinería. Ellas están indeseablemente en altas concentraciones y son usualmente hidrogenadas. También pueden ser hidroisomerizadas para obtener isoparafinas.



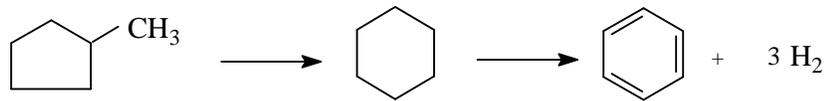
también pueden sufrir ciclización.

3.1.3 Naftenos.

Generalmente las corridas contienen de 18 a 50% de naftenos como ciclopentanos y ciclohexanos. Frecuentemente contienen mas ciclopentanos que ciclohexanos. Los ciclohexanos pueden ser hidrogenados para dar aromáticos.

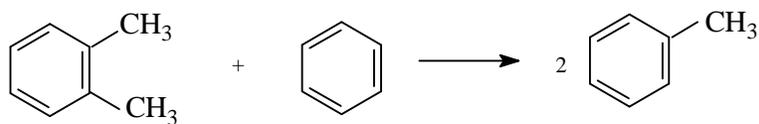


Los ciclopentanos pueden ser hidroisomerizados para dar ciclohexanos con subsecuentes hidrogenaciones para dar aromáticos.

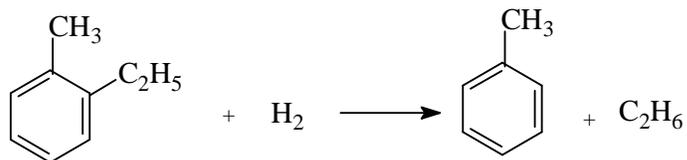


3.1.4 Hidrocarburos cíclicos insaturados (Aromáticos).

Algunos de estos están presentes en las cargas, y otros son generados en el reactor. La reacción de sustitución de aromáticos puede ocurrir como sigue:



los aromáticos también pueden experimentar hidrodealquilación:



3.2 DEFINICION DE: NUMERO DE OCTANO, RON Y MON.

3.2.1 Número de Octano

Octanaje o número de octano es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las detonaciones y explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes: MON y RON.

3.2.2 RON

Número de Octano de Investigación (Research Octane Number), que se representa como RON o simplemente R y que se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto y a una temperatura de entrada de aire de 125 °F (51.7°C).

3.2.3 MON

Número de Octano del Motor (Motor Octane Number), que se representa como Mon o simplemente M y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 300 °F (149 °C).

Para propósitos de comercialización y distribución de gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial como el promedio de los números de octano de investigación y el octano del motor de la siguiente forma:

Número de octano comercial = RON + MON

La calidad antidetonante de una gasolina se mide usando una escala arbitraria de número de octano. En esta escala, se dio a los hidrocarburos iso-octano (que es poco detonante) un índice de octano de 100, y al n-heptano (que es muy detonante), un índice de octano de cero. La prueba de determinación del octanaje de una gasolina que se efectúa en un motor especial de un solo cilindro, aumentando progresivamente la compresión hasta que se manifiesten las detonaciones. Posteriormente, se hace funcionar el motor sin variar la compresión anterior, con una mezcla de iso-octano y una cantidad variable de n-heptano, que representará el octanaje o índice de octano de la gasolina para la cual se procedió a la prueba y que tiene, por lo tanto, el mismo funcionamiento antidetonante de la mezcla de hidrocarburos. Así por ejemplo si una gasolina representa propiedades antidetonantes similares a una mezcla de 95% de iso-octano y 5% de n-heptano, se dice que tiene un número de octano de 95.

A nivel mundial se han desarrollado varias tecnologías relacionadas entre sí para elevar el octanaje de las gasolinas, destacando lo siguiente:

Aplicación de nuevas tecnologías de refinación, de reformado catalítico, isomerización y otros procesos, que permiten obtener gasolinas con elevados números de octanos limpios, es decir, sin aditivos. Esto ha llevado a reducir en forma importante e inclusive a eliminar el tetraetilo de plomo, dando como resultado gasolinas de mejor calidad, que cumplen con los requerimientos de protección ecológica que se han establecido a nivel mundial.

En la tabla 3.1 se da el número de octano de hidrocarburos puros con siete átomos de carbono. Esto puede ser visto que el número de octano de los alcanos aumenta con el grado de ramificaciones, tan bien como su hidrogenación entre alqueno o entre aromáticos. El más alto número de octano es el del tolueno. Así,

el mejoramiento en número de octano puede ser logrado por producción de aromáticos y alcanos ramificados desde alcanos lineales y cicloalcanos.

Tabla 3.1 Número de octano para algunos hidrocarburos cuando están mezclados.

Hidrocarburo	No. de octano mezclado.
Parafinas:	
n-Butano	113
n-Pentano	62
n-Hexano	19
n-Heptano	0
n-Octano	-19
2-Metilhexano	41
2,2 Dimetilpentano	89
2,2,3-Trimetilbutano	113
Naftenos (Cicloparafinas):	
Metilciclopentano	107
1,1-Dimetilciclopentano	96
Ciclohexano	110
Metilciclohexano	104
Etilciclohexano	43
Aromáticos:	
Benceno	99
Tolueno	124
1,3-Dimetilbenceno	145
Isopropilbenceno	132
1,3,5-Trimetilbenceno	171

3.3 REACCION CATALITICA DE n-HEPTANO

Esta reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases *varian star 3400 cx*, adaptado a un integrador *shimadzu C- R1A Chromatopac*, el sistema de reacción se muestra en la figura 3.1. La reacción de reformación de n-heptano fue realizada en fase gas a presión atmosférica y a una temperatura de 490 °C, la temperatura en el saturador fue de 0°C; la evaluación catalítica se hizo durante 6 horas de reacción.

3.3.1 Parte experimental

La reacción fue hecha con el uso de un microrreactor, un horno, cilindros de gas (nitrógeno, hidrógeno y aire). Además de un controlador de temperatura; considerando también como parte fundamental el cromatógrafo de gases y el integrador, como se mostró el esquema general de la figura 2.4 de la sección 2.2.5.

3.3.2 *Actividad catalítica*

La actividad de un catalizador es relativamente fácil de medir por medio de una reacción dada que en su ausencia no se verifica o de hacerlo, es con una rapidez inferior. La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observadas bajo condiciones determinadas (presión, temperatura), referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.).

3.3.3 *Selectividad*

Se denomina selectividad a la propiedad que tiene el catalizador de favorecer la obtención de un producto en una reacción. Esto se pone de manifiesto sobre todo en sistemas heterogéneos, donde la acción selectiva está asociada con la composición química, estructura de la superficie sólida y por el tipo de material soportado.

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado en relación al total de reactante transformado, la fórmula para calcular la selectividad es la siguiente:

$$\%Se = (F_i/F_{tot}) * 100$$

(3.1)

donde:

F_i = Fracción molar del producto i .

F_{tot} = Fracción molar total transformada.

%Se = Porcentaje de Selectividad.

3.3.4 Constante de desactivación K_d

Para propósitos prácticos, puede hablarse de tres principales clases de desactivación química, térmica y mecánica.

En nuestro caso, nos interesa la desactivación del tipo químico, entendiendo por ésta, la que presenta un cambio en la actividad catalítica. La desactivación de los catalizadores, es decir, la disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan partículas extrañas sobre los sitios activos del catalizador inhibiendo la reacción específica. Por tanto, la pérdida de actividad de un catalizador con respecto al tiempo se denomina desactivación. Este proceso puede ser selectivo o no selectivo, reversible o irreversible. Cuando es reversible, el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración, en el caso contrario debe reemplazarse. En nuestro caso podemos obtener autodesactivación de los catalizadores por depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador debido a que esta es una reacción de hidrocarburo en la cual se involucran los rompimientos de enlace C-C. Para realizar los cálculos se empleará la ecuación 3.9 donde se propone que la velocidad r de la reacción a un tiempo t , condiciones de temperatura T y concentración C está dada por:

$$r(T,C,t) = r_0(T,C,0) a(T,C,t) \quad (3.2)$$

en donde se asume que r_0 es un término de velocidad independiente de la desactivación y a , es la actividad del catalizador. El decaimiento de la actividad se expresa como:

$$-(da/dt) = \rho(T,C,t) = \kappa(T)\phi(C)\phi(a) \quad (3.3)$$

Si $\kappa(T)\phi(C) = K_d = \text{cte}$ y asumiendo que $\phi(a) = a^m$, tenemos que:

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

(3.4)

donde m es la constante del orden de desactivación. Para un reactor diferencial a baja conversión se tiene que:

$$(W/F_{AO}) = (C/-r)$$

(3.5)

C es la conversión del hidrocarburo a productos, a un tiempo t . Sustituyendo r de la ecuación anterior como $-r = K_o a$ tenemos que:

$$(1/C) = (F_{AO}/W)/(1/-r) = (1/K_a) (F_{AO}/W)$$

(3.6)

dado que $(1/a) = K_d t + 1$, sustituyendo en la ecuación anterior:

$$(1/C) = (F_{AO}/WK_o) - [(F_{AO}/WK_o)K_d] t$$

(3.7)

la cual combinada con la expresión $K_o = r_o = F_{AO}C_o / W$ nos lleva a :

$$(1/C) = (1/C_o) - (K_d C_o) t$$

(3.8)

esta expresión puede reorganizarse para dar:

$$(C_0/C) = 1 + K_d t$$

(3.9)

Esta es la ecuación que representa a un reactor diferencial de baja conversión.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la reacción de deshidrociclización de n-heptano, reportada en la Tabla 3.2, se puede apreciar que para los catalizadores monometálicos de platino soportados en alúmina conteniendo lantano, solamente se observan cambios notables en la actividad cuando el contenido de lantano es de 20%. Resultado que está en acuerdo con las determinaciones de la reactividad hidrogenante en la misma serie reportadas en la Tabla 2.5, en dicha Tabla solo una pequeña pérdida de actividad es observada en los catalizadores Pt/Al-La. Por otro lado es de esperarse que no se presenten importantes modificaciones en los valores de la selectividad durante la deshidrociclización del n-heptano, ya que la fase óxido de lantano-alúmina prácticamente no interaccionan con el metal. En efecto los valores de la Tabla 3.2 muestran una selectividad con pocas variaciones.

Con los catalizadores Pt-Sn/Al-La la reacción de deshidrociclización se verá afectada solamente en lo que se refiere a la actividad metálica. Es decir por no haber interacción entre el platino y óxido de lantano o de estaño las modificaciones en las propiedades catalíticas serán observadas en aquellas reacciones que dependen solamente de la fase metálica. Debido a que el estaño se depositó en las partículas de platino, se observa en la Tabla 3.3 una notable disminución de la actividad catalítica. Aquí estaríamos en presencia de un efecto clásico de dilución de sitios activos de platino por el estaño. El efecto de dilución también deberá observarse en las reacciones que exigen un conjunto de átomos metálicos activos. En efecto, en la Tabla 3.3 se observa una ligera disminución en la hidrogenólisis profunda con respecto a los catalizadores

Pt/Al-La. Además es de notar que la formación de benceno decae casi a la mitad del valor observado en el sistema monometálico Pt/Al-La. En la bibliografía es sugerido que la formación del benceno durante la deshidrocilización de n-heptano, puede provenir de una reacción de desalquilación del tolueno en los sitios metálicos del platino. Como en todo estudio en los contenidos extremos, los efectos siempre son más notorios. Así tenemos que en el caso del catalizador Pt-Sn/Al-20-La, se observa una importante disminución de la formación de tolueno, y un aumento en la formación de la olefina. La deshidrociclización en los sitios metálicos requiere de un gran conjunto de ellos, una dilución de los mismos produce la desorción de la olefina ya que la bi-función (acidez del soporte) será notablemente inhibida por el alto contenido en lantano. En general es reportado que los óxidos de lantano disminuyen la acidez total de la alúmina.

Con los catalizadores Pt-Sn/Al-La la reacción de deshidrociclización se verá afectada solamente en lo que se refiere a la actividad metálica. Es decir, por no haber interacción entre el platino y óxido de lantano o de estaño las modificaciones en las propiedades catalíticas serán observadas en aquellas reacciones que dependen solamente de la fase metálica. Debido a que el estaño se depositó en las partículas de platino, se observa en la Tabla 3.3 una notable disminución de la actividad catalítica. Aquí estaríamos en presencia de un efecto clásico de dilución de sitios activos de platino por el estaño. El efecto de dilución también deberá observarse en las reacciones que exigen un conjunto de átomos metálicos activos. En efecto, en la Tabla 3.3 se observa una ligera disminución en la hidrogenólisis profunda con respecto a los catalizadores de Pt/Al-La. Además, es de notar que la formación de benceno decae casi a la mitad del valor observado en el sistema monometálico Pt/Al-La. En la bibliografía sugiere que la formación del benceno durante la deshidrociclización de n-heptano, puede provenir de una reacción de desalquilación del tolueno en los sitios metálicos del platino. Como en todo estudio en los contenidos extremos, los efectos siempre son más notorios. Así tenemos que en el caso del

catalizador Pt-Sn/Al-La₂O₃, se observa una importante disminución de la formación de tolueno, y un aumento en la formación de la olefina. La deshidrociclización en los sitios metálicos requiere de un gran conjunto de ellos, una dilución de los mismos produce la desorción de la olefina, ya que la bifunción (acidez del soporte) será notablemente inhibida por el alto contenido en lantano. En general, es reportado que los óxidos de lantano disminuyen la acidez total de la alúmina.

Tabla 3.2 Selectividad molar, Kd y %C de catalizadores monometálicos de Pt soportados en Alúmina y Alúmina-La

Clave	Catalizador	Masa (mg)	Kd x10 ⁴	Velx10 ⁵ (mol/gs)	%C	%S CI-C6	%S i-C7	%S OLEF	%S BENC	%S TOL
R2	Pt/Al	10	12.00	1.09	14.51	11.92	11.42	41.05	2.75	32.85
R3	Pt/Al-0.5La	15	6.678	1.099	14.18	10.79	11.87	35.76	3.09	38.47
R4	Pt/Al-1La	20	19.50	1.718	14.75	10.43	12.10	38.73	3.25	35.44
R5	Pt/Al-10La	20	7.564	3.435	14.75	17.88	12.06	39.33	2.4	28.31
R6	Pt/Al-20La	35	17.90	0.196	8.85	15.65	9.53	39.06	2.61	33.13

Tabla 3.3 Selectividad molar, Kd y %C de catalizadores bimetálicos de PtSnAlúmina y Alúmina-La

Clave	Catalizador	Masa (mg)	Kd x10 ⁴	Velx10 ⁵ (mol/gs)	%C	%S CI-C6	%S i-C7	%S OLEF	%S BENC	%S TOL
RS2	PtSn/Al	35	9.533	0.687	11.6	8.63	14.42	29.04	1.34	46.56
RS3	PtSn/Al-0.5La	20	6.771	0.479	12.0	8.63	14.42	29.04	1.34	46.56
RS4	PtSn/Al-1La	20	9.230	0.824	11.9	9.53	8.55	36.78	1.07	44.05
RS5	PtSn/Al-10La	45	18.40	0.152	8.91	10.76	10.95	39.81	1.04	37.43
RS6	PtSn/Al-20La	45	21.30	0.229	11.9	11.41	6.62	48.79	1.17	32.00

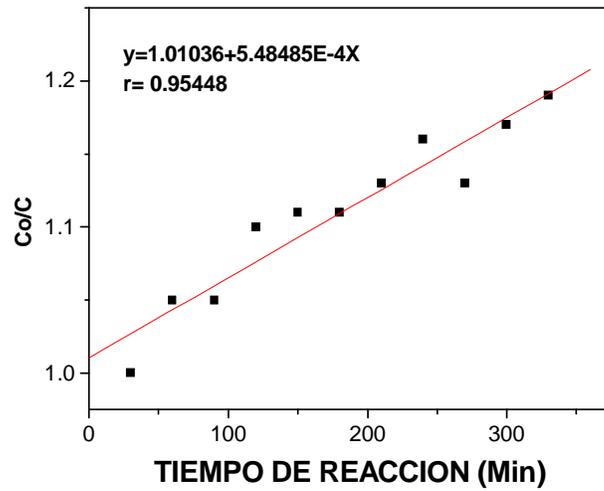


Fig. 3.1 Cálculo de la constante de desactivación K_d para el catalizador $*Pt/Al$.

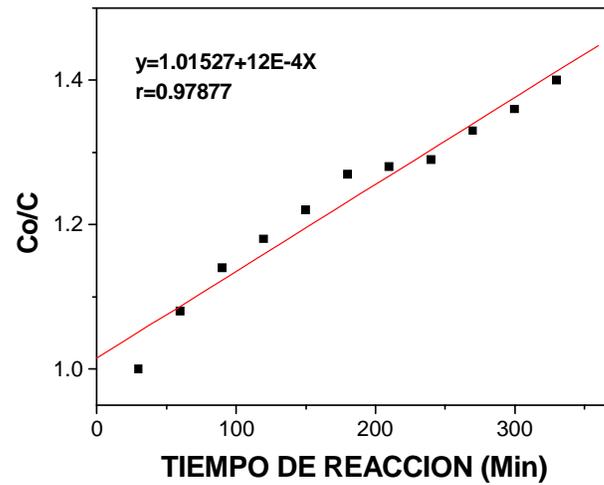


Fig. 3.2 Cálculo de la constante de desactivación K_d para el catalizador Pt/Al

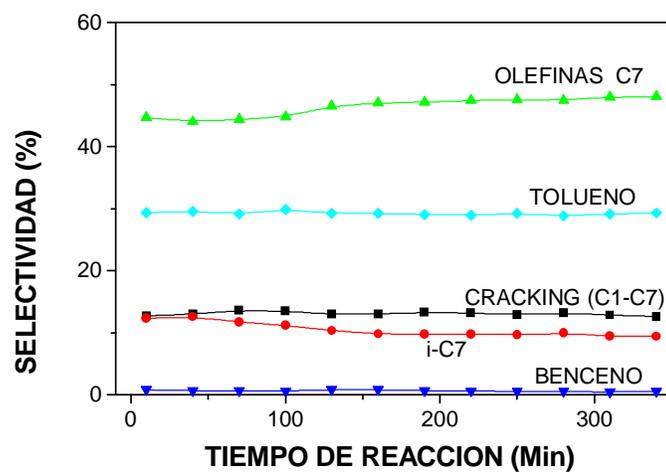


Fig. 3.3 Selectividad del catalizador *PtSn/Al

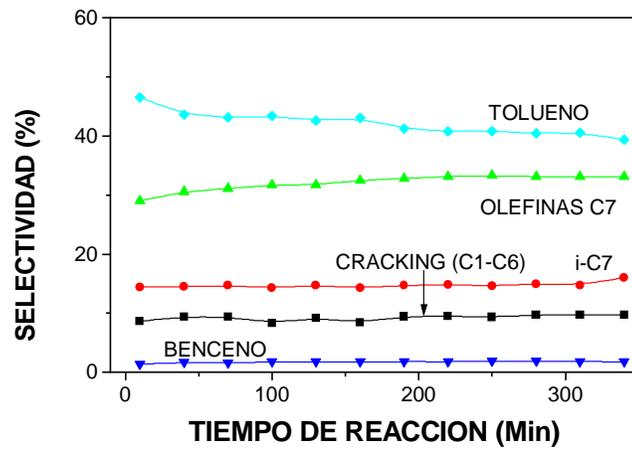


Fig. 3.4

Selectividad del catalizador PtSn/Al

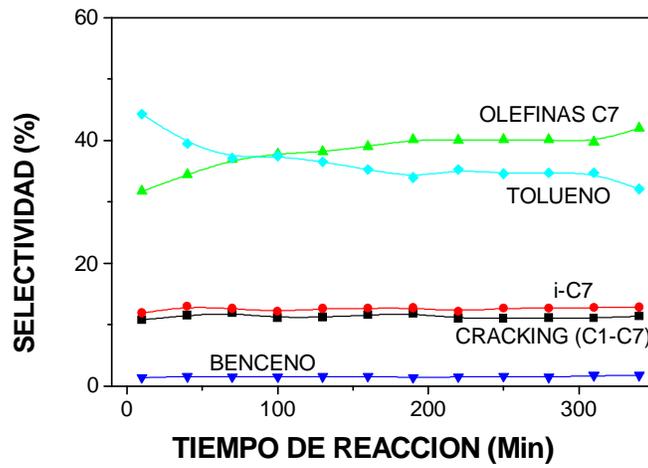


Fig. 3.5 Selectividad del catalizador PtSn/Al-La

CAPÍTULO IV. HIDROGENACIÓN DEL CROTONALDEHIDO

4.1 INTRODUCCIÓN.

La hidrogenación es la forma más útil de preparar alcanos, no se limita a la síntesis de alcanos, sino es un método general para convertir un doble enlace carbono-carbono en uno simple, prácticamente en todo tipo de compuesto. Empleando el mismo equipo, igual catalizador y condiciones muy parecidas, podemos convertir un alqueno en un alcano, un alcohol no saturado en uno saturado, o un éster no saturado en uno saturado. Modificando el catalizador y las condiciones, podemos hidrogenar selectivamente un enlace múltiple sin tocar otro en la misma molécula: un doble enlace carbono-carbono pero no uno carbono-oxígeno; uno triple, pero no uno doble.

La hidrogenación catalítica es un instrumento muy importante en la fabricación de un producto químico. La mayoría de los grupos funcionales pueden ser reducidos a menudo a condiciones suaves frecuentemente con un alta estereoselectividad.

Aunque la hidrogenación catalítica fue descubierta desde hace tiempo por Sabatier y Sanders [38] no fue sino en las últimas cuatro décadas que la aplicación de los isótopos de hidrógeno hizo posible el estudio del mecanismo de reacción. En la actualidad podemos hidrogenar una gran cantidad de sustratos en catalizadores metálicos, como pueden ser hidrocarburos, carbonilos, ácidos, anhídridos, etc. En los sistemas catalíticos que se utilizan para estas hidrogenaciones, la selección del sistema depende de una gran cantidad de factores, como la reactividad del hidrógeno, las condiciones de reacción, la fase elegida, la presión, temperatura, la concentración del metal, la forma del sustrato, la estereoespecificidad del catalizador, y últimamente se ha dado énfasis en el método de preparación de los catalizadores [39]. Los

catalizadores como paladio, níquel y platino son los más utilizados [40] para este tipo de reacciones.

Un gran número de síntesis de la química fina, particularmente en el campo de aceite y de la química de la fragancia y farmacéuticos [41] comprenden la hidrogenación selectiva de intermediarios carbonilos insaturados.

Los primeros trabajos de Adams et al realizados en 1920 dieron las bases para subsecuentes investigaciones sobre la hidrogenación en la catálisis heterogénea. Durante la última década, muchas investigaciones fueron enfocadas a la hidrogenación de aldehídos insaturados, ya que fueron elegidas como reacciones modelo para establecer las relaciones entre selectividad y estructura de los catalizadores.

En los tratados clásicos de Rylander sobre hidrogenación catalítica [42,43], describe brevemente la reacción de hidrogenación de aldehídos y cetonas insaturadas. Cordier et. al [44] revisaron algunos de los factores que pueden afectar la selectividad de alcoholes insaturados en la hidrogenación de aldehídos α , β insaturados, tal como la misma naturaleza del catalizador (metal, soporte y condiciones de preparación), el solvente y la adición de promotores. Kluson y Cerveny [45] estudiaron el uso de catalizadores de rutenio en la hidrogenación del grupo C=O. Gallezot y Richard [46] presentaron una corta revisión sobre la hidrogenación quimioselectiva de aldehídos insaturados, excluyendo el efecto de la estructura de catalizadores heterogéneos en la selectividad de alcoholes insaturados. Entre estos estudios se encuentra la hidrogenación del 2-butenal obteniendo como productos principales el butanal y 1-butanol.

La hidrogenación de aldehídos α , β insaturados ocurre por diferentes caminos de reacción ejemplificado en la figura 4.1. La adición de hidrógeno en la posición 1,2 da el alcohol insaturado, la adición en la posición 3, 4 produce

aldehído saturado y la adición 1, 4 da el enol, el cual isomeriza dentro de un aldehído saturado. Subsecuentemente la hidrogenación de los enlaces principales C=C o C=O para el alcohol saturado. Alcoholes insaturados pueden isomerizar a aldehídos saturados.

Las reacciones de isomerización fueron reportadas principalmente en la hidrogenación en fase vapor. Estudios cinéticos detallados de la hidrogenación del crotonaldehído en fase vapor conducidos por Simoník y Beránek [47], Vannice y Sen [48], encontraron que cantidades significativas de alcohol crotilico isomerizan en butiraldehído.

El mecanismo de la hidrogenación del crotonaldehído es el correspondiente a la fig. 4.1, con la característica de que R1 es igual a CH₃ y no hay R2.

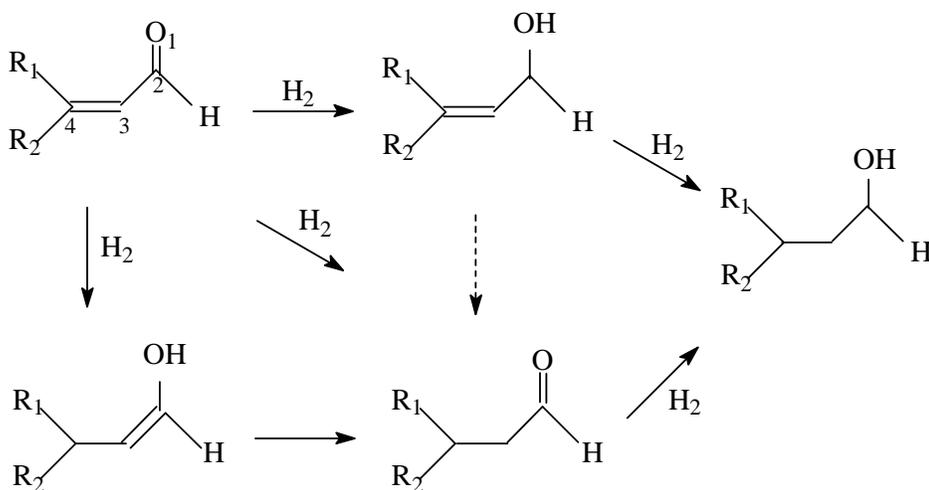


Fig. 4.1 Representación de la reacción de hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados.

Recientemente se ha prestado especial atención a la hidrogenación del crotonaldehído debido a la importancia comercial de los productos de la

reacción, y han sido analizados diferentes de metales, en diversos soportes. Como por ejemplo en Pt/SiO₂ llevando la reacción en fase gas, se han obtenido selectividades de 23% de alcohol crotilico y 60% de butiraldehído y sobre Pt/TiO₂ [49]., donde se han obtenido 15% y 74% respectivamente.

En otros estudios realizados Pt/CeO₂/SiO₂ [50] se obtuvieron selectividades de alrededor de 0 al 10% del alcohol crotilico. Además, hay otros resultados reportados de catalizadores de Ni-Cu/Al₂O₃ [51], donde se observa que no hay selectividad hacia el alcohol crotilico y muy poca hacia el butiraldehído (2-6%), ya que simultaneamente se hidrogenan los dos dobles enlaces para producir butanol (85-91%).

De otros estudios recientes de la hidrogenación del crotonaldehído sobre catalizadores Pt/SiO₂ [52] encontraron que toda la selectividad es hacia el butiraldehído (100%).

4.2 REACCIÓN CATALÍTICA DEL CROTONALDEHÍDO SOBRE CATALIZADORES Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt-Sn/ γ -Al₂O₃

4.2.1 Parte experimental.

La evaluación catalítica de los catalizadores monometálicos de Pt/ γ -Al₂O₃, bimetálicos PtSn/ γ -Al₂O₃ y modificados con lantano (0.5, 1, 10 y 20% en peso de La) como se mencionó fueron preparados por el método de reacción de superficie controlada, se realizó con la hidrogenación del crotonaldehído. Dicha reacción se llevó a cabo a presión atmosférica y temperatura de 80 °C, en un sistema similar al presentado en la sección 3.3. Los productos principales de esta reacción son el n-butanol, butiraldehído y el alcohol crotilico; siendo este el producto principal por su amplia aplicación que tiene con todo lo relacionado con el campo del gusto de la química fina.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

La hidrogenación catalítica de α,β aldehídos insaturados como es el crotonaldehído en donde puede hidrogenarse el enlace carbonílico formando el alcohol crotilico o bien hidrogenarse el doble enlace C=C formando el butiraldehído. Esto tiene una gran importancia debido a sus aplicaciones en la producción de reactivos para la síntesis de productos farmacéuticos, saborizantes o perfumería. Para moléculas pequeñas tales como la acroleína y el crotonaldehído la reacción es casi cuantitativamente selectiva a la formación del aldehído saturado, debido a que la hidrogenación del doble enlace olefínico es favorecida por consideraciones cinéticas y termodinámicas. Por otro lado, en moléculas más grandes se presenta un efecto de impedimento estérico para la hidrogenación del doble enlace C=C, modificando la selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo. Por lo tanto es de suma importancia diseñar catalizadores que permitan un control en la selectividad intra-molecular para la hidrogenación preferencial del grupo carbonilo, manteniendo el doble enlace olefínico intacto.

Diferentes metales y soportes han sido usados para estudiar la hidrogenación selectiva de esta clase de compuestos insaturados. Metales como el Co, Pt, Ru Os, Rh, e Ir han sido probados mostrando grandes diferencias en actividad y selectividad. Los catalizadores metálicos soportados han sido modificados mediante la formación de aleaciones [53, 54] adición de promotores [55, 56], o empleando soportes que favorecen una fuerte interacción metal-soporte [57-60].

A pesar del gran número de trabajos relacionados con este tema, no ha habido un acuerdo con respecto a la naturaleza de los efectos dominantes en la hidrogenación selectiva, los cuales, tienen una importancia significativa hacia la formación de alcoholes insaturados. Varios intentos se han hecho para desarrollar un sistema catalítico deseable, para mejorar la selectividad hacia el alcohol insaturado. Algunos resultados interesantes han sido obtenidos usando soportes que presentan una fuerte interacción metal-soporte (SMSI), tal como el

óxido de titanio [61, 62]. Sin embargo, para un catalizador metálico soportado determinado, la selectividad puede también ser modificada por cambios en el método de preparación. De este modo cambios en la naturaleza del soporte y del metal activo mediante la formación de partículas bi-metálicas pueden afectar significativamente las propiedades del sistema.

En nuestro trabajo el efecto del método de preparación en la obtención de catalizadores bimetálicos Pt-Sn, así como los efectos en el soporte por la adición de óxido de lantano son estudiados en la hidrogenación selectiva del crotonaldehído.

Durante el transcurso de la determinación de la actividad catalítica se pudo observar, una evolución en la formación de los productos, la cual se estabiliza después de aproximadamente treinta minutos. Debido a lo anterior se considera que un estudio comparativo entre los diferentes catalizadores, debería darse con los valores de actividad y selectividad cuando el catalizador alcanza el equilibrio ($t=120$ minutos). Sin embargo, se reportan los resultados obtenidos a $t=10$ min, para que en estudios posteriores se lleve a cabo un análisis exhaustivo de los orígenes de la evolución de estos catalizadores.

En la Tabla 4.1 los resultados obtenidos en la actividad y selectividad catalítica ($t=120$) son reportados para catalizadores Pt soportados en alumina sin y con modificación de la alumina con lantano. Comparando los catalizadores de Pt soportado en alúmina con los catalizadores de platino soportado en alúmina modificada con lantano, se puede observar que la actividad catalítica disminuye de una manera importante conforme el contenido en lantano del soporte aumenta.

En efecto la actividad del catalizador Pt/Al disminuye un factor de nueve si se compara con el catalizador Pt/Al-20La. Los efectos de la adición de lantano no tan solo pueden ser detectados en la disminución de la actividad catalítica sino

que también estos se manifiestan en el patrón de selectividad ya que el catalizador con el menor rendimiento al alcohol crotilico es aquel que contiene 20 % de lantano en el soporte, es decir que aquí notamos un importante efecto inhibidor del oxido de lantano en la obtención del grupo carbonilo. En la ultima columna de la Tabla 4.1, se nota claramente que la formación del alcohol crotilico pasa por un máximo a contenido de 1% en lantano (10%) y disminuye hasta un valor hasta un valor de 0.9% cuando el contenido en lantano es de 20%.

Por otro lado en la Tabla 4.2 se puede observar una importante pero constante disminución de la actividad catalítica por adición de estaño al sistema alumina-lantano. Esto quiere decir que la actividad hidrogenante global del platino permanece constante ya que el contenido de estaño adicionado es del mismo orden en todos los catalizadores. Estos valores concuerdan con los resultados obtenidos en la deshidrogenación de ciclohexano en la cual fue observada una actividad constante e independiente del contenido de lantano independiente del contenido de lantano, resultados que fueron interpretados como una formación de catalizadores Pt-Sn en los cuales los átomos de platino no cubiertos por el estaño permanecen en numero constante. La coexistencia de Pt, Sn y La, cambia sustancialmente el patrón de selectividad en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído, en efecto en la Tabla 4.2 se puede observar que para Pt-Sn/Al, la formación de alcohol crotilico es de alrededor de 14 % y comparable con un catalizador Pt/Al. Sin embargo cuando coexisten las 3 fases Pt-Sn-La la selectividad a alcohol crotilico alcanza valores de hasta 75 % resultado que no es observado cuando solo coexisten las fases Pt-La, Tabla 4.1, ya que en estos catalizadores el máximo rendimiento en alcohol crotilico es de 10% solamente.

El aumento en la actividad hacia el alcohol crotilico ha sido relacionado, entre otros fenómenos, a la formación de polarización de la carga en la superficie metálica [63]. Esta polaridad de carga puede originarse a partir de 2 efectos: 1)

debido a un cambio en el estado de oxidación del metal inducido por cambios del ambiente químico generado alrededor de los átomos individuales, estos cambios pueden ser generados por aleaciones con otro metal de diferente electronegatividad o por la adición de aniones, 2) los efectos de cambio en la polaridad de la carga también pueden ser producidos por iones metálicos o por partículas de óxidos metálicos en su superficie. También se debe tomar en cuenta la acidez de los sitios lewis del catalizador que interaccionan preferencialmente con el fuerte donador par de electrones del aldehído insaturado. La importancia de las especies oxidadas ha sido discutida en sistemas no reducidos como Rh/Sílice [64]. Ha sido reportada también la presencia de sitios de Ru parcialmente oxidados $Ru^{\delta+}$ en catalizadores de Ru/SiO₂, debido a la presencia de cloro residual en el soporte [65]. También ha sido reportado que la adición de estaño a Pt soportado en grafito modifica notablemente el patrón de selectividad dando altos rendimientos del alcohol no saturado. Sin embargo en ese sistema bimetalico preparado con un precursor que contiene cloro no se observa un efecto importante en la actividad y selectividad catalítica, esto sugiere que los efectos promotor de estaño y del cloro no son aditivos. En nuestro sistema el efecto del estaño puede ser explicado debido a la formación de aleaciones Pt-Sn produciendo una electronegatividad en el platino la cual inhibe la hidrogenación de enlace olefínico y promueve la hidrogenación del grupo carbonilo [66, 67], adicionalmente hay que tomar en cuenta que el efecto promotor de especies oxidadas de estaño Sn^{+2} y Sn^{+4} en la hidrogenación del grupo carbonilo, en efecto, en la Tabla 4.4 se puede observar que en el catalizador PtSn/Al un aumento en el alcohol crotilico (14%) si comparamos con el catalizador monometalico Pt/Al de la Tabla 4.1 (11%). Como se mencionó anteriormente el efecto del lantano en la formación del alcohol crotilico puede considerarse más bien negativo en catalizadores de Pt soportados en alumina modificada con lantano (Tabla 4.1). Sin embargo como también se mencionó anteriormente cuando coexisten PtSn-La en un soporte alumina, la selectividad a alcohol crotilico alcanza valores de 75 %.

Tomando el razonamiento anterior podemos decir lo siguiente:

- 1) El estaño promueve la selectividad del platino al alcohol crofílico probablemente debido al fenómeno de polarización de cargas $Pt^{\delta-}-Sn^{\delta+}$. Sin embargo la magnitud de este efecto es pequeña.
- 2) Cuando el sistema PtSn coexiste con óxido de lantano (La_2O_3) es muy probable que el óxido de lantano estabilice Sn^{+4} o Sn^{+2} con lo cual se produce el efecto mencionado en el párrafo anterior, la importancia de la estabilización de óxido de Sn (SnO_x), en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído es evidente.
- 3) El efecto del cloro como se mencionó anteriormente también debe ser tomado en cuenta y para eso en las Tablas 4.3 y 4.4 se reportan los catalizadores *Pt/Al y *PtSn/Al los cuales fueron preparados con precursores no clorados. Como puede observarse el efecto promotor del cloro para aumentar la selectividad a la formación de alcohol crofílico esta presente 7.5 y 11.8% para Pt/Al no clorado y para Pt/Al clorado respectivamente, la magnitud del efecto del cloro también es observado en la Tabla 4.4 en la cual se reportan valores de 11.8 y 14.7 para PtSn no clorado y para PtSn preparado con precursores clorados respectivamente.

Tabla 4.1 Selectividad molar (%S), velocidad y conversión (%C) de catalizadores Pt soportados en alúmina.

Catalizador	Masa (mg)	Kd $\times 10^3$	Vel $\times 10^7$ (mol/gs)	%C	Butiraldeh.% S		n-Butanol% S		Alc. crofílico % S	
					$t_i=10$	$t_f=120min$	$t_i=10$	$t_f=120min$	$t_i=10$	$t_f=120min$
*Pt/Al	45	11.9	9.43	14.38	77.46	90.03	21.14	2.36	1.40	7.59
Pt/Al	45	8.08	9.55	13.10	61.47	83.90	29.04	4.23	9.49	11.87
Pt/Al-0.5La	80	4.46	2.47	6.03	71.88	94.00	21.13	1.94	6.99	4.06
Pt/Al-1La	70	8.80	5.84	12.46	61.63	85.28	32.85	4.41	5.52	10.31
Pt/Al-10La	80	3.94	5.52	7.93	59.57	96.96	31.58	0.74	8.85	2.28
Pt/Al-20La	80	2.84	1.01	12.33	72.81	96.15	20.60	2.95	6.59	0.90

Tabla 4.2 Selectividad molar (%S), velocidad y conversión (%C) de catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina.

Catalizador	Masa (mg)	Kd x10 ³	Velx10 ⁷ (mol/gs)	%C	Butiraldehído% S		n-Butanol % S		Alc. crofílico % S	
					t _i =10	t _f =120min	t _i =10	t _f =120min	t _i =10	t _f =120min
*PtSn/Al	80	11.61	2.52	15.07	73.45	84.96	19.73	3.21	6.80	11.82
PtSn/Al	80	9.05	3.37	8.21	70.22	80.03	23.48	5.22	4.17	14.74
PtSn/Al-0.5La	80	1.05	1.55	14.82	69.83	15.53	8.76	8.53	21.41	75.94
PtSn/Al-1La	80	5.31	1.36	13.8	86.17	57.77	9.86	9.28	3.95	32.94
PtSn/Al-10La	70	8.08	3.25	11.41	68.15	80.68	24.62	8.68	7.22	10.63
PtSn/Al-20La	80	22.08	1.28	13.53	43.04	78.61	41.49	4.26	15.45	17.11

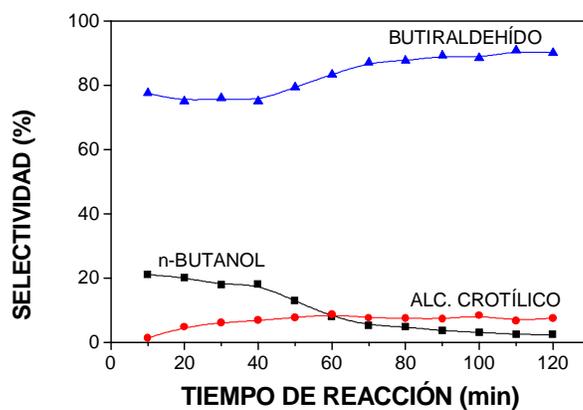


Fig. 4.2 Selectividad del catalizador monometálico *Pt/Al

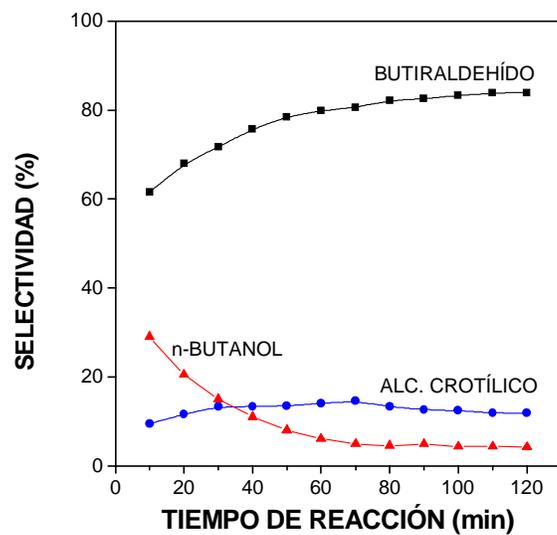


Fig. 4.3 Selectividad del catalizador monometálico Pt/Al

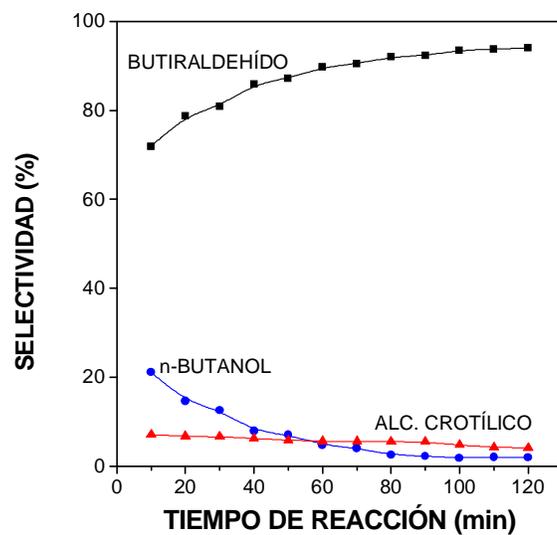


Fig. 4.4 Selectividad del catalizador monometálico Pt/Al-.05La

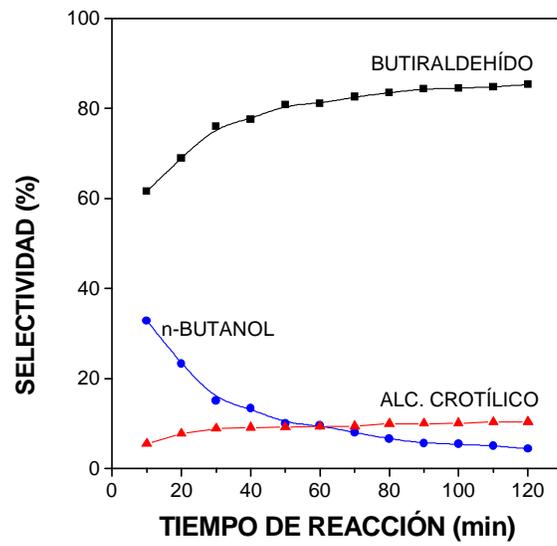


Fig. 4.5 Selectividad del catalizador monometálico Pt/Al-1La

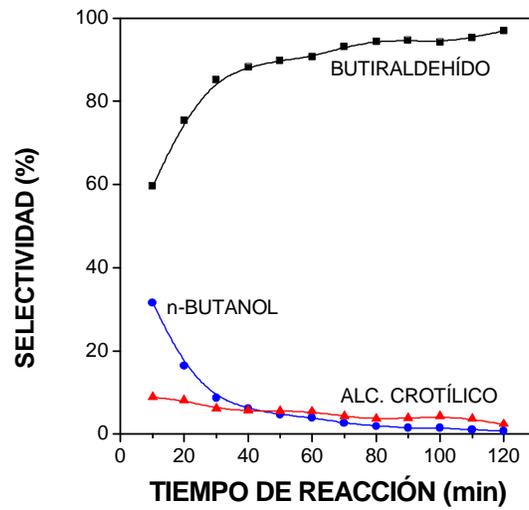


Fig. 4.6 Selectividad del catalizador monometálico Pt/Al-10La

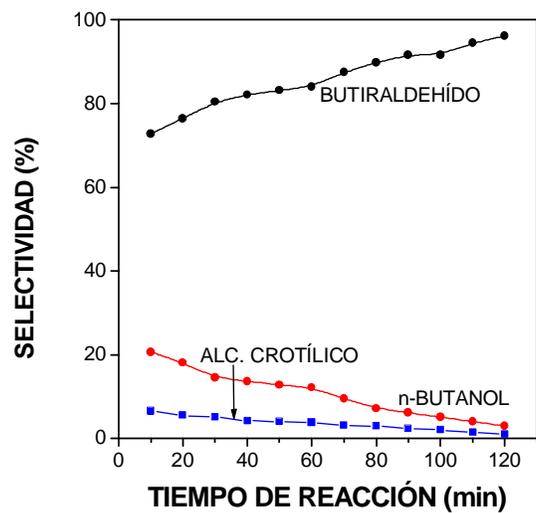


Fig. 4.7 Selectividad del catalizador monometálico Pt/Al-20La

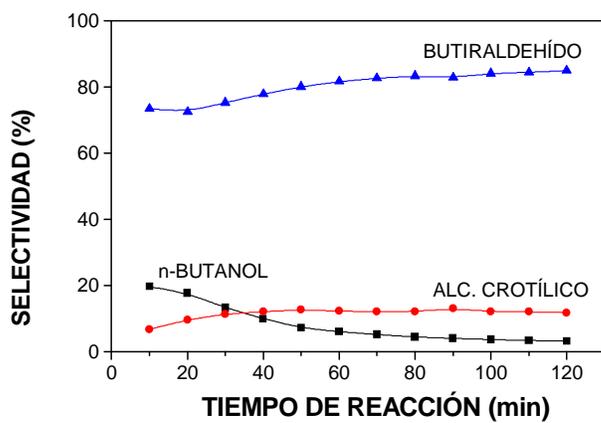


Fig. 4.8 Selectividad del catalizador bimetálico *PtSn/Al

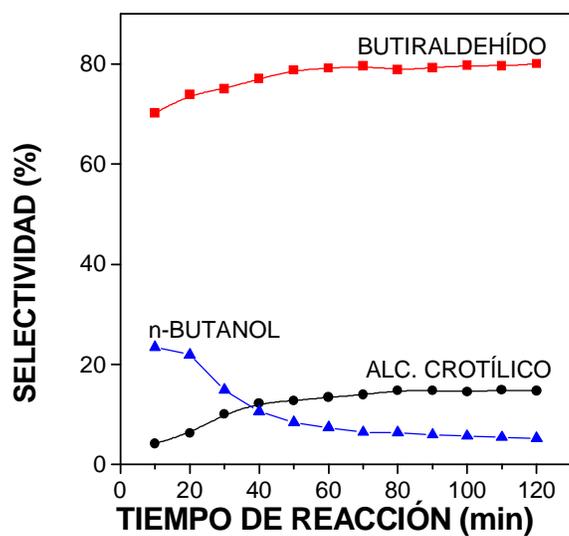


Fig. 4.9 Selectividad del catalizador bimetálico PtSn/Al

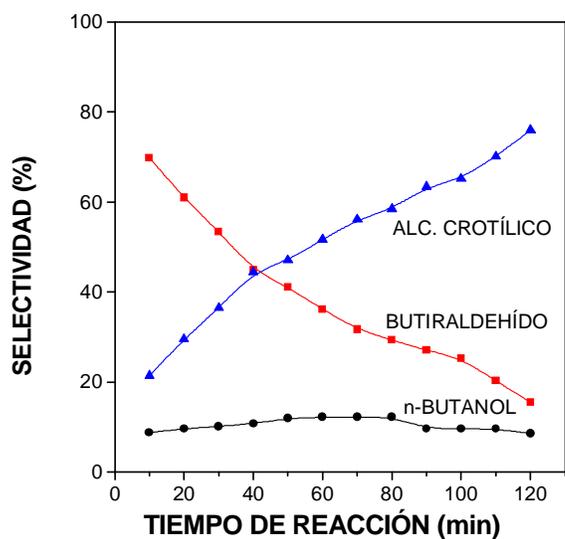


Fig. 4.10 Selectividad del catalizador bimetálico PtSn/Al-0.5La

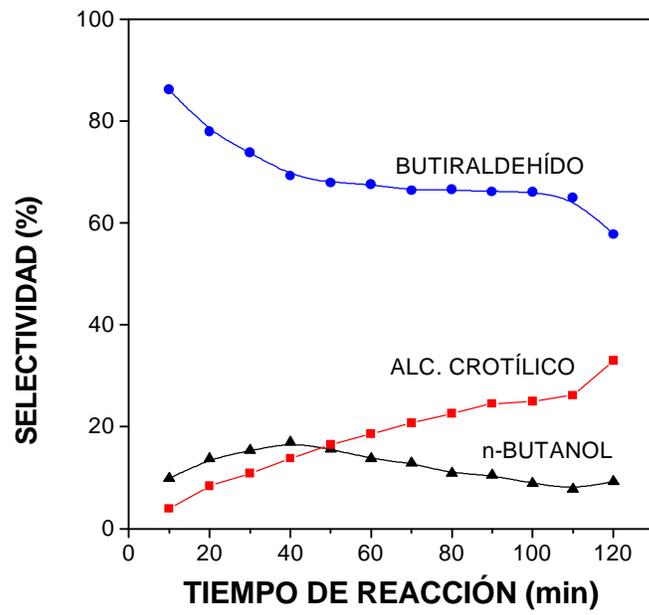


Fig. 4.11 Selectividad del catalizador bimetalico PtSn/Al-1La

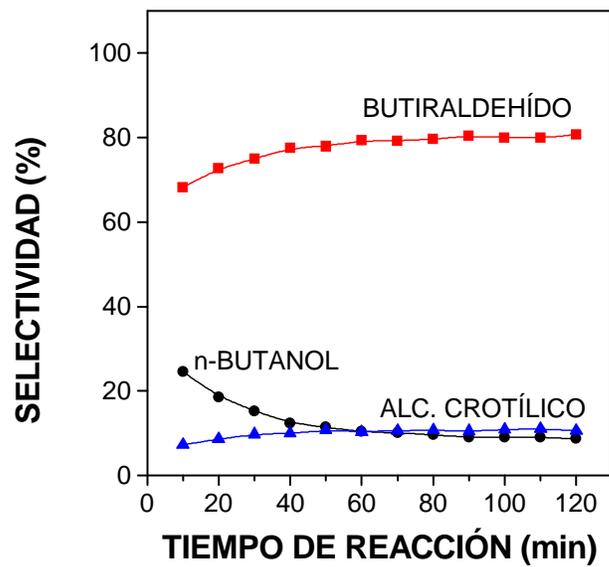


Fig. 4.12 Selectividad del catalizador bimetálico PtSn/Al-10La

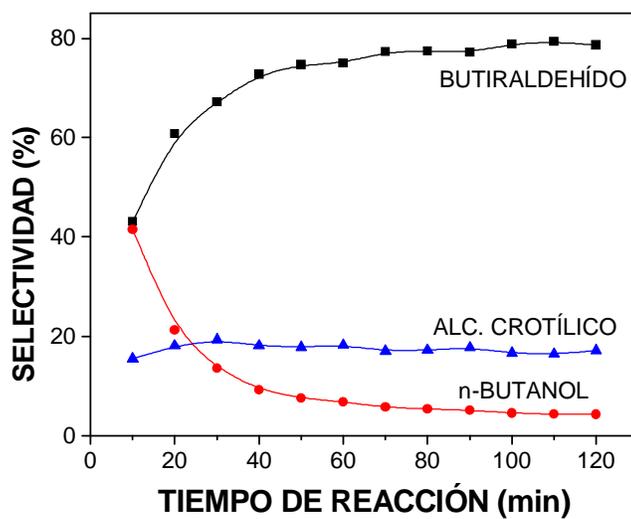


Fig. 4.13 Selectividad del catalizador bimetálico PtSn/Al-20La

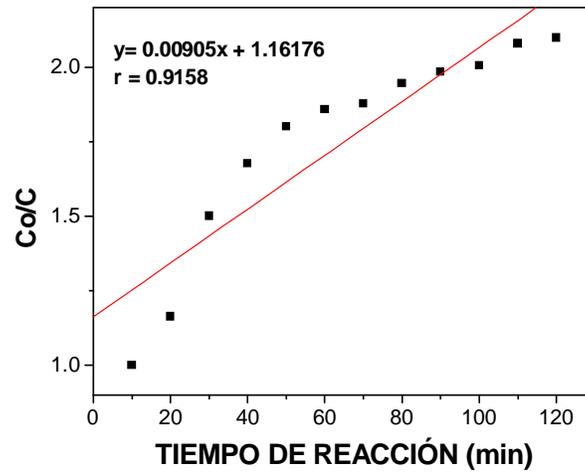


Fig. 4.14 Cálculo de la constante de desactivación K_d del catalizador bimetálico PtSn/Al

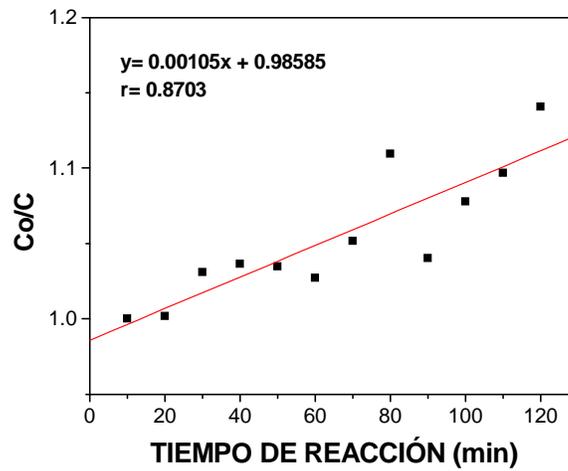


Fig. 4.15 Cálculo de la constante de desactivación K_d del catalizador bimetálico PtSn/Al-0.5La

4.4 CONCLUSIONES GENERALES

1. Las propiedades electrónicas del platino no son modificadas de manera importante por la presencia de lantano
2. El método de preparación " Reacción de superficie controlada" permite un depósito selectivo en el metal de base, Pt.
3. La adición de Sn al catalizador Pt/Al₂O₃ y a los catalizadores de Pt/Al₂O₃-La produce una inhibición de la actividad de las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano, deshidrociclización de n-heptano e hidrogenación de crotonaldehído.
4. El patrón de selectividad para la reacción de n-heptano casi no se modifica en los catalizadores de Pt/A-La y PtSn/A-La con respecto al Pt/Al.
5. La hidrogenación de crotonaldehído pone de manifiesto una interacción entre el Pt, Sn y La (Pt-SnO_x-LaO_y) a bajos contenidos de lantano, lo que produce un incremento en la selectividad del alcohol crotilico.

REFERENCIAS

- [1] G.T. Baronetti, S.R. Miguel, O.A. Scelsa, M.A. Fritzler and A.A. Castro, Appl. Catal., 19(1985) 77
- [2] R. Burch and L.C. Garla, J. Catal., 71(1981) 360
- [3] Bond, G. C., Catalysis y Metals. Academic Press, (1962), pag. 79
- [4] H. Pines and Hang, J. Am. Chem. Soc. 82(1960) 247
- [5] National Petroleum Refiners Association, Annual Meeting March (1990) pag. 25.27
- [6] H. Knozinger and P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng., 17(1978) 31
- [7] Regis Poisson, Jean-Pierre Brunelle and Patrice Nortier, Catalyst Supports and Supported Catalysts, Butterworth Publishers
- [8] Gates Katzer, Chemistry of Catalytic Processes Reforming, Reverte, (1975) pag 249
- [9] Germain, J. E., Bull, Soc. Chim. de France, 23(1966)
- [10] Mius, G. A., Heinemann, H. Milliken, T. H. y Oblad, A. G., Ind. Eng. Chem., 45(1953) 134
- [11] Unni Olsbye, Rune Wendelbo, Duncan Akporiaye, Appl. Catal. 152(1997) 127
- [12] 8th International congress on Catalysis vol IV: Impact of surface science on catalysis
structure selectivity lactivity correlations News routes for catalyst synthesis
- [13] B. Davies, G. Westfall, J. Watkins and J. Pezzanite, J. Catal., 42(1976) 247
- [14] F. M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen and W.M.H. Sachtler, J. Catal., 35(1980) 119
- [15] W. Zou and R. D. González, J. of Catal., 152(1995) 291
- [16] S.B. Kogan, N.M. Podklyetnova, O.M. Oranskaya, I.V. Semenskaya and N.R. Bursian,

- Kinet. i Katal., 22(1981) 663
- [17] Bernard Coq, Annick Goursot, Touria Tazi, Francois Figuéras and Dennis R. Salahub,
J. Am. Chem. Soc. 113(1991) 485
- [18] F. Oudet, A. Vejux and P. Coutine, Appl. Catal. 80(1989) 50
- [19] R. Narayanan, J. of Catal. 138(1992) 659
- [20] B.Coq, A. Bittar, R. Dutartre and F. Figueras, J. Catal, 128(1991) 275
- [21] K.S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscu, R.a: Pierotti, J. Rouquerol,
Siemieniewska, Quim. Pura y Aplicada 85(1989) 336
- [22] L.H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, N. York, 1966
- [23] Arvizu Tovar Sandra, "Estudio de Soportes Activos de Alta Estabilidad Hidrotérmica"
- [24] H. Shaper, E. B. M., Doesburg and L. Van Reijen, Applied Catalysis, 7 219 (1983)
- [25] Louis-Charles de Ménorval, Abdellah Chaqroune, Bernard Coq and Francois Figueras, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93(1997) 3715
- [26] R. Queau, D. Labrove and R. Poilblanc, J. of Catal. 69(1981) 249
- [27] Haensel, V., "Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories" (B. H. Davis and W. P. Hettinger Jr., Eds.), 222, p.141. Amer. Chem. Soc. Symposium Series.
Washington, D.C., 1983
- [28] Jacobson, R. L., Kluksdaht, M. E., and McCoy, C.. S., API Proc. Div. Refining
490(1969) 504
- [29] Lieske, M., and Völter, J., J. Catal. 90(1984) 96
- [30] Muller, A. C., Engerlhard, P. A., and Weisang, J. E., J. Catal. 56(1979) 65
- [31] Wagstaff, N., and Prins, R., J. Catal. 59(1979) 434

- [32] Wagstaff, N., and Prins, R., *J. Catal.* 67(1981) 255
- [33] Goldwasser J., Arenas B., Bolívar C., Castro G., Rodríguez A., Fleitas A., and Giron J.,
J. Catal. 100(1986) 75
- [34] Völter, J., Lieske, M, and Lietz, G., *React. Kine Catal. Lett.* 16, 87(1981)
- [35] Dautzenberg, F. M., Helle, J. N., Biloen, P., and Sachtler, W. M. H., *J. Catal.* 63,
119(1980)
- [36] German Patent. 2027, 296 (1970) to shell; U. S. Patent. 3577, 474(1971) to chevron;
German Patent 2206, 381(1972) to Mobil
- [37] Gates C Bruce, *Chemistry of Catalytic processes*, 184 (1979)
- [38] Pines, H. "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions"
Academy Press, N.
York (1981) 156
- [39] A. Dandekar, R.T.K. Baker and M.A. Vannice, *J. of Catal.* 184(1999) 421
- [40] H. Nolleer and W. M. Lin, *J. of Catal.* 85(1984) 25
- [41] P. Gazellot and D. Richard, *Catal Rev. Sci. Eng.*, 40(1998) 81
- [42] P.N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, Academic Press, N.
York, 1979
- [43] P.N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, N. York, 1985
- [44] G. Cordier, Y. Colleuille and P. Fouilloux, in *Catalyse par les Métaux* (B. Imelik et al.,
Eds), Editions du CNRS, Paris 1984, p. 349
- [45] P. Kluson and L. Cervený, *Appl. Catal. A*, 13(1995) 128
- [46] P. Gazellot and D. Richard, *Erdol Kohle Erdgas Petrochem.*, 283(1994) 47
- [47] L. Simonik and L. Beranek, *J. Catal.* 348(1972) 24
- [48] A. Vannice and B. Sen, *J. Catal.* 65(1989) 115
- [49] Martín English, Andreas Jentys and Johannes A. Lecher, *J. of Catal.* 166(1997) 25

- [50] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma and F. Rodríguez-Reinoso, *J. of Catal.* 178(1998) 649
- [51] H. Noller and W. M. Lin, *J. of Catal.* 85(1984) 25
- [52] M. Albert Vannice and B. Sen, *J. of Catal.* 115(1989) 65
- [53] G.C. Raab, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal.* 75(1992) 71
- [54] J.M. Bonnier, J.P. Damori, J. Masson, *Appl. Catal. A* 42(1988) 285
- [55] T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuvs, V. Ponec, *J. Catal.* 151(1985) 431
- [56] A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* 178(1993) 163
- [57] S. Galvagno, C. Milone, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo, *Stud. Surface Sci. Catal.* 78(1993) 163
- [58] B. Coq, P.S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, F. Fingueras, *J. Phys. Chem.* 98(1994) 10180
- [59] H. Yoshitake, Y. Jwasawa, *J. Catal.* 125(1990) 227
- [60] M.A. Vannice, B. Sen, *J.Catal.* 115(1989) 65
- [61] M.A. Vannice, *Top. Catal.* 4(1997) 429
- [62] P. Claus, S. Sumpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke, D. Hönicke, *Appl. Catal.* 165(1997) 429
- [63] M. Englisch, V.S. Ranade, J. A. Lercher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 121(1997) 69
- [64] P. Ferreira-Aparicio, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, M. Fernández-García, *Catal. Lett.* 49(1997)163
- [65] A.A. Wismeijer, AP.G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Appl. Catal.* 25(1986) 181
- [66] H. Berndt, H. Mehner, P. Claus, *Chem-Ing.-Techn.* 67(1995) 1332.
- [67] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti, *J. Catal.* 102(1986) 190.

