

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN EN LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE *n*-HEPTANO EN CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Pt-Sn SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2O_3 - TiO_2 Y Al_2O_3 - La_2O_3 .

TESIS QUE PRESENTA

IGNACIO CONTRERAS ANDRADE

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(INGENIERÍA QUÍMICA)

Enero del 2005.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



Casa abierta al tiempo

ACTIVIDAD Y DESACTIVACIÓN EN LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE *n*-HEPTANO EN CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE Pt-Sn SOPORTADOS EN Al_2O_3 Y ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2O_3 - TiO_2 Y Al_2O_3 - La_2O_3 .

TESIS QUE PRESENTA

IGNACIO CONTRERAS ANDRADE

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESOR:

DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn oval. The signature is cursive and appears to read 'Tomás Viveros García'.

Enero del 2005.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT	IV
I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
A) INTRODUCCIÓN	6
B) OBJETIVOS.....	11
1) <i>Generales</i>	11
2) <i>Particulares</i>	11
II REVISIÓN DE LA LITERATURA.....	12
A. REFORMACIÓN CATALÍTICA	13
1. <i>Generalidades</i>	13
2. <i>La fracción de nafta</i>	13
a) <i>Composición del petróleo crudo y su procesamiento</i>	13
b) <i>Capacidad de procesamiento en las refinerías</i>	15
1) <i>Mundial</i>	15
2) <i>Nacional</i>	15
c) <i>Composición de naftas</i>	16
1) <i>Hidrocarburos</i>	16
2) <i>Compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados</i>	17
3. <i>Calidad del producto en la corriente de reformación catalítica</i>	18
a) <i>Índice de octanos en gasolinas</i>	18
b) <i>Calidad de las Gasolinas</i>	19
Sulfuros.....	20
Diesel.....	20
Sulfuros.....	20
4. <i>Principales reacciones en la reformación catalítica</i>	20
a) <i>Generalidades</i>	20
b) <i>Catalizadores empleados industrialmente en la RC</i>	22
1) <i>Generalidades</i>	22
2) <i>Catalizadores de platino</i>	23
3) <i>Catalizadores bimetálicos de Pt-Sn</i>	23
5. <i>Reacciones catalizadas por la función metálica</i>	23
6. <i>Reacciones catalizadas por la función ácida</i>	26
b) <i>Mecanismos no-clásicos para las reacciones bifuncionales</i>	31
B. ALÚMINA	33
1. <i>Generalidades</i>	33
2. <i>Métodos de Preparación</i>	33
C. ÓXIDOS MIXTOS.....	36
1. <i>Generalidades</i>	36
2. <i>Óxido mixto de alúmina-titania</i>	36
3. <i>Óxido mixto de alúmina-circonia</i>	37
4. <i>Óxido mixto de alúmina-lantana</i>	38
D. MÉTODO SOL-GEL.....	39
1. <i>Generalidades</i>	39
2. <i>Química del método sol-gel</i>	40
E. DESACTIVACIÓN CATALÍTICA.....	41
1. <i>Generalidades</i>	41
2. <i>Desactivación por ensuciamiento</i>	43
a) <i>Generalidades</i>	43

b) Efecto del catalizador en la coquificación.....	44
c) Mecanismo de formación de coque.....	45
d) Modelos de desactivación catalítica por depósitos de coque.....	46
e) Modelos de Levenspiel.....	48
g) Modelo de Beltramini.....	54
II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	59
A. SÍNTESIS.....	60
1) Soportes.....	60
2) Catalizadores.....	61
B. CARACTERIZACIÓN.....	62
1) Fisisorción de N_2	62
2) Análisis Termoquímico.....	63
3) Quimisorción de H_2	63
4) Difracción de rayos X (DRX).....	64
5) Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	64
6) Reducción a temperatura programada (RTP).....	65
7) Desorción a temperatura programada (DTP) de NH_3	66
C. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	67
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	69
A. CARACTERIZACIÓN.....	70
1) Fisisorción de N_2	70
2) Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG y ATD).....	76
3) Reducción a temperatura programada (RTP).....	81
4) Quimisorción de Hidrógeno.....	88
5) Difracción de rayos X (DRX).....	93
6) Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	94
7) Desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3).....	102
B. DESEMPEÑO CATALÍTICO.....	108
1) Actividad.....	108
2) Rendimiento.....	116
3) Desactivación.....	127
V CONCLUSIONES Y COMENTARIOS.....	138
A. CONCLUSIONES.....	139
B. COMENTARIOS.....	141
VI BIBLIOGRAFÍA.....	142
VII ANEXOS.....	150
A.1 Aspectos cuantitativos de RTP.....	151
A.2 Cálculos de quimisorción.....	152
A.3. Curva de calibración de Adsorción atómica.....	154
A.4. Curva de calibración para TPD- NH_3	155

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto sobre el desempeño catalítico de la modificación química del soporte mediante óxidos mixtos de alúmina-circonia, alúmina-titania y alúmina-lantana en catalizadores bimetálicos Pt-Sn. Se sintetizaron catalizadores de Pt-Sn mediante impregnación incipiente, con 1% en peso y una relación equimolar de Pt:Sn igual a uno ($\approx 0.6\%$ Sn) soportados en Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ (El número que acompaña al óxido mixto indica la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y$, donde M: Zr, Ti, La). El desempeño de los catalizadores sintetizados fue probado en la reacción de reformación de *n*-heptano. Los soportes fueron sintetizados mediante el método sol-gel, obteniéndose áreas específicas por el método BET de 162-328 m^2/g . Mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD) se pudieron detectar los cambios en la conformación cristalina de los precursores de los óxidos durante la calcinación. Se encontró un efecto importante en la temperatura de cristalización de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al modificar la alúmina con titania y lantana. Además, se encontró mediante difracción de rayos X (DRX) que los óxidos mixtos sintetizados fueron microcristalinos y/o amorfos con pequeños indicios de formación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) pudimos observar diferencias en morfología en los diferentes catalizadores, así como determinar la distribución y tamaño de cristal (2.4 - 21 Å). El análisis de reducción a temperatura programada (RTP) permitió observar que el estaño puro no presentó ningún proceso de reducción, pero si una interacción con el Pt. De igual forma se encontró que los óxidos mixtos a base de lantana y titania presentaron consumo de H_2 a altas temperaturas (700 y 800°C respectivamente). Se constató mediante quimisorción de hidrógeno que se obtuvieron catalizadores altamente dispersos. La acidez total de los soportes fue medida mediante DTP- NH_3 . Los catalizadores presentaron fuerza ácida moderada, en el rango de 0.32 – 0.77 mmoles de NH_3/g cat. En cuanto al desempeño catalítico se refiere, se apreció que el catalizador soportado en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ presentó altas conversiones iniciales y residuales (70% y 48%, respectivamente), un rendimiento de benceno menor al 0.1% y una desactivación del 17% a los 50 minutos de reacción. De los modelos de desactivación utilizados, se encontró que tanto el modelo de Levenspiel como el de Beltramini

arrojaron el siguiente orden de desactivación: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ > Al_2O_3 > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$, con una bondad de ajuste aceptable.

ABSTRACT

In this research it was studied the support's chemical modification with mixture oxides, alumina-zirconia, alumina-titania and alumina-lanthana, over the catalytic behavior of Pt-Sn bimetallic and bifunctional catalysts. The platinum-tin catalysts were synthesized by incipient impregnation with 1% Pt load and a Pt:Sn equimolar ration (approximately 0.6% Sn). We used Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ as supports of the catalyst. The catalytic behavior was determined by the *n*-heptane reforming reaction. The supports were synthesized through the sol-gel method. The surface area of these materials was calculated by the BET method (163- 328 m²/g). The oxide precursor's thermal evaluation and the oxide precursor's structural shifts during the calcinations were evaluated by thermogravimetric analysis and differential thermal analysis (TGA-DTA). We found that the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystallization temperature had an important modification due to the introduction of Ti^{+4} and La^{+3} cations. It was found that the mixture oxides were microcrystalline with a little evidence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formation at 500°C. The catalysts morphology, size (2.4- 21 Å) and crystal distribution were observed through Transmission Electron Microscopy (TEM). None reduction pick in tin monometallic catalyst was observed. An electronic interaction between Pt and Sn metals and the titania and lanthana reduction (700 and 800°C, respectively) were found by Temperature Programmed Reduction (TPR). A high metallic dispersion (47-83 %) over the catalytic surface was determined by hydrogen quimisorption technique. The support total acidity was measured by Ammonia Temperature Programmed Desorption (TPD-NH₃). The support acidity was moderate (between 0.32 – 0.77 mmoles NH₃/g cat.). The catalysts supported in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ showed a high catalytic behavior and either initial or residual conversion (70 and 48%, respectively), a benzene yield lower than 0.1% and 17% of deactivation at a 50 reaction time. The deactivation kinetic was determined through Levenspiel and Beltramini models assuming a series fouling by carbonaceous particles over the surface catalyst. The following deactivation decreasing order, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ > Al_2O_3 > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$, was calculated by both deactivation models.

I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A) INTRODUCCIÓN

La reformación catalítica (RC) mantiene su posición como uno de los principales procesos en las refinerías de petróleo. Se puede decir que el proceso de reformado de naftas y la desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés) son la columna vertebral de los procesos de producción de gasolinas con alto octanaje para los automóviles actuales.

Debido a las grandes exigencias de los motores modernos en los últimos años, los cuales necesitan combustibles con alto poder antidetonante, es necesaria la reformación de la estructura molecular de las naftas.

Las naftas extraídas directamente de la destilación primaria suelen tener moléculas lineales por lo que tienden a detonar por el efecto de la presión. Este efecto es muy nocivo para los motores modernos, los cuales necesitan una gran compresión para su funcionamiento. Entonces, la RC se encarga de "transformar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas que al ser más compactas mejoran su resistencia a detonar por efecto de la presión.

La reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (lo cual es muy poco usual y no se realiza a nivel industrial; se denomina reformación térmica) o mediante calor y la asistencia de un catalizador (reformación catalítica).

En la reformación catalítica (RC) se deshidrogenan compuestos alifáticos (alcanos) tanto de cadena abierta como cíclica para obtener aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos (BTX), y para elevar el octanaje en las gasolinas, sin que sea necesario el uso de aditivos antidetonantes. Actualmente en el proceso de reformación se emplean catalizadores bimetálicos por lo general de Pt-Re y Pt-Sn soportados en γ -Al₂O₃. Es importante destacar que por medio de esta tecnología, además de producir altas cantidades de aromáticos, se obtiene también como producto secundario el hidrógeno de gran valor agregado; el cual se utiliza principalmente en las unidades de hidrogenación de las refinerías.

En el proceso de reformación catalítica el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Por ejemplo, el ciclohexano se transforma en benceno; no obstante, el proceso es algo más complicado. También es posible convertir ciclohexanos sustituidos en bencenos sustituidos; parafinas lineales como el *n*-heptano se

convierten en tolueno y también los ciclopentanos sustituidos pueden experimentar una isomerización del anillo y convertirse en aromáticos. Al igual que en el proceso de desintegración catalítica, en la reformación catalítica se presentan reacciones a través del ión carbenio.

Se le conoce como naftas a una mezcla de hidrocarburos que son obtenidos en la parte superior de la torre de destilación atmosférica (figura 1) del proceso de refinación del petróleo. Diferentes tipos de empresas y refinerías producen generalmente dos tipos de naftas: liviana y pesada, las cuales se diferencian entre sí por su rango de destilación. Las naftas o gasolinas son altamente inflamables por lo cual su manejo y su almacenamiento requieren de un proceso extremadamente cuidadoso y especial. Las naftas también son utilizadas en la industria agrícola como solventes, también tienen uso en la industria de pinturas y en la producción de solventes específicos.

Las bases científicas de la RC fueron sentadas a principios del siglo XX cuando Zelinski, en 1911 demostró que la *deshidrogenación* de los cicloalcanos hexagonales a aromáticos se realiza sin que se presenten reacciones secundarias, utilizando como catalizadores Pt y Pd. Un poco más tarde, en 1936, de forma simultánea en tres laboratorios de la ex-URSS se desarrollaron reacciones de *deshidrociclización* de los alcanos, utilizando diferentes catalizadores tales como, óxido de cromo, cobre-cromo y platino sobre carbón activado.

Cabe destacar que las unidades de RC de naftas que actualmente operan en todas las refinerías del mundo, son producto del constante desarrollo y avance de la catálisis, en donde la RC ha evolucionado a la par con el diseño de catalizadores utilizados en este proceso.

La primera aplicación industrial de la RC fue en Estados Unidos de América (EE.UU) en el año de 1939, estimulado por la Segunda Guerra Mundial, en la que se demandaban gasolinas con alto contenido de octano. Otra necesidad que contribuyó para que se diera este importante avance industrial fue la demanda de químicos aromáticos, tales como tolueno, para producir el trinitrotolueno (TNT).

Las primeras generaciones de catalizadores para la reformación de naftas a nivel industrial fueron catalizadores monometálicos que consistían de pequeños cristales de Pt soportado en materiales porosos, principalmente promovidos por alúmina clorada. Estos

catalizadores fueron capaces de producir gasolinas con alto índice de octano, pero, con altas tasas de desactivación por depósitos de coque en las superficies catalíticas.

La aparición de la nueva generación de catalizadores del proceso de RC, comúnmente llamados bimetálicos, fue a finales de los 60's, y trajo un nuevo cambio en los procesos de RC, dadas sus características de alta resistencia a la desactivación por depósitos de carbón, mayor estabilidad térmica del catalizador y gran capacidad de recuperar sus propiedades después de ser regenerado. Los catalizadores bimetálicos comerciales más comunes en la RC en la actualidad, son basados en Pt con la adición de metales como Re, Sn, Ge e Ir soportados en alúmina clorada (γ o η). Al sistema Pt-Re/ γ -Al₂O₃ se le conoce como *Rheniforming*, y fue patentado por la compañía Chevron en 1968.

El catalizador bimetálico de Pt-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl fue introducido a finales de los 60's al proceso industrial, debido a la creciente necesidad de compuestos aromáticos para la industria petroquímica y gasolinas con alto contenido de octanaje. Los catalizadores de Pt-Sn poseen alta capacidad de recuperar sus propiedades catalíticas al ser regenerados. El sistema Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ se caracteriza por presentar una gran capacidad de inhibición de partículas carbonaceas en la superficie catalítica. La producción de catalizadores de Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ fue patentada por Compagnie Francaise de Raffinage en 1969¹.

Se han registrado pocos cambios en la literatura después de la aparición de los catalizadores bimetálicos. Los cambios que hasta la fecha se han hecho, giran en torno a la elección y a la cantidad de un segundo metal soportados en diferentes alúminas, tanto cloradas como no cloradas. Recientemente se han reportado trabajos en donde se utilizan catalizadores trimetálicos, tal es el caso del artículo de Carvalho y col.² donde se reportan las propiedades y la influencia del orden de adición sobre la función metálica en el sistema Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃. Estos autores encontraron que la actividad del sistema catalítico trimetálico y la tolerancia al azufre es mucho menor que las alcanzadas por los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn y Pt-Re y a su vez que el monometálico de Pt.

Anstice y col.³ reportaron el efecto que tiene la adición de cloro en catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ en la formación de la aleación superficial entre el Pt y el Sn, encontrando que en ausencia de cloro en los procesos de oxidación/reducción o regeneración no se favorece la formación de aleaciones de Pt-Sn. Estos autores reportan que la formación de la aleación Pt-Sn es favorecida cuando se incrementa tanto la concentración de cloro, como la

temperatura. Además, encontraron que una concentración alta de la aleación Pt-Sn reduce la actividad catalítica como producto de los depósitos de coque, sin sufrir cambio alguno en la selectividad del catalizador.

En nuestros días, los catalizadores bimetálicos son todavía muy estudiados, y podemos encontrar en la literatura mucha información al respecto, pero sobre todo, estos catalizadores tuvieron gran auge a mediados de los 80's. Investigadores como Liu y col.⁴ abordaron el tema de RC de *n*-heptano desde el punto de vista de los mecanismos de reacción, utilizando catalizadores comerciales de Pt-Re/Al₂O₃. Liu y col.⁵ también han trabajado en la identificación de los precursores de formación de coque. Ellos sugieren que los compuestos nafténicos de 5 carbonos son los principales responsables del proceso de desactivación por depósitos de coque en la superficie del catalizador.

Una motivación enorme para la realización de este estudio, fue que las modificaciones de los catalizadores para el proceso de RC, que actualmente se producen y se estudian giran en torno a la fase metálica, dejando de lado a la función ácida del soporte; por otro lado, se cree que con el control de ciertas propiedades de los soportes (especialmente la acidez) se puede lograr producir gasolinas con menos contaminantes, tal como lo exigen actualmente las legislaciones ambientales a las que son sujetas las compañías petroleras. Mismas que imponen una reducción importante en la cantidad de compuestos aromáticos en la gasolina, principalmente de benceno (1% mol), debido a sus características de toxicidad y carcinogenicidad, según las normas Estadounidenses, Europeas y Mexicanas.

Una vez expuesta a manera de preámbulo, la historia de los catalizadores utilizados en la RC, desde la primera y segunda generación hasta el estado actual, es claro, que existe la necesidad de diseñar nuevos catalizadores para el proceso de RC. En particular, en el sentido de satisfacer las demandas actuales y futuras en cuanto a la selectividad de productos. En el presente trabajo se estudiaron los efectos que tienen los óxidos mixtos de alúmina-circonia, alúmina-titania y alúmina-lantana sobre el desempeño catalítico de catalizadores bimetálicos de Pt-Sn en la reacción de reformación de *n*-heptano. Se sintetizaron óxidos mixtos en diferentes relaciones molares (25, 10, 2 y 1) de Al₂O₃/M_xO_y [M= Zr, Ti, La], se impregnaron con Pt-Sn y se llevó a cabo una prueba preliminar en la reacción de reformación de *n*-heptano. De dicha prueba, se eligió un catalizador por cada relación molar de soporte. La elección se realizó en base a su desempeño en actividad,

selectividad y desactivación. Los catalizadores elegidos fueron estudiados por diferentes técnicas de caracterización para explicar el efecto que tuvo la modificación química del soporte sobre el desempeño catalítico. También se estudió el fenómeno de desactivación por depósitos de coque, considerando que este fenómeno se llevó a cabo mediante una coquificación en serie. Para el análisis de los resultados de desactivación, se recurrió a dos modelos sencillos, uno que considera dependencia con la concentración del agente precursor de coque, un orden de desactivación (d) y de la actividad (a), una constante cinética de formación de coque de pseudo-primer orden (k_c) y una constante de desactivación (K_d). El otro modelo de desactivación considera que la concentración de precursor de coque es proporcional a $(M_0 + b A_0)$, donde M_0 son los sitios metálicos disponibles inicialmente, A_0 son los sitios ácidos disponibles inicialmente y b es un parámetro que representa la actividad relativa de los sitios ácidos que participan en el fenómeno de desactivación. Este modelo proporciona información acerca del tipo de sitios que participan en el fenómeno de desactivación del catalizador.

En el capítulo II del presente trabajo, denominado “revisión de la literatura”, se abordan aspectos básicos fundamentales del proceso de reformación catalítica, el método de síntesis sol-gel, alúmina, óxidos mixtos y finalmente aspectos básicos acerca del proceso de desactivación. En el capítulo III, se explica la metodología experimental utilizada para el desarrollo del trabajo. En el capítulo IV, se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, tanto de caracterización como de desempeño de los catalizadores sintetizados, así como la correspondiente discusión de los resultados. En los capítulos V y VI se dan las conclusiones finales del proyecto y la bibliografía utilizada. Finalmente, en el capítulo VII se presentan los anexos para los cálculos de quimisorción, el aspecto cuantitativo del análisis de reducción a temperatura programada (RTP), adsorción atómica y desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃).

B) OBJETIVOS

1) Generales

Evaluar los efectos de la composición química de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ utilizados como soporte en catalizadores bimetalicos de Pt-Sn sobre las propiedades fisicoquímicas y su ingerencia en el desempeño catalítico en la reformación de *n*-heptano.

2) Particulares

- a) Sintetizar catalizadores bimetalicos bifuncionales con 1% en peso de Pt y una relación equimolar Pt:Sn igual a uno. Modificar el soporte alúmina con óxidos mixtos de alúmina-circonia, alúmina-titania y alúmina-lantana y medir el desempeño catalítico mediante la reacción de reformación de *n*-heptano.
- b) Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante técnicas que proporcionen información acerca de propiedades como: área específica, estabilidad térmica, estructura cristalina, acidez, reducibilidad, tamaño de cristal y dispersión metálica.
- c) Analizar los resultados de caracterización, actividad, rendimiento y desactivación para describir los efectos que tiene la introducción de un nuevo catión al sistema.
- d) Determinar el efecto que tiene la composición del soporte en la desactivación por depósitos de coque de los catalizadores y obtener parámetros cinéticos de desactivación, asumiendo una desactivación en serie.
- e) Utilizar los modelos de desactivación de Levenspiel y Beltramini y validar los resultados teóricos con resultados experimentales.

II REVISIÓN DE LA LITERATURA

A. REFORMACIÓN CATALÍTICA

1. Generalidades

Las naftas del petróleo son transformadas en gasolinas reformadas mediante un proceso de reformación catalítica (RC), proceso que involucra la reconstrucción de hidrocarburos de naftas de bajo octanaje en componentes de gasolinas con mayor índice de octano sin cambiar de manera importante el rango en los puntos de ebullición.

Las naftas son mezclas complejas de parafinas, naftenos y aromáticos en el rango de C₅-C₁₂. Éstas pueden contener pequeñas cantidades de olefinas, azufre y nitrógeno orgánico dependiendo de su origen. El hierro (proveniente de la corrosión de las tuberías) y compuestos de silicio (originados de compuestos químicos antiespumantes), también pueden estar presentes en las corrientes de naftas, provocando problemas en las unidades de RC. Es bien sabido que el S y el N afectan de manera considerable el desempeño de los metales nobles utilizados como catalizadores en la reformación catalítica, presentando una pérdida de actividad por envenenamiento. Por ello, la necesidad de remover estos compuestos antes de que la corriente de nafta entre a las unidades de reformación. Por otro lado, el tipo de hidrocarburos y la concentración de los compuestos de S, N, etc. es una medida de la calidad de las corrientes de entrada al proceso de RC.

2. La fracción de nafta

a) Composición del petróleo crudo y su procesamiento

El petróleo crudo está constituido básicamente por hidrocarburos, mismos que representan arriba del 97% de su masa total⁶. Los hidrocarburos que se encuentran presentes en el crudo son desde compuestos parafínicos, nafténicos o de estructuras aromáticas, que van del rango de C₁ hasta ceras pesadas o materiales asfálticos. El resto son compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como también, agua, y algunos metales constituidos principalmente por vanadio, níquel y sodio. La concentración elemental de carbono e hidrógeno varía sólo ligeramente dentro de un límite muy pequeño, comúnmente tenemos entre un 82 y 87% de C y 10 a 14% de H. La concentración individual de los diferentes compuestos presentes en las naftas que determinan las propiedades físicas es altamente variable, y depende básicamente del origen del crudo. Las naftas obtenidas directamente de las columnas de destilación del crudo son llamadas

de destilación atmosférica (SR por sus siglas en inglés). Sin embargo, la nafta también se produce mediante el proceso de desintegración catalítica. Las naftas producidas mediante el proceso de desintegración catalítico contienen aproximadamente un 23% de olefinas, mientras que las naftas de destilación atmosférica por lo general no contienen olefinas. Las naftas ligeras están compuestas por hidrocarburos de C₅ a C₆ y tienen puntos de ebullición entre 30 y 90°C, en comparación con las naftas pesadas en las que sus puntos de ebullición van desde 90 hasta 200°C. También existen naftas medias, las cuales tienen puntos de ebullición alrededor de 150°C y contienen hidrocarburos de C₇-C₉.

El hidrotratamiento (hidrodesulfuración) es un proceso al que se somete la corriente de naftas, disminuyendo el contenido de azufre y permitiendo una mayor vida activa del catalizador utilizado en las unidades de RC.

En la figura 1 se aprecia el esquema de producción de gasolina mediante el uso de la reformación catalítica.

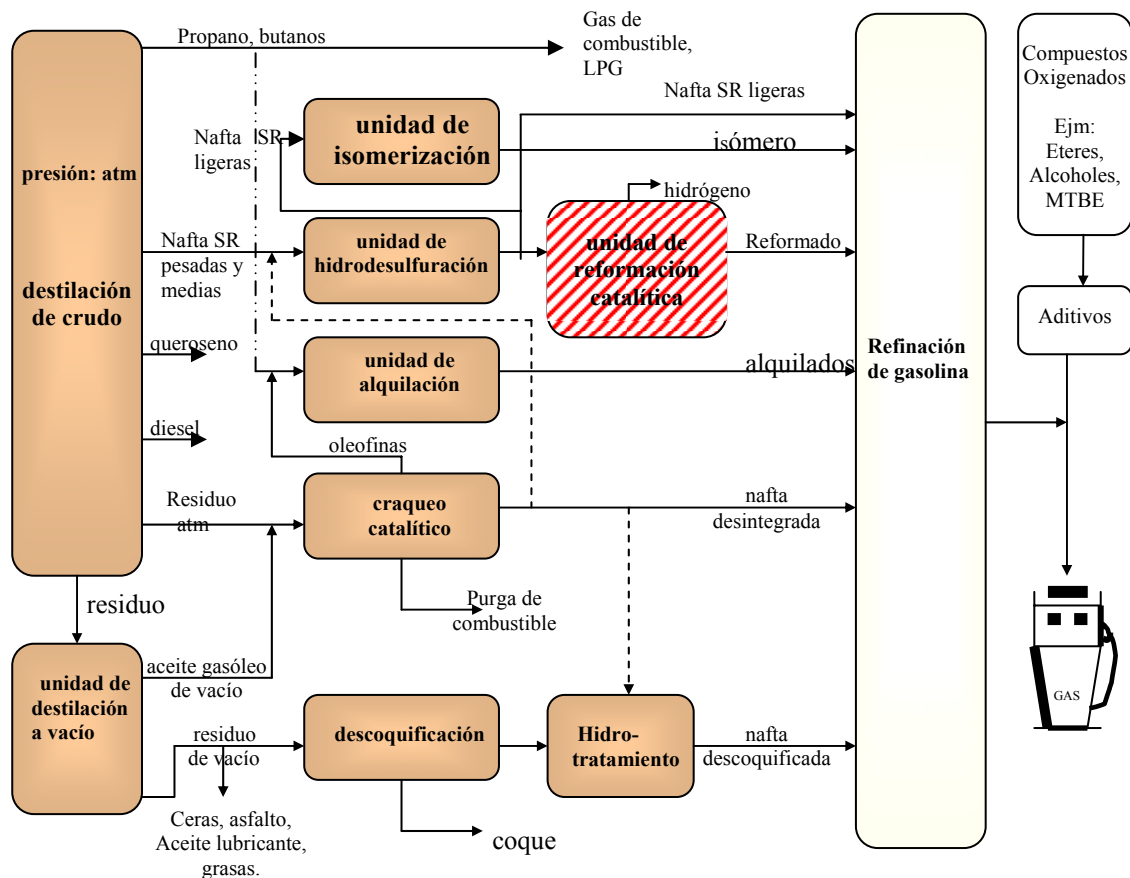


Figura 1. Esquema de procesamiento en una refinería de producción de gasolina con reformación catalítica y planta de desintegración con lecho fluidizado de catalizador.

b) Capacidad de procesamiento en las refinerías

1) Mundial

A nivel mundial, Estados Unidos ocupó en el año 2002 el primer lugar en cuanto a capacidad de procesamiento de crudo se refiere. En la figura 2, se muestra la capacidad de refinación en algunos países del mundo de acuerdo a la organización de países exportadores de petróleo (OPEC, por sus siglas en inglés).

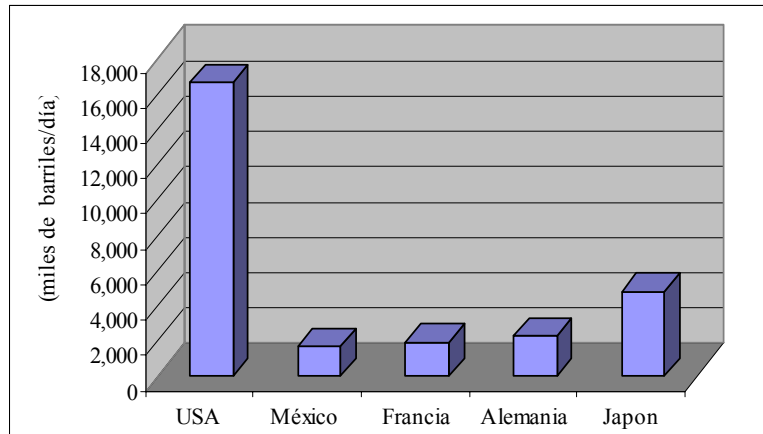


Figura 2. Capacidad de procesamiento en las refinerías a nivel mundial en el año 2002.

Fuente: OPEC Annual Statistical Bulletin 2002

2) Nacional

En la figura 3, podemos apreciar la capacidad de procesamiento de algunos procesos en las refinerías de nuestro país⁷.

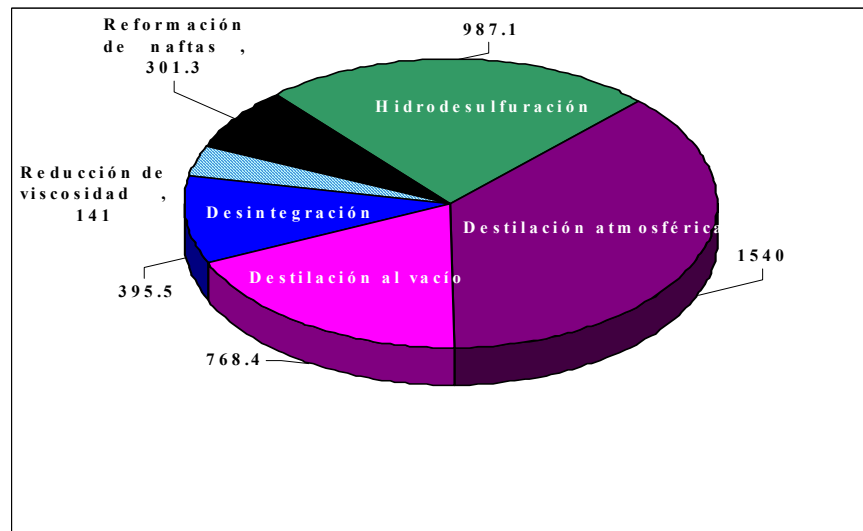


Figura 3. Capacidad de procesamiento en las refinerías de México, (miles de barriles diarios) en el 2002.

Fuente: PEMEX 2003

De la misma manera en la figura 4, se observa el avance gradual que ha tenido la capacidad de producción de las unidades de reformación catalítica de nuestro país.

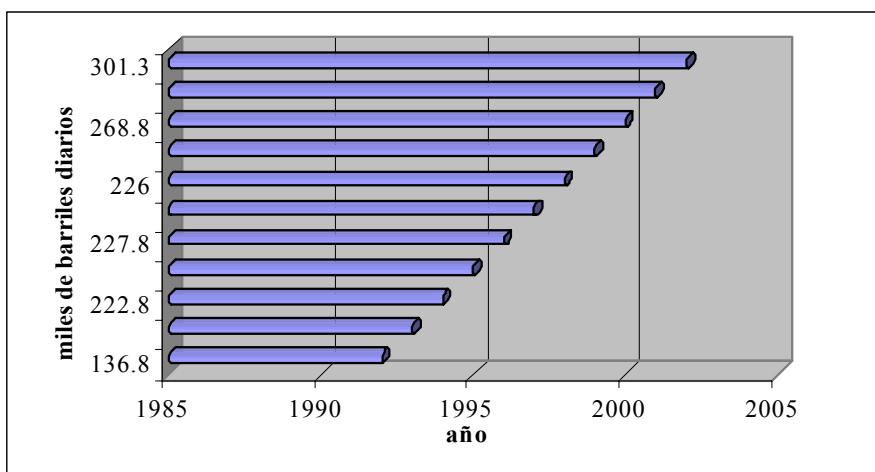


Figura 4. Evolución en la Capacidad de Procesamiento en la Reformación de naftas de México, (miles de barriles diarios).

Fuente: PEMEX 2003

c) Composición de naftas

1) Hidrocarburos

Las *parafinas* o alcanos son hidrocarburos alifáticos saturados cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} y son tanto de cadena lineal (*n*-parafinas) como de estructura ramificada llamadas isoparafinas (*i*-parafinas). Su punto de ebullición se incrementa de 25-30 °C por cada átomo de carbono, además, el punto de ebullición de las *n*-parafinas es siempre inferior que el de las *i*-parafinas con igual número de átomos de carbonos. Las *olefinas* o alquenos son hidrocarburos alifáticos insaturados, que al igual que las parafinas, existen tanto de cadena lineal como ramificada, sólo que estos compuestos, tienen uno o más dobles enlaces. Los mono-alquenos se representan por la siguiente fórmula general C_nH_{2n} . Los cicloalcanos o naftenos son hidrocarburos cíclicos saturados que contienen por lo menos un anillo en su estructura. Los naftenos más abundantes en el petróleo son los que contienen cinco y seis átomos de carbono formando un anillo. Cabe mencionar, que estos compuestos pueden tener unidos a ellos cadenas laterales de parafinas. En cuanto a los puntos de ebullición y densidad de estos compuestos se refiere, se tiene que los naftenos tienen puntos de ebullición y densidades más altas que los alcanos con igual número de átomos de carbono. Los compuestos *aromáticos* se representan por la

siguiente fórmula general C_nH_{2n-6} . Estos compuestos contienen uno a más anillos bencénicos. Sus puntos de ebullición y densidades son mayores que los de los compuestos nafténicos y obviamente que los alcanos con igual número de átomos de carbono. La alta reactividad de los enlaces insaturados en los compuestos aromáticos principalmente los de C_6 , C_7 y C_8 (benceno, tolueno y xilenos, BTX) hace que sean las materias primas principales para la industria petroquímica. Por otro lado, estos compuestos son los importantes proveedores de octanaje en las gasolinas⁸.

La composición de las naftas está directamente relacionada con su origen, del rango en sus puntos de ebullición y del proceso del cual es obtenida, es decir, si proviene directamente de la destilación del crudo o si es proveniente del proceso de desintegración catalítica de las fracciones pesadas del petróleo. Una nafta SR media que proviene directamente del proceso de destilación (figura 1) está compuesta básicamente por los siguientes porcentajes en peso: 40-70% de parafinas, 20-50% de naftenos y 5-20% de aromáticos. Cabe señalar, que las naftas provenientes del proceso de desintegración catalítica, pueden contener desde un 30 hasta un 50% de olefinas⁸ (Tabla1).

Tabla1. Composiciones y propiedades típicas de naftas en las refinerías⁸

Corriente	Parafinas % Peso	Olefinas % Peso	Naftenos % Peso	Aromáticos % Peso	Densidad (g/ml)	TIE-TFE (°C)	Crudo % Peso
<i>SR ligera</i>	55	-	40	5	0.664	C ₅ -90	3.2
<i>SR media</i>	31	-	50	19	0.771	90-150	8.6
<i>SR pesada</i>	30	-	44	26	0.797	150-180	4.7
<i>FCC</i>	34	23	11	32	0.752	C ₅ -220	20

SR, destilación atmosférica; FCC, desintegración catalítica en lecho fluidizado; TIE, temperatura inicial de ebullición; TFE, temperatura final de ebullición.

2) Compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados

El azufre es un importante elemento presente en el petróleo, el cual forma diversos compuestos. Su concentración es altamente dependiente del tipo de crudo, este elemento puede estar presente en el petróleo desde un 0 hasta un 5 % en peso, pero en las corrientes de naftas provenientes de la destilación atmosférica, el azufre, sólo se encuentra en niveles de partes por millón (ppm). En la figura 5, podemos observar los compuestos azufrados más comúnmente encontrados en las naftas.

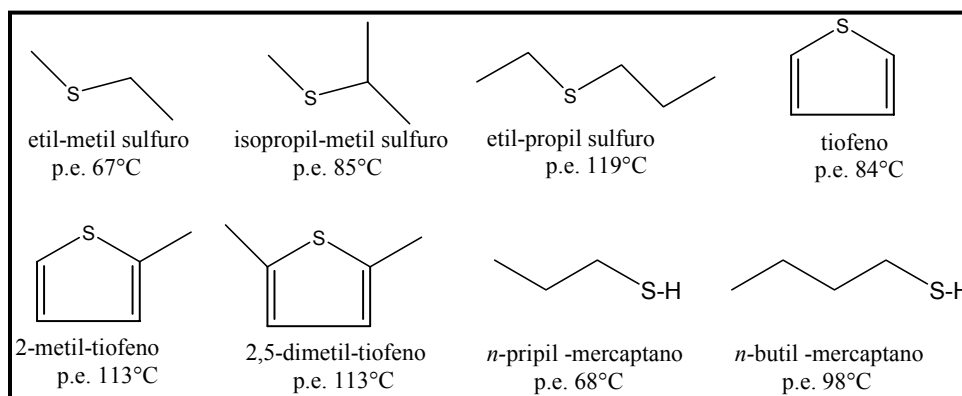


Figura 5. Compuestos azufrados identificados en naftas⁸

Es conocido que los compuestos orgánicos con nitrógeno están presentes en el petróleo crudo. Aunque éstos se encuentren en menor cantidad (<1% peso) que los compuestos azufrados. Los compuestos nitrogenados son clasificados en dos grupos llamados básicos y no básicos. El primer grupo lo conforman los compuestos: piridina, piperidina y los compuestos derivados de la idolina, mientras que los no básicos, lo conforman principalmente los pirroles. Las naftas provenientes de las torres de destilación atmosférica del petróleo contienen muy bajas concentraciones de compuestos nitrogenados, pero las naftas que se obtienen del proceso de desintegración catalítica contienen concentraciones entre 10 y 100 ppm. Debido a la alta afinidad que presenta el nitrógeno a adsorberse en los sitios ácidos del catalizador de las unidades de reformación, es considerado como un importante veneno y por ende es un elemento indeseable en las corrientes que alimentan a estas unidades.

3. Calidad del producto en la corriente de reformación catalítica

a) Número de octanos en gasolinas

El índice de octano es una medida de la resistencia a la detonación de un combustible en relación a otro combustible de referencia. Representa la habilidad de una gasolina para resistir la compresión durante la combustión de la mezcla gasolina–aire dentro del cilindro de un motor. En la práctica, existen dos maneras de medir éste índice, el número de octanos investigación (RON, por sus siglas en inglés) y el número de octano motor (MON, por sus siglas en inglés). El RON representa el desarrollo del motor a bajas velocidades, mientras que el MON representa el desarrollo a altas velocidades.

Por definición el número de octano del *n*-heptano es cero y el del iso octano (2,2,4-trimetilpentano) es 100. Además, también por definición el número de octano en la gasolina es la razón, en porcentaje volumen de iso octano y *n*-heptano presente en la mezcla, que iguala el desarrollo de golpeteo en la combustión de dichas gasolinas. En la figura 6 se presenta una comparación en el número de octanos (RON) de los diferentes compuestos en las gasolinas en función de sus puntos de ebullición.

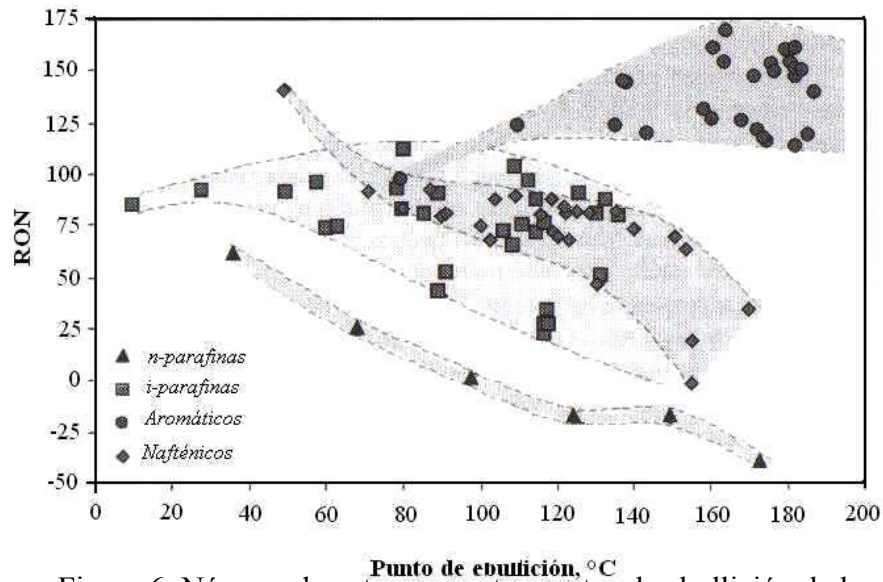


Figura 6. Número de octanos contra puntos de ebullición de las diferentes familias de hidrocarburos⁹

b) Calidad de las Gasolinas

El principal objetivo de la reformación catalítica es incrementar el número de octanos de una corriente de nafta a niveles tales, que hagan que el producto reformado sea conveniente para las gasolinas. Las gasolinas empleadas hoy en día en Europa, deben tener un número de octanos (RON) entre 95 y 98, dado que, altos RON's en las gasolinas permiten que la relación de compresión en los motores de combustión interna sea óptima y por ende, sean económicamente rentables.

Las gasolinas que se usan en la actualidad en todo el mundo, deben tener propiedades especiales para prevenir daños que pudieran generar no sólo al medio ambiente, sino también a los propios motores de combustión interna. Por ejemplo, las olefinas tienden a formar gomas a consecuencia de su polimerización y oxidación, ocasionando daños físicos a las máquinas⁸. Por otro lado, se debe tener un gran cuidado en el control de la

presión de vapor en las gasolinas, para evitar las emisiones de hidrocarburos ligeros volátiles.

Ciertos compuestos como el benceno son clasificados como carcinógeno, y representan un grave problema para la población del mundo entero. Es por ello, que en los últimos años las regulaciones ambientales se han vuelto cada vez más estrictas en cuanto a este tipo de hidrocarburos se refiere (tabla 2)¹⁰.

Tabla2. Estándares para combustibles fijados en la Unión Europea¹⁰ y México

		México 1998 ^a	Antes del 2000	2000	2005
Gasolinas					
<i>Sulfuros</i>	ppm, máx.	0.5 ^b	500	150	50
<i>Aromáticos</i>	%Vol. máx.	30	n.r./40	40/42	35
<i>Olefinas</i>	%Vol. máx.	15	n.r.	18	18
<i>Benceno</i>	%Vol. máx.	2	1/5	1	1
Diesel					
<i>Sulfuros</i>	ppm, máx.	0.5 ^b	500	350	50
<i>Densidad</i>	Kg/m ³ , máx.	n.r.	860	845	845
<i>Cetona</i>	Mín.	45	49	51	51
<i>T₉₅</i>	°C	350	370	360	360

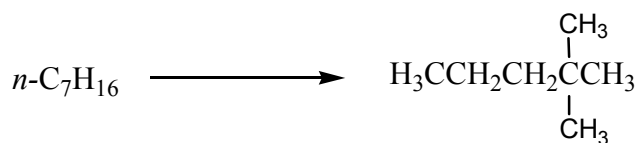
n.r.: no registrado, ^a: estándar en la zona metropolitana del D.F., México (NOM-086-ECOL-1994), ^b: en % peso

4. Principales reacciones en la reformación catalítica

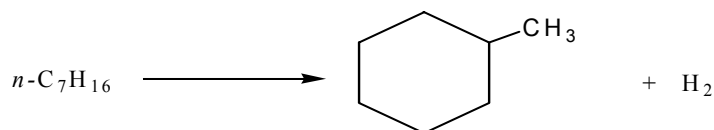
a) Generalidades

Como se mencionó anteriormente, el principal objetivo de la RC, es transformar una corriente de bajo octanaje a otra que tenga un octanaje mayor. Para ello, en el proceso de reformación se llevan a cabo principalmente las siguientes reacciones¹¹:

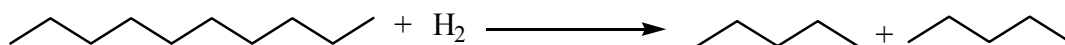
Parafinas: las parafinas lineales (*n*-parafinas) pueden sufrir varios tipos de reacciones, entre ellas se encuentra la isomerización a parafinas ramificadas. Por ejemplo, la isomerización de *n*-heptano:



Las *n*-parafinas también pueden sufrir deshidrociclización para producir cicloparafinas:

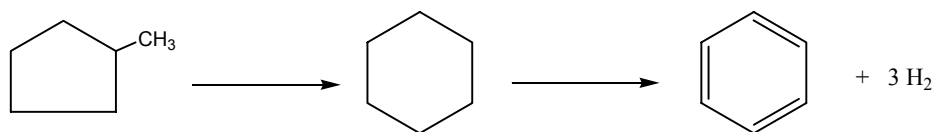


Otra reacción importante de las *n*-parafinas es su desintegración, comúnmente llamada hidrodesintegración.

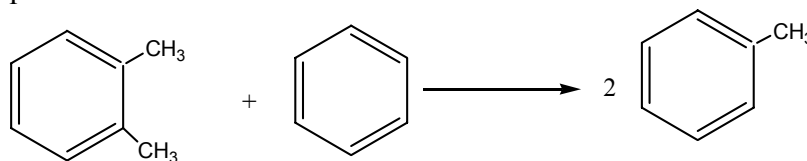


Otros compuestos presentes en las naftas (10-50% peso) son los nafténicos, cuyos compuestos pueden sufrir deshidrogenaciones para dar como resultado compuestos aromáticos como el benceno y tolueno. De la familia de los naftenos los compuestos más comunes son el ciclopentano y el ciclohexano.

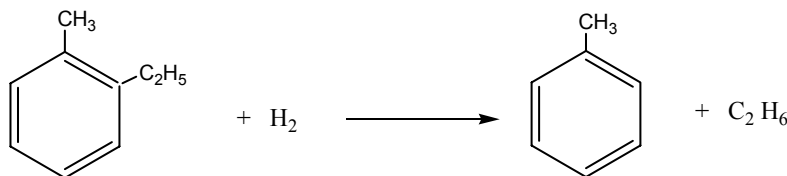
El metilciclopentano (MCP) es un compuesto muy común en las naftas y productos de reacción en la RC, cuyo compuesto se presume que es uno de los principales precursores de coque y por ende de desactivación de los catalizadores utilizados en las unidades de RC^{4,5,12,13}. El MCP, no está exento de la hidroisomerización para la producción de ciclohexano, el cual, subsecuentemente sufrirá la deshidrogenación para la producción de benceno, tal como se ilustra a continuación:



Los compuestos cíclicos insaturados, los cuales pueden estar presentes en la corriente de nafta, o bien pueden ser producidos en el reactor, pueden ser transformadas bajo el siguiente esquema:



Otra reacción que pueden experimentar los compuestos aromáticos es la hidrodesalquilación, representada por la siguiente reacción:



b) Catalizadores empleados industrialmente en la RC

1) Generalidades

La primera aplicación de los metales preciosos como catalizadores se llevó a cabo en la industria del petróleo¹⁴. Por otro lado, se tiene que los primeros procesos de reformación catalítica utilizaban catalizadores de Pt soportados en un soporte ácido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$), a dicho proceso se le denominó “Platforming”. La concentración de Pt variaba entre 0.2 y 0.7%. En este tipo de catalizador se observó que una pequeña cantidad de sulfuros no envenenaba el catalizador, inclusive, una pequeña cantidad ayudaba a estabilizar al catalizador¹⁵.

La aparición de los catalizadores bimetalicos (Pt-Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$) trajo un nuevo cambio en los procesos de RC a finales de los 60’s, ya que este tipo de catalizadores ayuda al control de los depósitos de coque, incrementan la estabilidad térmica y mejoran el rendimiento de compuestos aromáticos¹⁶.

Los catalizadores bimetalicos, utilizan como sitios activos dos elementos metálicos (básicamente metales de transición). Por medio de los catalizadores bimetalicos se logran obtener mejores rendimientos y selectividades en las reacciones de reformación catalítica. El primero en desarrollar este tipo de catalizadores fue la compañía Chevron¹², cuyo catalizador estaba constituido básicamente por Pt y Re. Este tipo de catalizadores fueron mucho más estables que los que contenían solamente Pt, y se les denominó “*Rheniforming*”. A pesar de los cambios en los catalizadores a nivel industrial de la RC, los cuales han evolucionado considerablemente, las modificaciones han sido centradas básicamente en su formulación química a través de su fase metálica, y hasta la fecha el platino es el componente clave en la elaboración de catalizadores para el proceso de reformación.

Las reacciones más importantes que tienen lugar en la RC, se realizan en catalizadores bifuncionales. La obtención del catalizador bifuncional se lleva a cabo cuando la función metálica es adicionada a la función ácida. La característica de este tipo de catalizadores es que presentan mejor desempeño catalítico si los comparamos con los catalizadores que sólo presentan función ácida⁸. El sistema catalítico metal-ácido está conformado generalmente por un óxido poroso con propiedades ácidas que contienen cantidades muy pequeñas de metal soportado. En la literatura se puede encontrar gran variedad de

mecanismos bifuncionales que tratan de interpretar los datos experimentales de las principales reacciones que se llevan a cabo en la RC^{17,18}.

2) Catalizadores de platino

Las principales características atribuidas, cuando se preparan catalizadores bifuncionales monometálicos de Pt/Al₂O₃, son que presentan un desempeño óptimo y bajo costo con respecto a otros materiales. Este tipo de catalizadores tienen bajo contenido de Pt (<0.5 %peso) lo que hace que tengan una distribución uniforme de cristal metálico a través del soporte, una accesibilidad y una dispersión metálica máxima.

El depósito de la parte metálica en el soporte se puede llevar a cabo mediante dos tipos de impregnación a saber, la impregnación con o sin interacción. En el primer caso, el precursor de platino forma un enlace químico o electrostático con la superficie del soporte, mientras que para el segundo caso, el precursor no muestra ninguna afinidad por dicha superficie, permaneciendo localizado en la solución hasta que ésta es evaporada. Se ha demostrado que el primer tipo de impregnación (con interacción) es substancialmente superior que el otro, en términos de dispersión y desempeño catalítico.

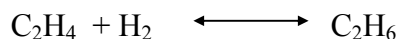
3) Catalizadores bimetálicos de Pt-Sn

A nivel industrial, el sistema catalítico Pt-Sn soportado en alúmina para la RC apareció a finales de los años 60's, dicho sistema fue patentado por una compañía francesa¹ en donde utilizaban este catalizador para llevar a cabo reacciones de deshidrociclización. Los catalizadores de Pt-Sn utilizados industrialmente contienen menos del 0.8% en peso de fase metálica.

5. Reacciones catalizadas por la función metálica.

Tres de las reacciones principales de la RC se desarrollan exclusivamente en la parte metálica del catalizador, estas son: deshidrogenación de ciclohexanos, deshidrogenación de parafinas e hidrogenólisis^{8,11}.

Las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de hidrocarburos pueden ser representadas por la siguiente reacción:



Las reacciones de hidrogenación por lo general son de primer orden con respecto a la presión parcial de hidrógeno y de orden cero o negativo con respecto a la presión parcial de la olefina. El mecanismo de reacción de la figura 7, explica la hidrogenación del

etileno, dicho mecanismo fue propuesto por Turkevich y col.¹⁹ en la década de los 50's. Un tipo especial de deshidrogenación, es la aromatización de los compuestos nafténicos. En la tabla 3 se puede apreciar que las reacciones de aromatización del ciclohexano y alquiciclohexano ocurren de forma rápida alcanzando el equilibrio. Esta aromatización se lleva a cabo en el componente metálico del catalizador.

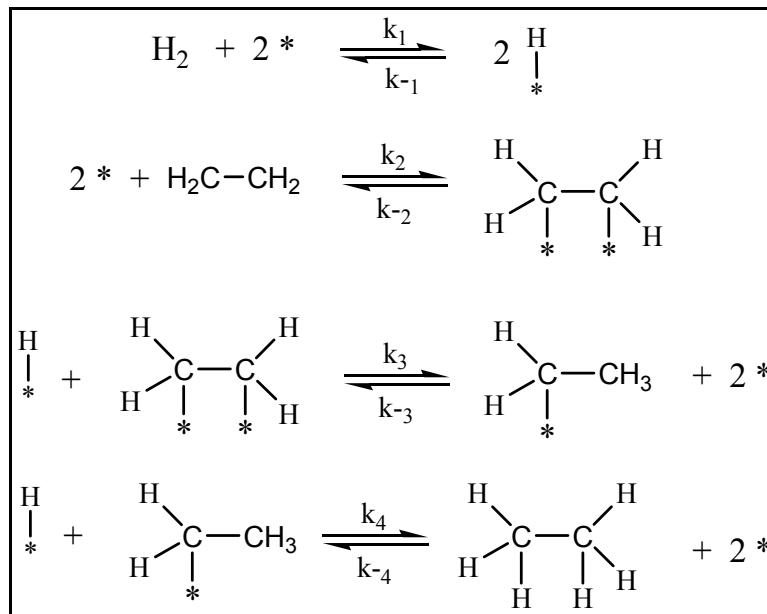


Figura 7. Mecanismo de hidrogenación¹⁹

Tabla3. Datos termodinámicos de reacciones en la reformación catalítica²⁰

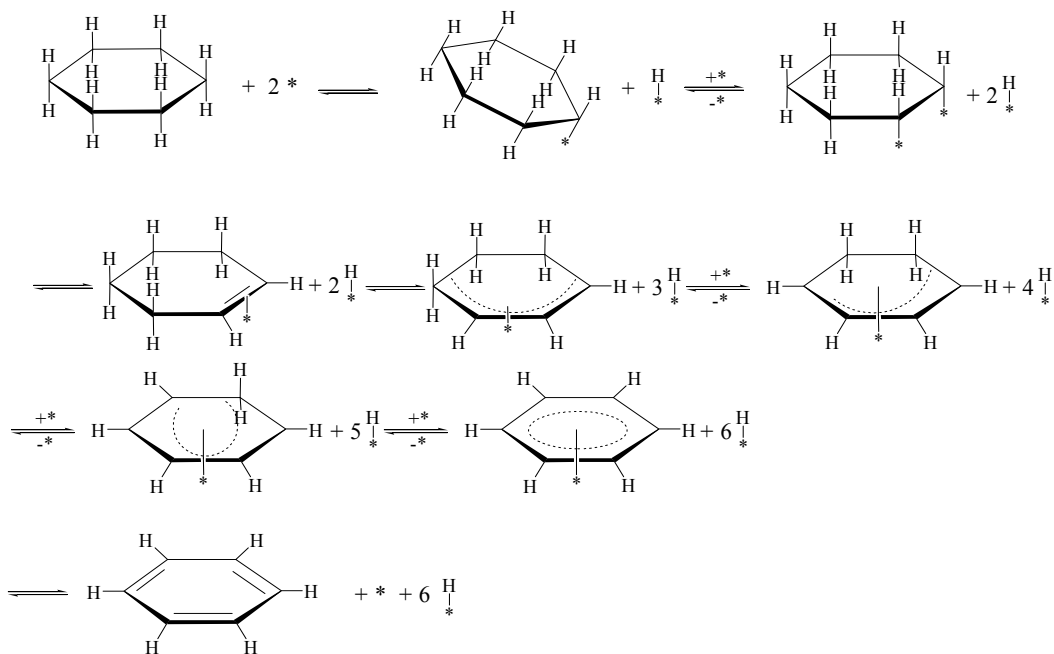
Reacción	K_p^a a 500°C, P=atm	ΔH_r , Kcal/mol HC
Ciclohexano \longleftrightarrow benceno + 3 H ₂	6 X10 ⁵	52.8
Metilciclopentano \longleftrightarrow Ciclohexano	0.086	-3.8
n-hexano \longleftrightarrow benceno + 4 H ₂	0.78 X10 ⁵	63.6
n-hexano \longleftrightarrow 2-metilpentano	1.1	-1.4
n-hexano \longleftrightarrow 1-hexeno + H ₂	0.037	31.0

^a para la reacción (HC)₁ \longleftrightarrow (HC)₂ + nH₂ y la constante de equilibrio definida como:
 $K_p = P_{(HC)2} P_{H_2}^n / P_{(HC)1}$

Germain²¹ propuso un mecanismo de aromatización del ciclohexano. Éste involucra la adsorción del ciclohexano en la superficie del metal y la disociación simultánea o rápida de seis átomos de hidrógeno. De dicha deshidrogenación, se forma una estructura

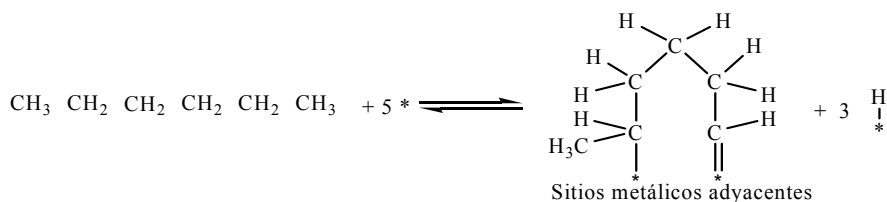
aromática unida a través de una interacción de electrones π con los orbitales d del metal.

Los pasos intermedios de este mecanismo son a saber:

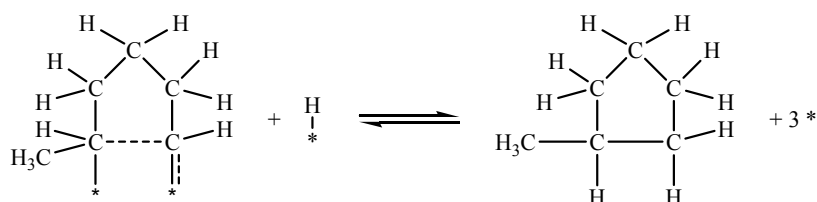


Otro tipo de reacciones que tienen lugar en la superficie metálica del catalizador en el proceso de RC, son las isomerizaciones (a altas temperaturas, 500°C). Cabe destacar, que este mecanismo de isomerización es diferente al mecanismo de isomerización que se presenta en la fase ácida del catalizador. Una parafina puede ser transformada en una olefina y dos átomos de hidrógeno, cuando es posible que se lleve a cabo la adsorción de dos átomos adyacentes de la parafina en la superficie del metal. A su vez, esta olefina puede sufrir hidrogenólisis (rompimiento de enlaces C-C). Por otro lado, si los átomos de la parafina adsorbidos en la superficie del metal es no adyacente, se puede formar un nuevo enlace C-C²². La secuencia de la isomerización en la fase metálica del catalizador se puede ejemplificar mediante la reacción: *n*-hexano \longrightarrow 2-metilpentano, bajo las etapas intermedias siguientes:

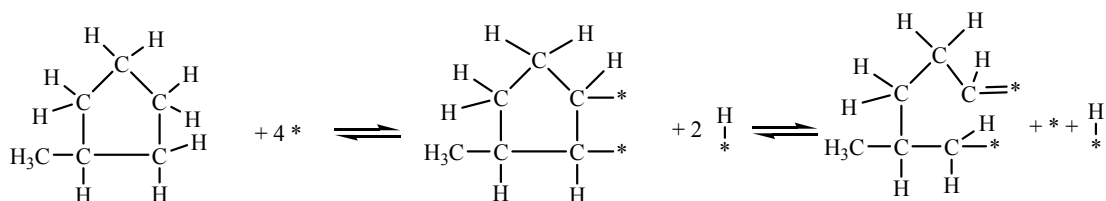
Primero: Dos enlaces C-H no contiguos se rompen, y el hidrocarburo con sus átomos de carbono se adsorbe en la superficie de dos sitios metálicos vecinos, como sigue:



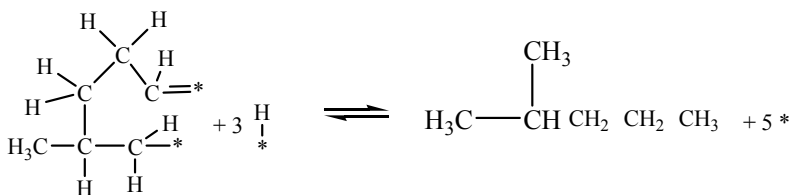
Segundo: Los dos átomos de carbono adsorbidos forman un enlace C-C para dar como resultado un ciclopentano:



Tercero: Aunque es posible que pueda ocurrir la desorción de las especies anilladas (metilciclopentano, para este caso), este mecanismo propone que estas especies se readsorben sobre la superficie metálica e intercambien el átomo de carbono con el que están enlazados, permitiendo que el enlace C-C que se encuentra entre los dos átomos adsorbidos se rompa:



Cuarto: Con el exceso de hidrógeno y la especie adsorbida se puede regenerar el enlace C-C, el cual, finalmente dará la isomerización estructural:



6. Reacciones catalizadas por la función ácida.

Isomerización; este tipo de reacciones se dan básicamente en el soporte ácido siguiendo el mecanismo de reacción del ión carbenio. La isomerización estructural (esquelética) de alcanos es mucho más difícil que la correspondiente isomerización de alquenos, requiriendo para ello, catalizadores fuertemente ácidos¹¹. Al igual que las isomerizaciones, las reacciones de desintegración de una parafina son catalizadas por la función ácida del soporte. A pesar de que las dos reacciones son catalizadas por la función ácida, la reacción de desintegración requiere de una fuerza ácida mucho más fuerte que la

requerida por la reacción de isomerización, por lo que se puede decir, que algunas reacciones requieren de acidez más fuertes que otras²³.

Para la isomerización de alcanos es necesaria una difícil protonación por medio de un grupo altamente ácido. Sin embargo, tan sólo algunas trazas de olefinas son requeridas para la aceleración de isomerización de parafinas²⁴, (figura 8).

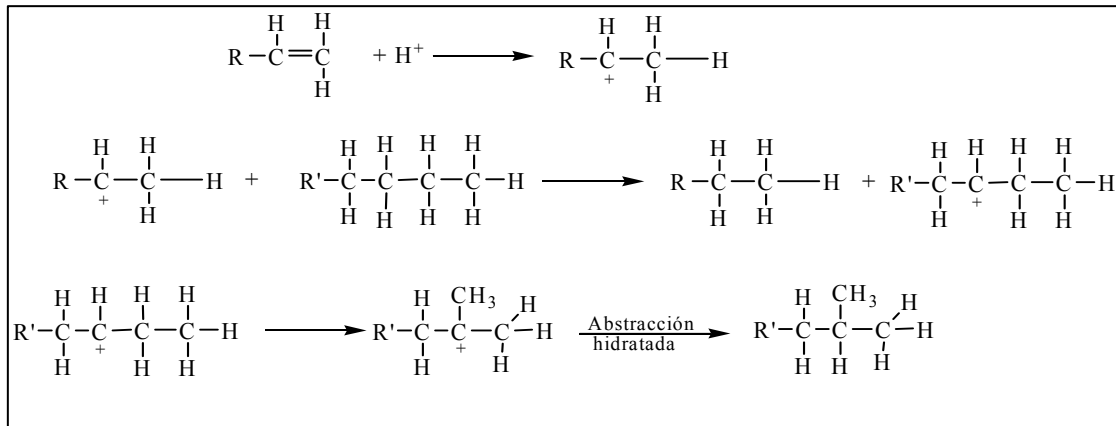
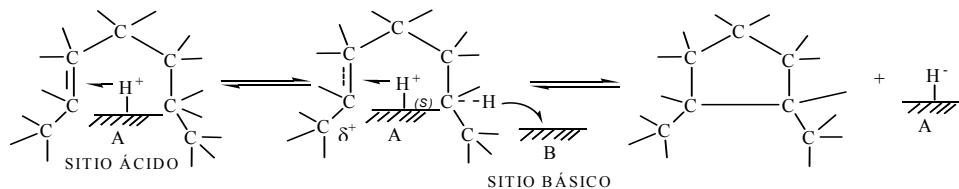
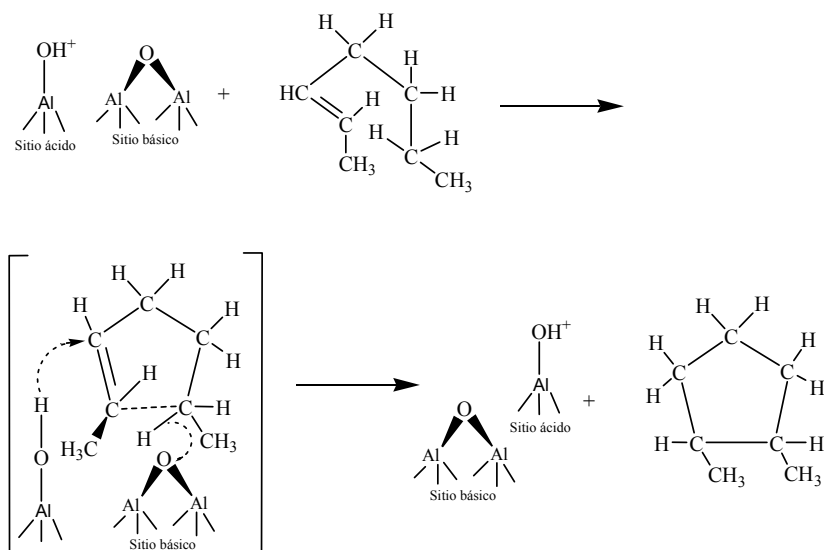


Figura 8. Isomerización de parafinas en sitios ácidos²⁴

La isomerización de olefinas ocurre rápidamente en los sitios ácidos, la isomerización Cis-trans y la isomerización de dobles enlaces se llevan a cabo en catalizadores cuya acidez es débil, mientras que la isomerización estructural requiere de una acidez mucho más fuerte. Aunque, a las condiciones de operación de la RC (a altas temperaturas, 500°C) la isomerización estructural se vuelve rápida y por lo general se encuentra en sus valores de equilibrio. Por otro lado, las olefinas pueden ciclizarse en un centro ácido mediante el siguiente mecanismo de reacción:



Esta misma reacción es posible que se realice en un par de sitios ácido-básico adyacentes, presentes en la superficie catalítica. Dicho mecanismo es consistente con los productos de reacción en la RC donde se tiene una ausencia de ciclopenteno, el cual, es mostrado a continuación:



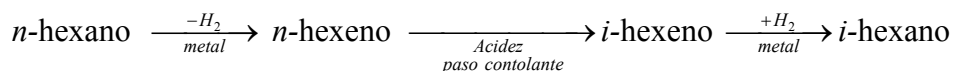
Otras reacciones importantes desarrolladas en la superficie ácida es la apertura de los anillos de las moléculas, por ejemplo: la apertura del anillo del metilciclopentano ocurre directamente mediante una protonación de la estructura del anillo con la formación de un ión carbenio, este mecanismo es exactamente inverso al propuesto para la ciclización de una olefina (presentado anteriormente).

Las reacciones de desintegración, son aquellas mediante el cual, una parafina de cadena larga es rota para dar otras parafinas de cadena corta, con un índice de octanaje mayor. Las características de este tipo de reacciones son: I) todas las especies rotas son saturadas, II) este proceso involucra un catalizador bifuncional ya que intervienen los sitios metálicos para la producción de olefinas mediante una deshidrogenación de parafinas y III) Se tiene una alta desactivación del catalizador.

7. Reacciones en un catalizador bifuncional de RC

a) Mecanismos clásicos para las reacciones bifuncionales

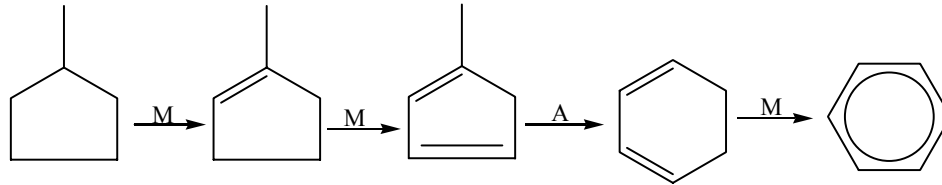
Se dice que un catalizador es bifuncional cuando se utilizan tanto sus sitios metálicos como sus sitios ácidos para poder llevar a cabo reacciones químicas. Una reacción típica que involucra este tipo de catalizadores es la isomerización de *n*-hexano,



La idea original del esquema de reacción para la reformación catalítica fue propuesta por Mills y col.¹⁷ a principios de los años 50's, en donde sugirieron que los dos tipos de sitios

activos interactúan a través de olefinas, las cuales son intermediarios clave en la red de reacciones del proceso de reformación (figura 9).

Otras importantes reacciones bifuncionales son la de deshidroisomerización de alquilociclopentanos, tal es el caso del metilciclopentano:



La reacción más importante en la reformación de naftas es la deshidrociclización de parafinas para producir aromáticos²⁵. Dicho proceso está representado en la figura 9 para la deshidrociclización de *n*-hexano.

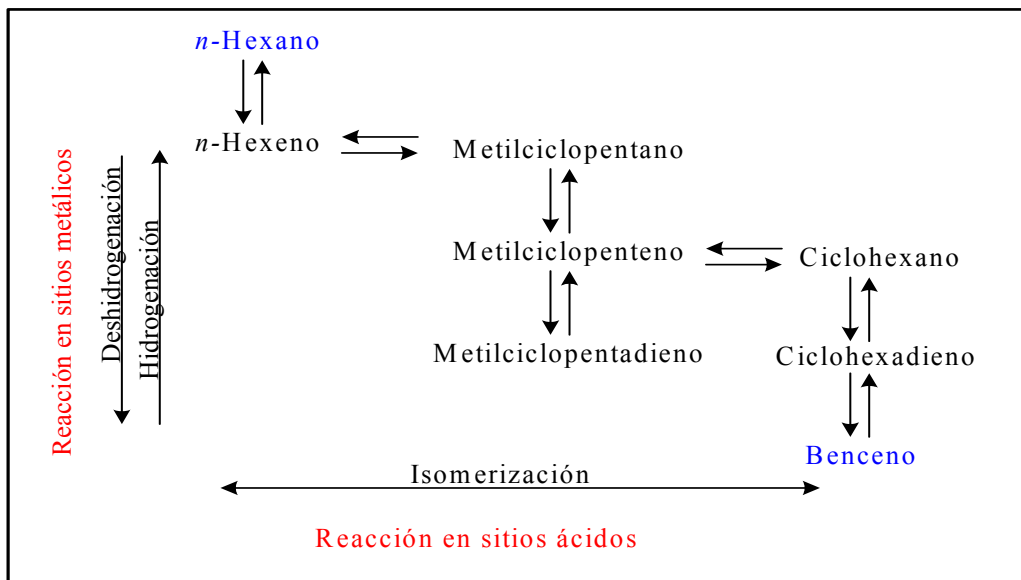


Figura 9. Red de reacciones en la deshidrociclización de *n*-hexano a través del mecanismo bifuncional propuesto por Weisz²⁵.

Weisz²⁵ demostró la acción independiente de los sitios metálicos y de los sitios ácidos mediante la reacción de isomerización de *n*-heptano, los resultados son resumidos en la figura 10, donde podemos apreciar que la conversión de *n*-heptano fue despreciable cuando el Pt fue soportado en carbón o en SiO₂. En contraste, cuando se desarrolló el experimento con una mezcla mecánica de SiO₂-Al₂O₃, la conversión fue bastante apreciable.

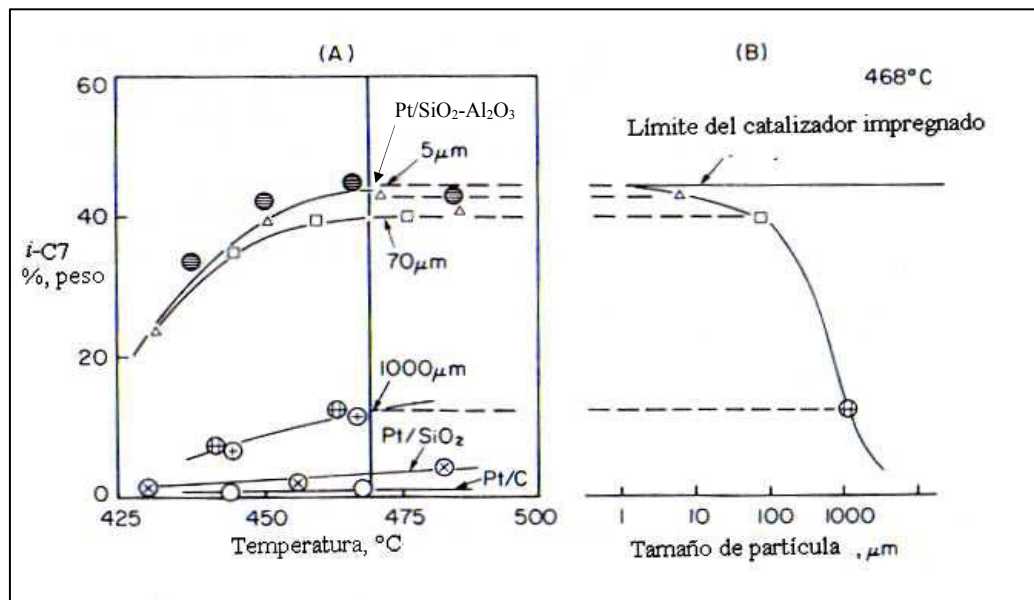


Figura 10. Isomerización de *n*-heptano en catalizadores de Pt sobre SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃²⁵

En la figura 11 podemos observar la ruta de transporte de los reactivos propuesta por Weisz cuando se utilizó la mezcla de dos tipos separados de partículas catalíticas.

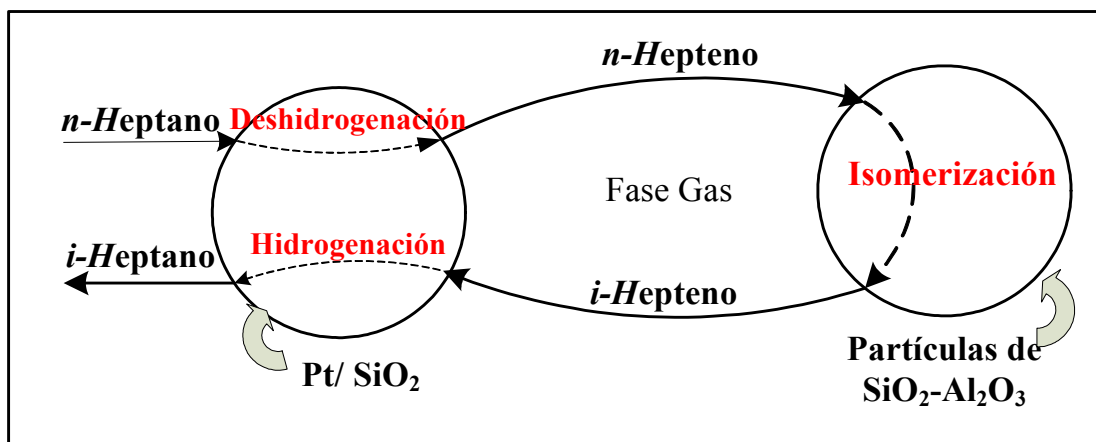


Figura 11. Ruta del transporte de los reactivos en la isomerización de *n*-heptano²⁵.

Sinfelt y col.²⁶, estudiaron el efecto que tiene el contenido de platino en alúmina en la reformación de *n*-heptano y metilciclopentano (MCP). Demostraron que los hidrocarburos saturados no reaccionan sobre el soporte ácido (en este caso alúmina impregnada con Pt, tabla 4) y que la parte metálica es necesaria para la producción de intermediarios insaturados. De igual manera observaron que la velocidad de reacción no fue afectada de

manera considerable ya que la etapa controlante del proceso es precisamente la reacción que se verifica en la función ácida.

Tabla 4. Efecto del contenido de Pt en la RC de *n*-heptano y metilciclopentano en catalizadores de Pt/Al₂O₃²⁶

Tasa de Reacción ^a	Contenido de Pt (% en peso)			
	0	0.10	0.30	0.60
Isomerización de <i>n</i> C ₇				
471 °C	0	0.035	0.035	0.038
527 °C	0	0.120	0.130	0.120
Deshidrociclización de <i>n</i> C ₇				
471 °C	0	0.0022	0.0027	0.0045
527 °C	0	0.0200	0.0250	0.0350
Deshidroisomerización de MCP				
471 °C	0	-	0.019	0.021
527 °C	0	-	0.039	0.043

^a en Moles gr/h.gr Cat. A 21 atm y H₂/HC=5

b) Mecanismos no-clásicos para las reacciones bifuncionales

Los pioneros en este tipo de mecanismos fueron Coonradt y Garwook²⁷ cuando estudiaron la hidroisomerización de parafinas para dar olefinas usando como catalizador Pt/SiO₂-Al₂O₃. La reacción la llevaron a cabo en un rango de temperaturas de 320-400°C y 68 atm. Estos autores reportaron que las olefinas son compuestos intermediarios en la reacción de desintegración ya que la distribución de productos fue similar usando parafinas o las correspondientes olefinas en la alimentación. Más tarde, Chu y col.²⁸ estudiando la isomerización estructural del *n*-hexano a 250°C, encontraron que el catalizador de Pt/ zeolita H-β es más activo y selectivo (99%) que la zeolita H-β pura probada a las mismas condiciones.

La diferencia entre los catalizadores con una acidez media y con una acidez fuerte, o bien, la diferencia entre los mecanismos de reacciones bifuncionales clásicos y no clásicos se resumen en la figura 12. En la parte superior de esta figura podemos apreciar el mecanismo clásico desarrollado a altas temperaturas, donde la producción de olefinas se da en la parte metálica, mismas que se transportan a la fase gas para reaccionar con los sitios de acidez media.

Los mecanismos no clásicos ocurren a bajas temperaturas pero en catalizadores altamente ácidos, se sabe que la producción de olefinas a bajas temperaturas en la parte metálica es no factible, pero se puede aceptar que el objetivo del metal es la disociación del hidrógeno (figura 13) el cual incrementa la acidez del soporte.

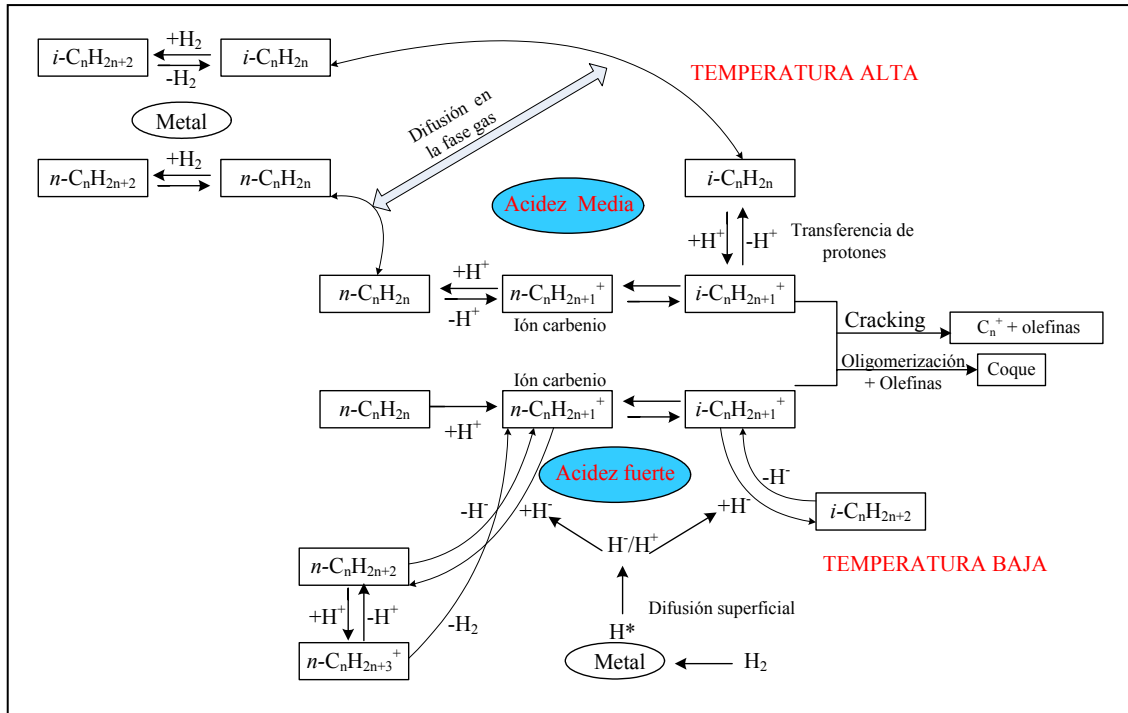


Figura12. Representación esquemática de mecanismos de isomerización bifuncional en catalizadores con acidez media y fuerte a temperaturas altas y bajas respectivamente²⁹.

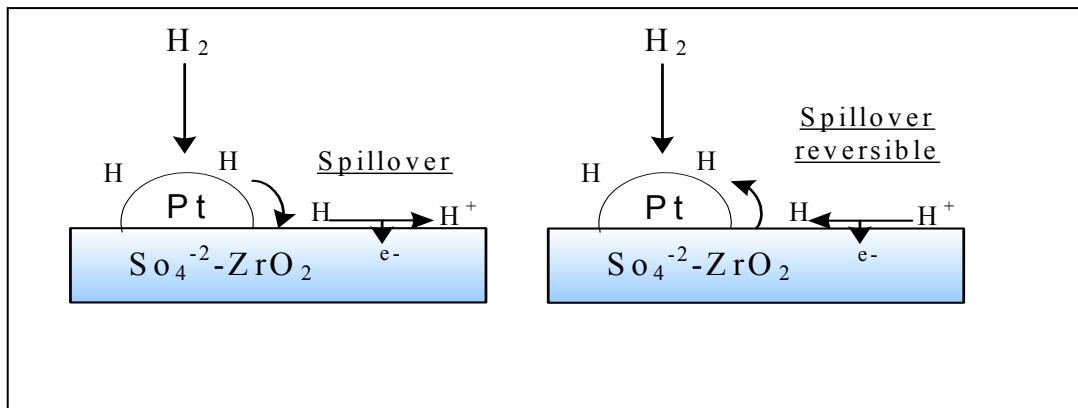


Figura 13. Ilustración de la formación y eliminación de sitios protónicos (disociación de hidrógeno en el metal)³⁰.

B. ALÚMINA

1. Generalidades

La alúmina tiene muchas e importantes aplicaciones a nivel industrial, es usada como soporte en los catalizadores utilizados en algunos procesos de refinación (hidrotratamiento, reformación) y como un co-catalizador para las reacciones químicas que involucran funciones ácidas (isomerizaciones). La importancia de la alúmina como soporte radica, en que su precio es bajo en comparación con otros soportes, es estructuralmente estable y puede ser preparada con una amplia variedad de tamaño de poro y distribución de poros. El área específica de la alúmina comercial varía entre 100 y 600 m²/g, existiendo en diferentes fases cristalinas, pero las más ampliamente utilizadas como soportes catalíticos son la γ -alúmina y η -alúmina. Ambas alúminas poseen estructura espinela (figura 14), la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado: cada celda unitaria se construye con el empaque de 32 átomos de oxígeno y de 21 1/3 iones aluminio distribuidos en 24 posiciones catiónicas.

La γ -alúmina representa una estructura cristalina más estructurada comparada con la η -alúmina, en la cual es común encontrar fallas en su arreglo. En la práctica, suelen encontrarse en forma de mezclas, dado que dependiendo de la ruta de síntesis y del o los precursores utilizados, pueden estar presentes en varias formas. La γ -alúmina en la actualidad es de gran interés ya que posee alta área y es relativamente estable en el rango de temperatura donde se llevan a cabo muchas reacciones catalíticas. En cambio, la η -alúmina en el pasado fue de gran interés debido a que este material es más ácido que la γ -alúmina, así que se volvía un soporte muy útil en la reformación catalítica, pero en la actualidad sin embargo, la acidez requerida en el proceso de reformación es proporcionada por la adición de cloro y agua sobre un catalizador soportado en γ -alúmina.

2. Métodos de Preparación

Generalmente la alúmina es preparada por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio perfectamente cristalizados o por vía de la precipitación de geles coloidales. Este último proceso de síntesis proporciona alúminas con áreas superficiales y porosidades controladas, dependiendo de los métodos de síntesis³¹.

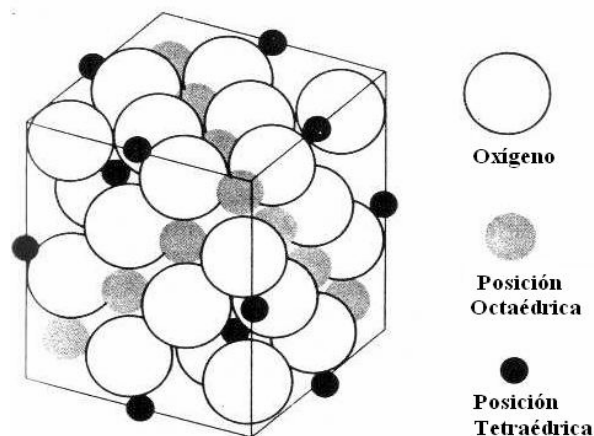


Figura 14. Arreglo de la Estructural de Espinela

El control de la forma cristalina final es dependiente tanto del tiempo y temperatura como del ambiente al que fue sujeto el hidróxido, es por ello, que su control se vuelve difícil especialmente para producirlo a gran escala³¹. Los métodos de preparación de estos precursores son variados, pero se pueden englobar de manera general como precipitaciones alcalinas de soluciones acuosas de aluminio.

Se ha reportado que para la alúmina es posible controlar sus propiedades texturales dependiendo del método de preparación^{32,33} y otras variables experimentales (como la temperatura de calcinación).

Respecto al método de precipitación, el factor primordial a controlar es el pH del promotor. De acuerdo a resultados reportados para alúmina³⁴, la naturaleza cristalina del promotor (precipitado) es uno de los factores que controla las características texturales finales después de la calcinación: tanto el área superficial como el tamaño de poro dependen directamente de la especie formada como precipitado.

En el método sol-gel existe un mayor número de variables a controlar, dichas variables son en principio: las relaciones molares de agua/alcóxido, ácido/alcóxido, solvente/alcóxido, la temperatura de síntesis, y las condiciones de secado y calcinación³⁵⁻³⁷. El empleo del método de preparación sol-gel nos proporciona algunas ventajas sobre otros métodos, tal es el caso de la alta pureza y homogeneidad que se pueden conseguir, mejor control de las micro-estructuras de las partículas metálicas, altas áreas

específicas BET, mejor estabilidad térmica y mecánica de los metales soportados y proporciona una buena distribución de tamaño de poro^{38,39}.

Independientemente del método de síntesis que se siga, el paso final para obtener alúmina para utilizarla como soporte, es la etapa de calcinación y por lo general se realiza por encima de 600°C durante 4-6 horas. El esquema de la figura 15, representa la formación de los diferentes hidratos de Al₂O₃ durante la etapa de calcinación

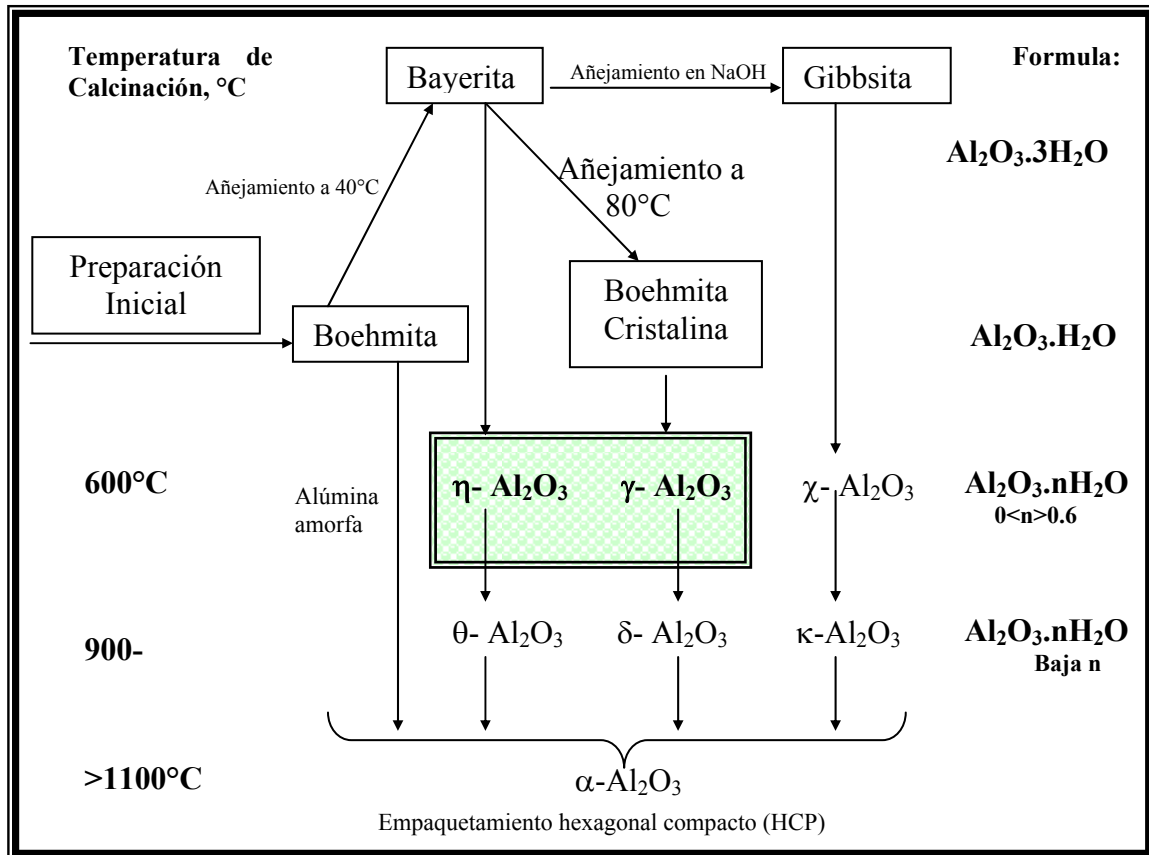


Figura 15. Representación esquemática de formación de alúminas hidratadas¹⁰.

Es posible encontrar en la naturaleza algunos de estos precursores, pero dado el interés en el diseño de materiales con características controladas siempre se preferirá el uso de métodos sintéticos. Una vez que son deshidratados los precipitados de hidróxidos de aluminio, se obtiene una extensa variedad de formas cristalinas de la alúmina, en relación directa con la cristalinidad del precursor y de la vía de deshidratación, pero los materiales de interés para el proceso de reformación catalítica son las alúminas de transición γ y η.

3. Propiedades Catalíticas

Algunas de las propiedades más importantes de los soportes utilizados en la reformación catalítica es sin duda el área específica, porosidad y acidez. Las alúminas completamente hidratadas pueden tener alguna acidez superficial tipo Brønsted dado que contiene en su superficie grupos OH^- , la superficie de las alúminas θ y δ presentan acidez tipo Lewis y probablemente no presenten acidez del tipo Brønsted. En cambio, en la η -alúmina y γ -alúmina se encuentran ambos tipos de acidez dependiendo del grado de deshidratación.

En general los óxidos de aluminio hidratados y como consecuencia los no hidratados no son fuertemente ácidos, se infiere de la experiencia que ellos son más de naturaleza anfótera debido a que en los hidróxidos de aluminio todos los iones Al^{3+} son octaédricos y los grupos OH^- atribuidos a los iones Al^{3+} tetraédricos pueden ser más fuertemente ácidos.

C. ÓXIDOS MIXTOS

1. Generalidades

Tanabe y col.⁴⁰ definieron a un óxido mixto como una estructura larga conformada por enlaces $\text{M—O—M}'$, donde M y M' representan átomos metálicos diferentes. En un óxido mixto el grado del enlace $\text{M—O—M}'$ depende de qué tan mezclados estén los dos diferentes metales. De hecho, la acidez de los soportes es uno de los factores más importantes que determinan la actividad catalítica de los materiales, la cual depende del grado de combinación de los componentes metálicos a través del oxígeno; a esta propiedad se le denomina homogeneidad del óxido mixto. Los óxidos mixtos son catalíticamente interesantes porque, por lo general muestran mayor acidez que sus correspondientes óxidos por separado, además se puede modular sus propiedades y/o generar nuevos sitios activos^{40,41}. La técnica de la preparación convencional de óxidos mixtos no siempre produce materiales homogéneos con altas áreas específicas, tal es el caso del método de coprecipitación, donde no se favorece a la homogeneidad estructural del óxido mixto porque los hidróxidos de los diferentes cationes metálicos generalmente no precipitan al mismo pH^{36,42}.

2. Óxido mixto de alúmina-titania

Los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 en la actualidad son de gran interés en muchas aplicaciones, principalmente en la elaboración de catalizadores heterogéneos. El sistema

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es utilizado como soporte dadas sus propiedades texturales y su gran estabilidad térmica³⁴. Estos materiales son sintetizados por diferentes métodos, principalmente por coprecipitación⁴³⁻⁴⁵ y sol-gel³⁶.

Mediante el método sol-gel, se logra obtener polvos homogéneos microcristalinos o amorfos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en donde se pueden aprovechar las propiedades superficiales de ambos materiales para lograr tener un sistema catalítico de gran importancia, sobre todo para las reacciones químicas en donde se requiera de sitios activos ácidos. La acidez del óxido mixto de alúmina-titania, está relacionada directamente a la concentración y la manera en que es incorporado el óxido de titanio en la red cristalina de la alúmina⁴⁴.

3. Óxido mixto de alúmina-circonia

El ZrO_2 es un óxido químicamente más estable que la Al_2O_3 y SiO_2 ⁴⁶, existiendo a temperatura ambiente como un cristal de estructura tetragonal (figura 16) y cerca de los 1200°C su arreglo cristalino cambia a una fase monoclinica. En comparación con la alúmina, el óxido mixto de alúmina-circonia ha sido poco estudiado. En los últimos años este sistema catalítico ha sido utilizado como soporte en la elaboración de catalizadores heterogéneos aprovechando las propiedades superficiales y catalíticas particulares generadas al mezclar químicamente los óxidos de los precursores⁴⁷. Wrzyszczyk y col.⁴⁸, estudiaron los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sintetizados por el método sol-gel y probados en la reacción de isomerización de 1-hexeno utilizando Rh como fase metálica, encontrando un catalizador muy activo (rendimientos hasta del 90%), además, las propiedades texturales de su sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (área específica BET: 267, tamaño de poro promedio : 2 nm) concordaron muy bien por las reportadas por Klein y col.⁴⁹. En el 2001 Souza y col.⁵⁰ reportaron que en el sistema $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ existe una interacción fuerte entre Pt-Zrⁿ y una estabilidad térmica importante, lo cual hace que este sistema sea resistente a la desactivación por formación de partículas de carbón (coque), comparado con el catalizador soportado en alúmina pura.

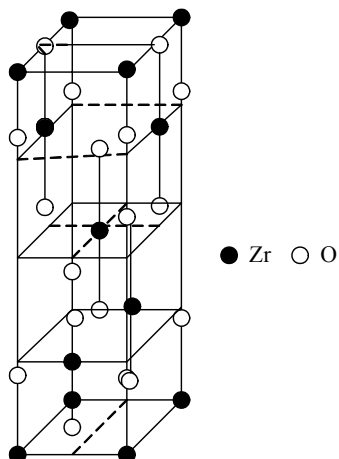


Figura 16. Estructura cristalina del ZrO_2 .

4. Óxido mixto de alúmina-lantana

Es bien sabido que debido a las reacciones y a las condiciones de operación de la RC, tiene lugar una gran desactivación de los catalizadores empleados. Algunos autores⁵¹⁻⁵³ proponen la introducción de un óxido metálico básico como el La_2O_3 para la solución de este problema.

Huang y col.⁵¹, reportaron que las propiedades texturales del óxido mixto de $Al_2O_3-La_2O_3$ están relacionadas con la cantidad del óxido de lantano adicionado en la red de la γ -alúmina. Encontraron, que los cambios sufridos en el modo vibracional de los enlaces $Al-O-Al$ aumentan a bajas frecuencias al adicionar lantano. Lo anterior fue atribuido a la interacción del óxido mixto ($Al-O-La$). Las áreas específicas de los óxidos mixtos de alúmina-lantana determinadas por estos autores van desde $49\text{ m}^2/\text{g}$ para el soporte cuyo contenido de La_2O_3 fue de 70% y $150\text{ m}^2/\text{g}$ cuando el contenido de La_2O_3 fue de 5%⁵¹. También observaron que a bajas cargas de La_2O_3 este sistema tiende a asemejarse a la alúmina, mientras que a concentraciones grandes de lantano su similitud es mayor al seno de la lantana.

Chen y col.⁵³, reportaron que el Pt soportado en el óxido mixto de $Al_2O_3-La_2O_3$ es un catalizador más estable y a su vez más activo que el soportado en sólo alúmina en la reformación de metano. El sistema $Al_2O_3-La_2O_3$ es un óxido mixto amorfo térmicamente estable a las condiciones de reacción de la RC, el cual, ayuda a la estabilización del catalizador y previene la sinterización del Pt y la formación de carbón en la superficie catalítica⁵³.

D. MÉTODO SOL-GEL.

1. Generalidades

El método sol-gel es relativamente nuevo comparado con otros métodos de síntesis, teniendo su primera aplicación a mediados del siglo pasado⁵⁴. La técnica sol-gel, consiste en la obtención de sólidos extendidos ó moleculares, por medio de una solución coloidal. Entendiendo como *sólidos moleculares* a la unión de pequeños grupos de átomos o moléculas con enlaces interatómicos fuertes, pero con enlaces intermoleculares débiles (fuerzas de Van Der Waals). Los sólidos extendidos son aquellos que presentan enlaces iónicos o covalentes fuertes.

Las principales aplicaciones de este método son: en la preparación de materiales especiales, como componentes activos en la producción de cerámicas, la obtención de cuarzo con propiedades específicas a bajas temperaturas y sobre todo en los últimos años ha tenido un auge importante en la catálisis heterogénea (figura 17). El método sol-gel consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que inicia de una solución homogénea llamada sol, dicha solución está compuesta principalmente por el alcóxido (precursor), agua, solvente y el catalizador de hidrólisis. En el sol, se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en el tiempo hasta que se llega a obtener el gel. Se conoce como gel, al sistema polimérico formado cuyo sistema tiene la apariencia de una gelatina opaca. Una de las ventajas de este sistema es que al momento de que el gel es secado se forma un polvo que conserva las características del sol⁵⁵. Las principales ventajas desde el punto de vista catalítico del empleo de este método de síntesis son : alta pureza y homogeneidad de los materiales, mejor control de las micro estructuras de las partículas metálicas, altas áreas BET, proveen mejor estabilidad térmica de los metales soportados y una buena distribución del tamaño de poros⁵⁶.

En el proceso de reformación catalítica es de gran importancia contar con soportes que tengan altas áreas específicas, ya que ayuda a mejorar la dispersión del metal y ayuda en la conservación de la acidez del catalizador⁵⁷.

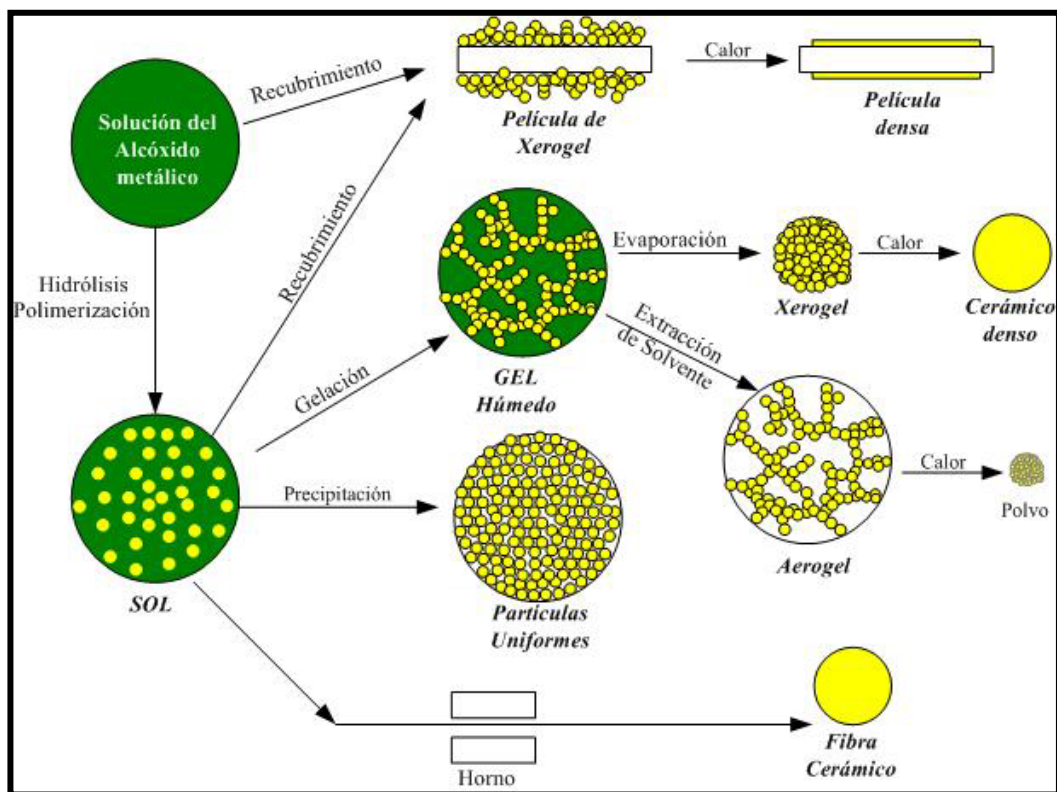
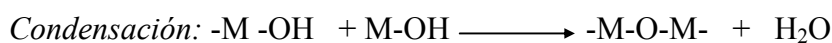
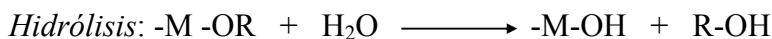


Figura 17. Proceso de sol-gel y sus principales productos.

2. Química del método sol-gel.

La química del proceso sol-gel está basada principalmente en las reacciones de hidrólisis y condensación de uno o más alcóxidos metálicos, reacciones que pueden ser representadas de manera general de la forma siguiente⁵⁸⁻⁶²:

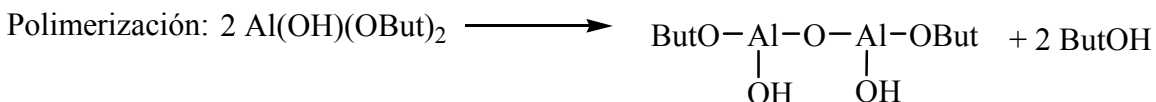
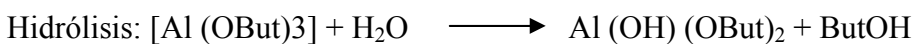


Estas reacciones se llevan a cabo casi instantáneamente, es por ello que el proceso es muy sensible a variables como la temperatura, el tipo y concentración del precursor, la concentración de agua y el contenido de ácido⁵⁹⁻⁶².

El proceso sol-gel está dividido principalmente por tres etapas importantes a saber:

I) Preparación del sol, en esta etapa los precursores (alcóxidos, por ejemplo: Tri-secbutóxido de aluminio, Al [(OBut)₃]) se hidrolizan para formar el sol. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando se mezclan el o los alcóxidos y el agua usando como

disolvente el alcohol correspondiente. En la reacción de polimerización los grupos intermediarios alcoxi (-Al -OBut) y los grupos hidroxilo (-Al-OH) reaccionan para formar Al-O-Al. Para el caso de alúmina las reacciones que se presentan son las siguientes:



II) Preparación del gel, las reacciones de condensación tienen una gran influencia en la gelificación, ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar, por un lado, a la precipitación y por otro, a la formación del gel. Los subproductos obtenidos quedan ocluidos dentro del gel en el punto de gelificación, es por ello, que es necesario darle al material el tratamiento térmico adecuado.

III) Posgelación, esta etapa comprende toda la parte fenomenológica del secado y la calcinación del gel, es decir, la evaporación de agua y disolvente, la desaparición de residuos orgánicos, deshidroxilación y los cambios sufridos en su estructura. Cuando se lleva a cabo el secado del gel, existe una gran contracción de su red, que se transforma posteriormente en un sólido poroso llamado frecuentemente xerogel (figura 17).

E. DESACTIVACIÓN CATALÍTICA

1. Generalidades

Los tres aspectos más importantes en el uso de catalizadores heterogéneos son la actividad, la selectividad y por supuesto, la desactivación. Estos tres aspectos definen el desempeño catalítico y la viabilidad de cierto catalizador a ser utilizado en un proceso. En la industria de la refinación y en la industria petroquímica, la desactivación de catalizadores a través de depósitos de partículas carbonaceas (coque) sobre el catalizador es un problema económico muy importante. A pesar, de que en la práctica las plantas disminuyen estos costos mediante la regeneración de catalizadores, cada año las industrias tienen un gastan económico importante por la sustitución de nuevos catalizadores⁶⁴.

Las causas más importantes en la disminución de la actividad catalítica en los procesos de RC son los depósitos de coque en las superficies de los catalizadores y la temperatura. En éste último la causa de desactivación es debido a pérdida de área activa por sinterizado⁶⁴.

Los mecanismos de desactivación de catalizadores son muchos, sin embargo, podemos hacer una clasificación general y dividirla sólo en tres grandes grupos tales como: (i) envenenamiento, en donde la causa de desactivación es un fenómeno químico; (ii) ensuciamiento, causado por un efecto mecánico y (iii) sinterización o degradación térmica. El envenenamiento, es definido como una desactivación que se lleva a cabo por medio de una fuerte adsorción ó quimisorción de un reactivo, producto o impureza en un sitio activo disponible del catalizador. El envenenamiento está asociado, por ejemplo, a la contaminación por compuestos azufrados de las corrientes de alimentación de las fracciones del petróleo. Aunque existen múltiples maneras en que un veneno puede atacar o desactivar a un catalizador, en la figura 18 se ilustra el modelo bidimensional donde el azufre envenena a la superficie metálica donde se lleva a cabo la hidrogenación del etileno⁶⁴.

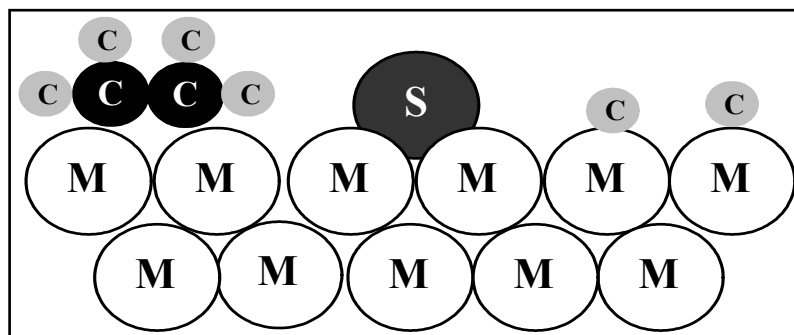


Figura 18. Modelo conceptual bidimensional de envenenamiento por un átomo de azufre durante la hidrogenación del etileno⁶⁴.

La degradación térmica del catalizador, es otra forma en la que un catalizador pierde actividad debido a un proceso físico de sinterizado, una transformación química, evaporaciones, etc. Entendamos al proceso de sinterizado como la pérdida de superficie activa del catalizador debido al crecimiento cristalino tanto del soporte como de la fase activa. Se puede apreciar en la figura 19 el modelo de sinterización catalítica propuesto por Moulijin y col⁶⁵, en donde se inicia con pequeñas partículas metálicas soportadas, que darán origen por medio de la difusión superficial de los átomos a aglomerados. Estas partículas pueden crecer mediante diferentes mecanismos, moverse y unirse. Una vez unidos estos átomos se puede dar una migración de las partículas de un lugar a otro.

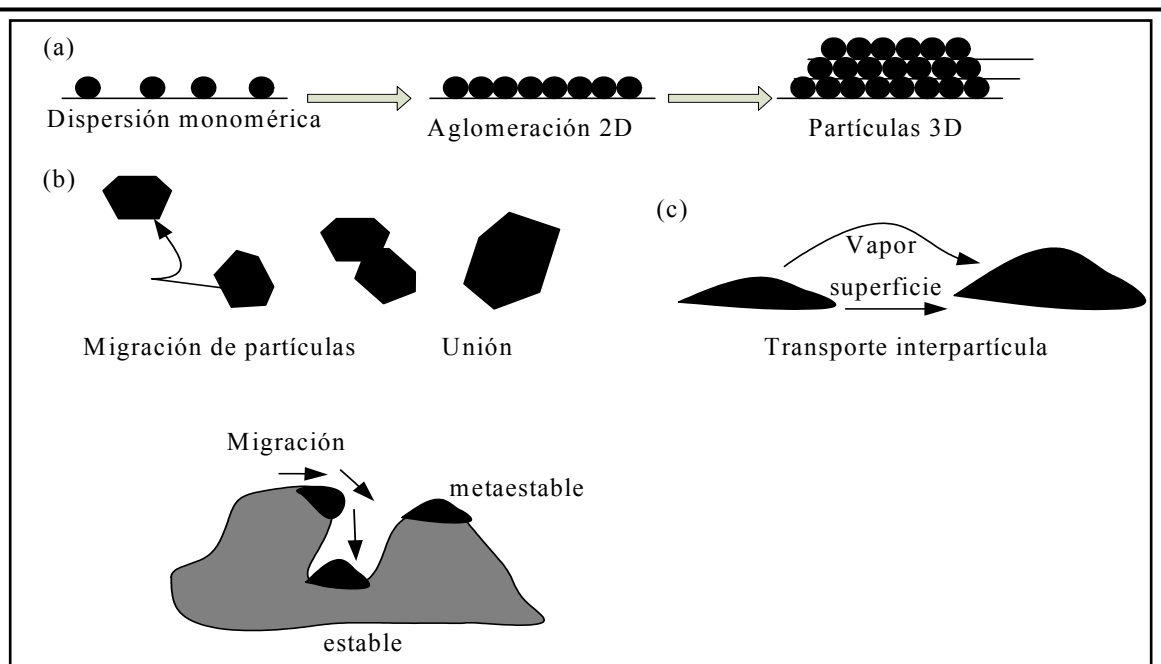


Figura 19. Esquema de formación y crecimiento de partículas en varias etapas en la sinterización⁶⁵.

2. Desactivación por ensuciamiento

a) Generalidades

El ensuciamiento es el proceso mediante el cual un catalizador pierde actividad, dicho proceso puede ser de naturaleza tanto química como física, se puede decir que en forma general existen muchos materiales que pueden ser responsables de la desactivación por el fenómeno de ensuciamiento, pero en los procesos donde se trabaja con hidrocarburos, es decir en la refinerías, el principal responsable de este tipo de desactivación catalítica son los depósitos de coque en la superficie del catalizador. Es importante mencionar que el coque está relacionado intrínsecamente con una o más reacciones químicas y no como parte de impurezas de las corrientes de alimentación a los procesos, por ende, este fenómeno no puede ser reducido por la purificación de dichas corrientes pero sí con la elección de las condiciones de operación y el reactor apropiado, además en algunos casos también se logra disminuir la desactivación con la modificación en el diseño del catalizador⁶⁶.

De manera general, el coque puede ser originado mediante un ensuciamiento paralelo, en donde además de la reacción principal existe la reacción lateral (formación de coque).

Otra forma del origen de coque es mediante el ensuciamiento en serie, entendido éste, como la reacción que sufre el producto de la reacción principal: $A \longrightarrow R \longrightarrow \text{coque}$. En los catalizadores bifuncionales utilizados en la reformación catalítica de naftas, estos depósitos de coque se han localizado tanto en los sitios metálicos como en los sitios ácidos (soporte), mediante diferentes técnicas de caracterización que entre las más utilizadas está la oxidación a temperatura programada (TPO). Mediante TPO se puede identificar dos tipos diferentes de coque con distinto comportamiento de combustión: uno a bajas temperaturas (200-400 °C) y otro a altas temperaturas (400-550 °C), los cuales son atribuidos al coque depositado en los sitios metálicos y ácidos respectivamente⁶⁷ (figura 20).

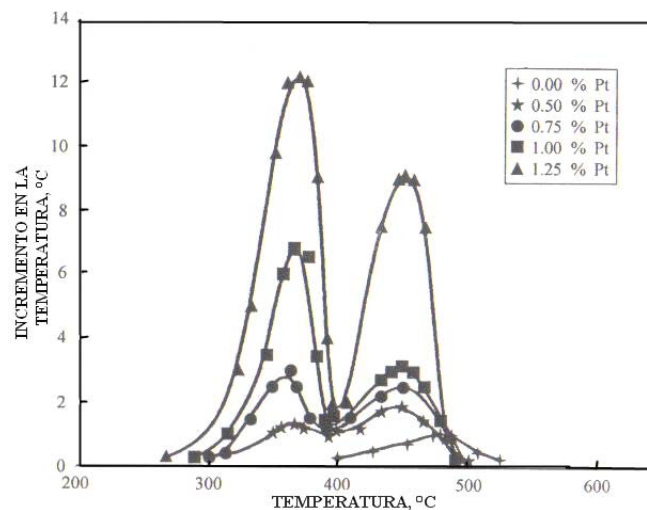


Figura 20. Perfiles de TPO en catalizadores de RC⁶⁵.

Por otro lado, los depósitos de coque formados pueden ser divididos en tres grandes grupos a saber: (1) carbón residual, (2) carbón reversible formado instantáneamente durante la operación y (3) carbón irreversible adsorbido y acumulado durante la reacción en forma de grafito⁶⁸. Afortunadamente, la desactivación por depósitos de coque en el proceso de reformación catalítica es por lo general de naturaleza reversible y los catalizadores desactivados pueden ser regenerados empleando condiciones controladas en los hornos de incineración de coque.

b) Efecto del catalizador en la coquificación

Sin duda alguna, el contenido de Pt afecta considerablemente tanto la cantidad como la naturaleza del coque depositado en la superficie catalítica, observándose un incremento en

la desactivación con el aumento de la carga metálica^{69,70}. Lo anterior es debido a que la fase metálica del catalizador es la principal responsable de la formación de precursores de coque, especialmente en la producción de metilciclopentano^{5,6, 71}. Se ha reportado que la adición de un segundo metal (Sn, Re, Ir, In, Ge) en los catalizadores de RC hace que el Pt se vuelva más estable catalíticamente e incremente su selectividad para la formación de compuestos aromáticos y su índice de octanaje. Beltramini y Trimm⁷² encontraron que la desactivación en catalizadores bimetalicos de Pt-*x* (*x*=Sn, Ir, Re y Ge) soportados en alúmina, y probados en reformación de *n*-heptano, se incrementa con el tiempo. Sin embargo, la cantidad de carbón que se deposita en cada catalizador es diferente. En la figura 21, se presentan los resultados obtenidos por Beltramini y Trimm⁷², donde se puede observar que el catalizador de Pt-Sn es el catalizador que produjo menos cantidad de carbón.

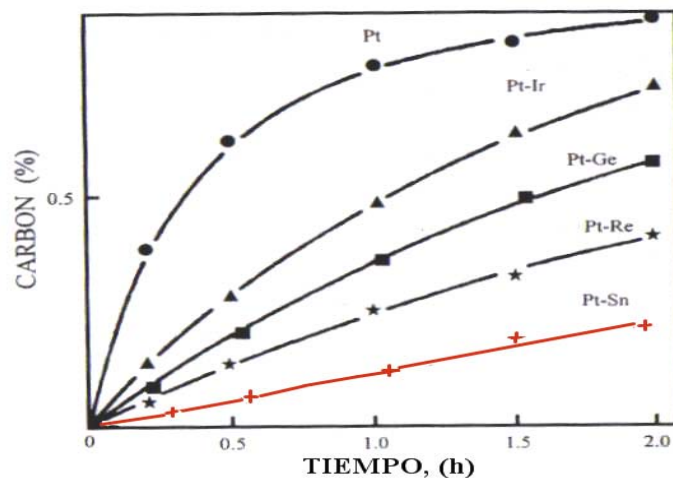


Figura 21. Efecto del segundo metal en la formación de coque⁷².

c) Mecanismo de formación de coque

Parera⁷³ reportó acerca de la desactivación a largo plazo de catalizadores en la RC, en donde cuestionó a autores que sostienen que la desactivación de este tipo de catalizadores es controlada por los sitios metálicos, proponiendo un mecanismo donde los sitios ácidos son los controlantes del proceso. Parera, encontró que existe un periodo lineal inicial donde la función metálica es parcialmente recubierta por coque. Observó que después de ese periodo la cantidad de coque en los sitios metálicos permanece constante, encontrando

que el coque depositado en los sitios ácidos siempre crecía, por lo que concluyó que los sitios ácidos son los responsables de la desactivación final del catalizador.

En un catalizador bifuncional como los utilizados en la reformación catalítica de naftas, la desactivación por depósitos de coque es un proceso controlado bifuncionalmente, de hecho, el coque se produce inicialmente a través de deshidrogenaciones. Como se vió anteriormente, este tipo de reacciones ocurren básicamente en las partículas metálicas y una vez formado el coque se difunde sobre la superficie del soporte en forma de carburo, de tal suerte, que en ese momento se encuentra en la interfase metal-soporte. Estas partículas carbonaceas pueden progresar hasta los sitios ácidos para iniciar la reacción de polimerización de la cual se producirá el pseudo grafito. En la figura 22 podemos apreciar la red de reacciones propuestas por Parera⁷³, en donde se tiene la participación de ambas fases del catalizador en la desactivación.

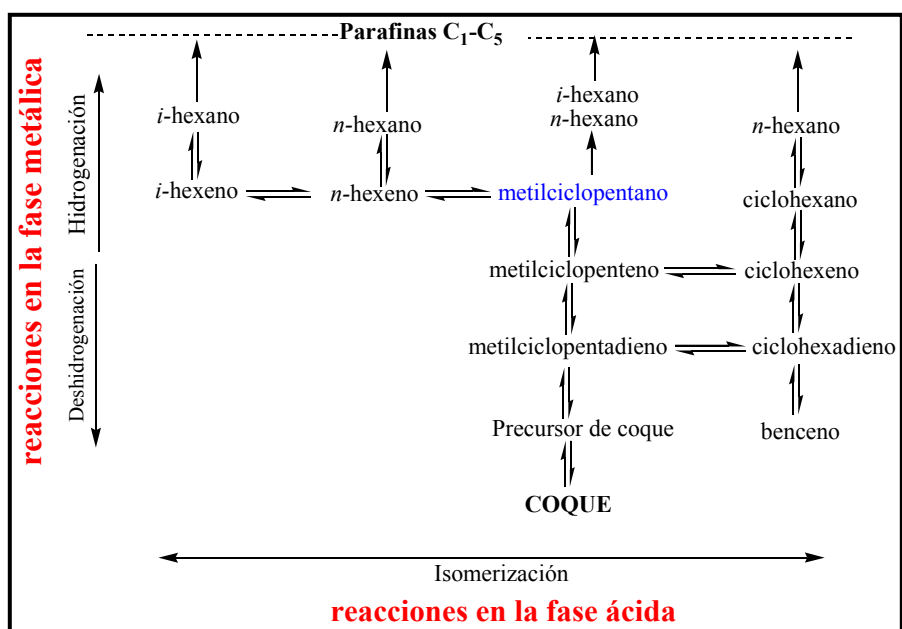


Figura 22. Red de reacciones que involucran la formación de coque en sitios metálicos y ácidos⁷³.

d) Modelos de desactivación catalítica por depósitos de coque

Desde hace un poco más de tres décadas, muchos investigadores han estudiado el complejo fenómeno de desactivación, pero es tan grande la complejidad del problema que hasta la fecha no se ha logrado entender por completo. Se piensa que la razón principal por la cual no se ha tenido éxito en dicho fenómeno, al parecer, es debido a la dificultad

para llevar a cabo una medida en la cinética de desactivación en reactores de lecho fijo *in situ*; por ende, los trabajos existentes en nuestros días son encaminados al modelamiento, prestando mucha atención al mecanismo de desactivación de los sitios catalíticos (metálicos y ácidos). Existen una infinidad de trabajos sobre modelos de desactivación, que van desde los más sencillos que relacionan la descripción cuantitativa de coquificación basados en la teoría de las reacciones topo-químicas (uno de los primeros modelos de este tipo, que relacionó de forma empírica el fenómeno de desactivación fue el propuesto por Voorhies⁷⁴), hasta modelos más complejos que toman en cuenta las resistencias de difusión, el bloqueo y el recubrimiento de los sitios activos del catalizador⁷³⁻⁷⁷.

Froment y Bischoff⁷⁸ introdujeron un parámetro de actividad ($\phi = k/k_0$), el cual relaciona la constante de la tasa de reacción en la desactivación (k) y la del catalizador fresco (k_0). El parámetro ϕ es una función de la concentración de coque y puede estar relacionado de las siguientes formas:

$$\text{Lineal: } \phi_1(Cc) = 1 - \gamma Cc,$$

$$\text{Exponencial: } \phi_2(Cc) = \exp(-\gamma Cc)$$

$$\text{Hiperbólico: } \phi_3(Cc) = \frac{1}{(1 + \gamma Cc)}$$

Donde, γ es un parámetro experimental.

Los modelos anteriores, han sido usados en muchos estudios para describir reacciones como: deshidrogenaciones, desintegración catalítica, etc. En la dependencia lineal se toma en cuenta un modelo de depósitos de coque sólo en la monocapa, sin importar su espesor, mientras que el modelo exponencial puede ser obtenido con un esquema de depósitos de coque en multicapas, bajo ciertas restricciones.

Recientemente Ostrovskii⁷⁹ propuso un modelo complejo de desactivación para reacciones de la RC, su modelo se basa principalmente en el depósito de múltiples capas de coque en el metal y en el soporte. Este modelo distingue dos diferentes tipos de depósitos de coque (figura 23), el polimérico el cual es realmente removido por el hidrógeno (reversible) y el coque denso llamado grafito (irreversible).

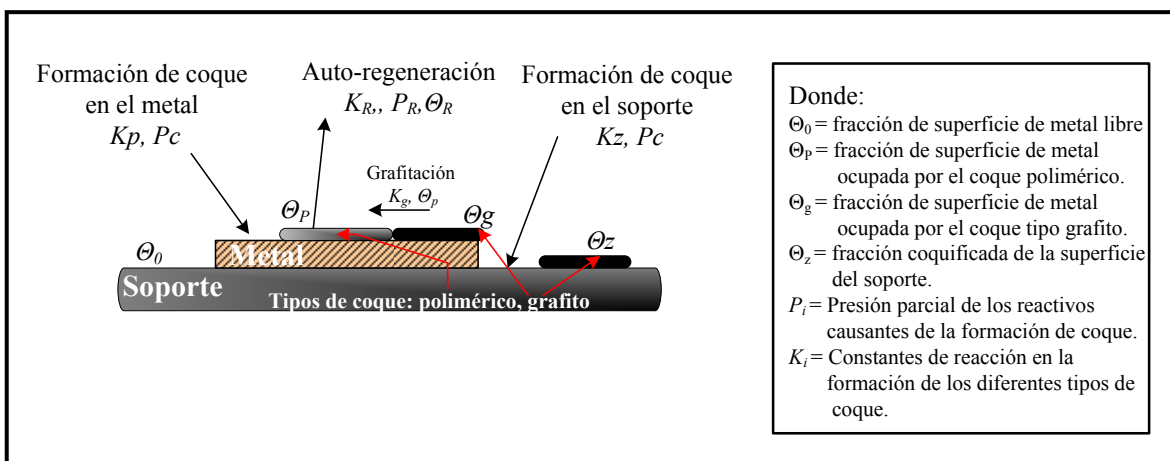


Figura 23. Esquema complejo de formación de coque propuesto por Ostrovskii⁷⁹.

e) Modelos de Levenspiel

En el presente trabajo es necesario modelar el fenómeno de desactivación para observar cuales fueron los efectos de la modificación del soporte del catalizador en los parámetros cinéticos de desactivación; para ello, se desarrolló un modelo que permitió conocer esos parámetros y observar el comportamiento de la actividad en el tiempo.

El siguiente modelo considera la reformación de *n*-heptano con un exceso de hidrógeno en una superficie catalítica y un mecanismo de desactivación por depósitos de coque en serie en donde participan en el proceso de desactivación sus centros activos (I) superficiales, en donde al mismo tiempo se produce coque sobre estos mismos sitios activos I. El fenómeno de desactivación es descrito por la sucesión de las siguientes etapas:

Adsorción-desorción del reactivo A (C₇H₁₆):



Reacción superficial, en la transformación de n-heptano (A) al precursor de coque (M):



Adsorción-desorción del precursor de coque M_(g)

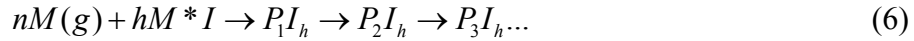


En las etapas de adsorción-desorción, se cumple con las siguientes relaciones de equilibrio:

$$K_A = \frac{C_{A^*I}}{P_A C_I} \quad \text{y} \quad (4)$$

$$K_M = \frac{C_{M^*I}}{P_M C_I} \quad (5)$$

Para la etapa de formación de coque se considera la siguiente expresión:



Donde, P_1I_h se define como la primera forma de coque depositado, y que para su formación se requiere el consumo de n moles del precursor M en la fase gas y h sitios activos vecinos y adyacentes ocupados por M adsorbido (h sitios vecinos). P_2I_h , P_3I_h , son otras formas o tipos de coque formados y se asume que la formación de una es consecuencia de la otra, ocupando los mismos sitios activos desactivados.

El balance global de sitios activos ocupados por todas las formas de coque depositados en la superficie del catalizador se puede escribir de la siguiente manera:

$$P^*I_h = \sum_i P_i^*I_h \quad (7)$$

Para la velocidad de formación de coque, se supone que la etapa que controla el proceso es la formación del precursor de coque (6), de modo que,

$$\frac{dC_{P^*I_h}}{dt} = k_c P_M^n C_{M^*I}^h \quad (8)$$

Donde, k_c es la constante cinética de formación de coque, P_M , la presión parcial del precursor de coque en fase gas y C_{M^*I} es la concentración de sitios ocupados en la adsorción del precursor. Si sustituimos (5) en (8), se tiene,

$$\frac{dC_{P^*I_h}}{dt} = k_c P_M^{n+h} K_M^h C_I^h \quad (9)$$

Realizando el balance de sitios activos:

$$L = C_{A^*I} + C_{M^*I} + hC_{P^*I_h} + C_I \quad (10)$$

Donde, $hC_{P^*I_h}$ es la concentración de sitios ocupados por el coque formado, multiplicada por el número de sitios involucrados en formación de coque h , dado que un mol de P^*I_h requiere el consumo de h sitios.

L : Concentración inicial de sitios activos, en moles de sitios activos/gr. de Cat.

C_I : Concentración de sitios libres

C_{A^*I} y C_{M^*I} : Concentración de sitios ocupados para A y M adsorbidos.

Despejando y reordenando C_I de (10), se tiene:

$$C_I = \frac{L - hC_{P^*I_h}}{1 + K_A P_A + K_M P_M} = \frac{L - hC_{P^*I_h}}{1 + \sum_i K_i P_i} \quad (11)$$

A nivel de superficie catalítica, se calcula la velocidad de reacción de A como la diferencia de la tasa de consumo y la de formación del precursor de coque, asumiendo que la etapa controlante en el consumo de A es la reacción superficial de la especie adsorbida A^*I de acuerdo con la ecuación (2).

$$-r_{A^*I} = kC_{A^*I}^m - k' C_{M^*I}^m = -r_A \quad (12)$$

Donde, k y k' son las constantes intrínsecas de reacción directa e inversa respectivamente, m es el orden de reacción de A o más apropiadamente el número de sitios vecinos involucrados en la reacción.

Aplicando (4) y (5) en (12), se tiene,

$$-r_A = C_I^m \left(kK_A^m P_A^m - k' K_M^m P_M^m \right) \quad (13)$$

Sustituyendo la expresión de los sitios libres (11) en (13), podemos obtener una expresión para la velocidad de reacción,

$$-r_A = \left(L - hC_{P^*I_h} \right)^m \left(\frac{kK_A^m P_A^m - k' K_M^m P_M^m}{\left(1 + \sum_i K_i P_i \right)^m} \right) \quad (14)$$

Levenspiel define la actividad catalítica como la razón de la velocidad de reacción a cualquier tiempo y la velocidad de reacción al tiempo cero. A las mismas condiciones de temperatura y composición, se tiene que:

$$a = \left[\frac{-r_A}{-r_{A0}} \right]_{T, P_i} \quad (15)$$

Entonces, la ecuación (14) se puede reescribir para tiempo cero, tomando en cuenta que a $t=0$, la concentración de coque $hC_{P^*I_h} = 0$ (no hay desactivación).

$$(-r_A)_{t=0} = (-r_{A0})_{T,P_j} = (L)^m \left(\frac{kK_A^m P_A^m - k'K_M^m P_M^m}{\left(1 + \sum_i K_i P_i\right)^m} \right) \quad (16)$$

Aplicando la definición de Levenspiel para la actividad, se tiene que:

$$a = \left[\frac{-r_A}{-r_{A0}} \right]_{T,P_j} = \left[\frac{L - hC_{P^*I_h}}{L} \right]^m \quad (17)$$

Entonces, la actividad de la reacción de *n*-heptano, estará en función del número total de sitios activos y de los sitios ocupados por el coque depositado, así como del número de sitios vecinos involucrados en la reacción. Así, podemos relacionar el decaimiento de la actividad como una función del tiempo de acuerdo a una expresión de este tipo:

$$-\frac{da}{dt} = k_D P_M^\alpha a^d = k_D P_M^\alpha \left[\frac{L - hC_{P^*I_h}}{L} \right]^{m \cdot d} \quad (18)$$

Donde, k_D es la constante de desactivación asociada a la reacción, d es el orden de desactivación, α es el orden con respecto a la presión parcial del precursor.

Si sustituimos la ecuación (11) en la (9), se obtiene,

$$\frac{dC_{P^*I_h}}{dt} = \frac{k_C P_M^{n+h} K_M^h (L - hC_{P^*I_h})^h}{\left(1 + \sum_i K_i P_i\right)^h} \quad (19)$$

Y si derivamos la ecuación (17) con respecto al tiempo obtenemos:

$$-\frac{da}{dt} = m \frac{h}{L} \left[\frac{L - hC_{P^*I_h}}{L} \right]^{m-1} \frac{dC_{P^*I_h}}{dt} \quad (20)$$

Ahora sustituyendo (19) en (20), se tiene:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{mhk_C P_M^{n+h} K_M^h (L - hC_{P^*I_h})^h}{L \left(1 + \sum_i K_i P_i\right)^h} \left[\frac{L - hC_{P^*I_h}}{L} \right]^{m-1} \quad (21)$$

Reordenando la ec. 21 se tiene:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{mhL^{-h}k_C P_M^{n+h} K_M^h}{\left(1 + \sum_i K_i P_i\right)^h} \left[\frac{L - hC_{P^*I_h}}{L} \right]^{m-1+h} \quad (22)$$

Por comparación de las ecuaciones (18) y (22) se llega a las siguientes relaciones:

$$k_D = \frac{mhL^{-h}k_C K_M^h}{\left(1 + \sum_i K_i P_i\right)^h} \quad (23)$$

$$\alpha = n + h \quad (24)$$

$$d = h - 1 \quad (25)$$

A nivel reactor integral, se aplican las siguientes suposiciones para resolver los parámetros cinéticos de actividad y desactivación:

- A) La reacción principal se considera como cinética de pseudo primer orden, preservando la expresión de decaimiento en la actividad a , con orden de desactivación d y un efecto de pseudo primer orden de la presión parcial del agente precursor de coque.
- B) Los balances para el reactor flujo pistón a resolver son:

$$-\frac{dP_A}{d\tau} = k_C P_A a \quad (\text{balance de materia para un reactor flujo tapón}) \quad (26)$$

$$-\frac{dX_A}{d\tau} = k_C (1 - X_A) a \quad (27)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_D (1 - X_A) P_{A_0} a^d \quad (28)$$

Donde, k_C está dada en $(mol \min^{-1} gr.Cat^{-1})$, k_D en $(\min^{-1} atm^{-1})$ y a y d son adimensionales.

- D) Se resolverán las ecuaciones (27) y (28) simultáneamente usando un método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden, programado en Fortran.

Nomenclatura utilizada para el modelo de desactivación de Levenspiel.

$A_{(g)}$: moles de *n*-heptano (nC_7) en la fase gas

I : sitios activos libres en la superficie catalítica

m : orden de reacción

*: indica especies adsorbidas en la superficie del catalizador

M : precursor de coque

K_i : constante de equilibrio de adsorción –desorción de la especie i

k_c : constante cinética de formación de coque, $\text{min}^{-1}\text{atm}^{-1}$

$P_i I_h$: formas de coque depositado sobre la superficie catalítica

n : moles del precursor de coque en la fase gas

h : sitios vecinos adyacentes que participan en la desactivación

L : concentración de sitios activos iniciales, moles de sitios activos/gr. cat.

$-r_A$: velocidad de desaparición o de reacción de A, mol/gr. cat. min

a : actividad del catalizador

k_D : constante de desactivación, $\text{min}^{-1}\text{atm}^{-1}$

d : orden de desactivación

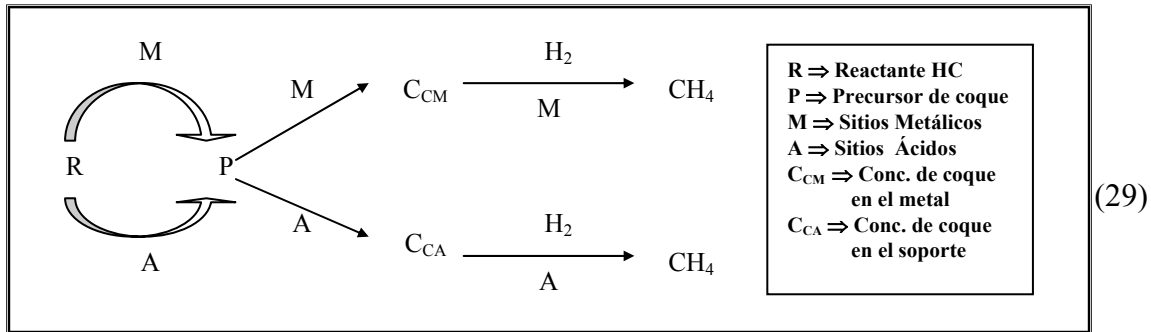
α : orden de la presión parcial del precursor de coque.

g) Modelo de Beltramini

El presente modelo desarrollado y publicado por Beltramini⁶⁷ (1991) considera sitios duales y explícitamente considera que la actividad y la desactivación se llevan a cabo tanto en la función metálica como en la función ácida (soporte) debido a un mecanismo en serie.

Cinética de coquificación

Se asume que los depósitos de coque sobre el catalizador se obtienen de acuerdo al siguiente mecanismo simplificado (ec.29), donde el reactivo (R) es activado tanto en los sitios metálicos (M) como en los ácidos (A) para la producción del precursor de coque (P). El precursor de coque se transforma en coque tanto en los sitios metálicos (C_{CM}) como en los sitios ácidos (C_{CA}). El modelo también contempla un proceso de auto-regeneración de sus sitios desactivados por medio de una reducción del coque con el H_2 presente dando como resultado la formación de metano.



Beltramini asume que la concentración del precursor de coque P , es proporcional a $(M_0 + bA_0)$, donde b es una constante adimensional que representa la actividad relativa de los sitios ácidos para la formación del precursor; entonces, la tasa neta de desactivación en el metal y en el soporte puede ser escrita por:

$$r_{dM} = f'_{dM} M_0 s_M (M_0 + bA_0) - k_{HM} M_d C_{H_2} \quad (30)$$

$$r_{dA} = f'_{dA} A_0 s_A (M_0 + bA_0) - k_{HA} M_d C_{H_2} \quad (31)$$

Donde; el subíndice d , se refiere a la cantidad relacionada con la desactivación; f' , representa la tasa de formación de coque; s , es la fracción de sitios vacíos; k_H , es la constante de rapidez de remoción de coque y C_{H_2} , es la concentración de H_2 .

Además, se asume que la expresión de limpieza del coque está dada por las ecuaciones 30 y 31. En general podemos esperar que k_{HA} varíe con el contenido del metal, debido al efecto spillover; sin embargo, asumiremos que k_{HA} es constante.

Realizando el balance de sitios sobre la fase metálica, se tiene que:

$$s_M = \frac{M_v}{M_o} = \frac{\alpha_M}{\left[1 + \sum_i (K_{iM} C_i)^{m_{iM}} \right]^{n_M}} \quad (32)$$

Donde, la fracción de sitios metálicos que permanecen activos están dados por:

$$\alpha_M = \frac{M_0 - M_d}{M_0} \quad (33)$$

Realizando un balance similar de sitios sobre la fase ácida se puede escribir:

$$s_A = \frac{A_v}{A_o} = \frac{\alpha_A}{\left[1 + \sum_i (K_{iA} C_i)^{m_{iA}} \right]^{n_A}} \quad (34)$$

Donde, por analogía de la ecuación 33 se tiene la fracción de sitios ácidos que permanecen activos:

$$\alpha_A = \frac{A_0 - A_d}{A_0} \quad (35)$$

Las ecuaciones (32) y (34), pueden ser sustituidas en (30) y en (31), donde los términos f'_{dM} y f'_{dA} y el término del denominador de la ecuación (32) se incorporan a los términos f_{dM} y f_{dA} respectivamente, entonces, se pueden reescribir las ecuaciones para llegar a las siguientes expresiones:

$$r_{dM} = f_{dM} M_0 \alpha_M (M_0 + bA_0) - k_{HM} C_{H_2} M_0 (1 - \alpha_M) \quad (36)$$

$$r_{dA} = f_{dA} A_0 \alpha_A (M_0 + bA_0) - k_{HA} C_{H_2} A_0 (1 - \alpha_A) \quad (37)$$

Estas ecuaciones pueden ser usadas para obtener la dependencia de α_M y α_A con el tiempo. Por lo tanto, la rapidez de desactivación en el metal puede ser expresada en términos de α_M por la siguiente expresión:

$$r_{dM} = -M_0 \frac{d\alpha_M}{dt} \quad (38)$$

Sustituyendo (38) en la ecuación (36), obtenemos:

$$\frac{d\alpha_M}{dt} = \delta_M \left\{ 1 - \alpha_M \left(1 + \frac{1}{\beta_M} \right) \right\} \quad (39)$$

Donde,
$$\delta_M = k_{HM} C_{H_2} \quad (40)$$

Y

$$\beta_M = \frac{\delta_M}{f_{dM} (M_0 - bA_0)} \quad (41)$$

Los términos de las ecuaciones (40) y (41) representan la tasa relativa de limpieza y ensuciamiento, respectivamente.

Usando las siguientes condiciones iniciales: a $t = 0$, $\alpha_M = 1$, entonces podemos integrar la ecuación (39) para una concentración y temperatura constante, dando como resultado la siguiente expresión para la fase metálica:

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta_M}} \left[1 + \frac{1}{\beta_M} \exp \left\{ -\delta_M \left(1 + \frac{1}{\beta_M} \right) t \right\} \right] \quad (42)$$

Por analogía se tiene la siguiente expresión para la fase ácida:

$$\alpha_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{\beta_A}} \left[1 + \frac{1}{\beta_A} \exp \left\{ -\delta_A \left(1 + \frac{1}{\beta_A} \right) t \right\} \right] \quad (43)$$

Donde, δ_A y β_A son definidas análogamente a δ_M y β_M de las ecuaciones (40) y (41), respectivamente.

Debido a cambios reales de las condiciones del reactor con respecto al tiempo, se supone que se trabaja a concentraciones y temperatura constante y se asume que es una fuente potencial de error en la estimación.

La cantidad de coque depositado en el catalizador puede ser encontrada si asumimos que esta formación de coque es proporcional a la tasa de desactivación de los sitios. Por lo tanto, para la parte metálica se tiene,

$$\frac{dC_{CM}}{dt} = W_M \frac{dM_d}{dt} = -W_M M_0 \frac{d\alpha_M}{dt} \quad (44)$$

Donde W_M es una constante de proporcionalidad representando la masa de coque depositada por sitio metálico desactivado.

Usando las condiciones iniciales: cuando $\alpha_M = 1$, entonces $C_{CM} = 0$, podemos integrar la ec. (44).

$$C_{CM} = W_M M_0 (1 - \alpha_M) \quad (45)$$

De forma similar para la fase ácida:

$$C_{CA} = W_A A_0 (1 - \alpha_A) \quad (46)$$

Entonces, la cantidad total de coque depositado es la suma del coque depositado en la fase metálica y en el soporte,

$$C_C = W_A A_0 (1 - \alpha_A) + W_M M_0 (1 - \alpha_M) \quad (47)$$

Se utilizará este modelo para correlacionar los datos experimentales de reformación de *n*-heptano, en donde la actividad de una especie C_i a un tiempo t , se define como:

$$a(C_i) = \frac{r_t(C_i)}{r_0(C_i)} \quad (48)$$

Donde $r_t(C_i)$ es la tasa de reacción a un tiempo, t y $r_0(C_i)$ es la tasa de reacción inicial del catalizador no coquificado. Si la producción de coque es llevada a cabo bajo una ruta que involucre solamente una función catalítica (ya sea metálica o ácida), entonces, la fracción de sitios activos de la función puede ser relacionada por:

$$a(C_i) = \alpha^n \quad (49)$$

Donde, n corresponde al número de sitios involucrados en la etapa controlante de la reacción en la producción de C_i .

Ahora, si asumimos que en la producción de metilciclopentano se involucran dos átomos del metal, entonces podemos relacionar el parámetro α_M y $a(MCP)$ mediante:

$$a(MCP) = \alpha_M^2 \quad (50)$$

Nomenclatura para el modelo de desactivación de Beltramini.

R : moles de *n*-heptano

P : moles del precursor de coque

M : sitios metálicos

A : sitios ácidos

M_0 : sitios metálicos iniciales, átomos metálicos. gr cat.⁻¹

M_d : sitios metálicos desactivados, átomos metálicos. gr cat.⁻¹

A_0 : sitios ácidos iniciales, átomos de NH₃/ gr cat.

A_d : sitios ácidos desactivados, átomos de NH₃/ gr cat.

b : actividad relativa de los sitios ácidos

C_{CM} : cantidad de coque depositado sobre los sitios metálico, gr coque. gr cat.⁻¹

C_{CA} : cantidad de coque depositado sobre los sitio ácidos, gr coque. gr cat.⁻¹

C_C ; cantidad total de coque depositado sobre el catalizador, gr coque · gr cat⁻¹

C_{H_2} :concentración de hidrógeno, mol cm⁻³

r_{dM} : tasa neta de desactivación en los sitios metálicos, átomos metálicos · gr cat.⁻¹·min⁻¹

r_{dA} : tasa neta de desactivación en los sitios ácidos, átomos NH₃; gr cat.⁻¹·min⁻¹

f'_{dM} : constante de desactivación o formación de coque en los sitios metálicos, gr cat. (átomos metálicos)⁻¹ · min⁻¹

f'_{dA} : constante de desactivación o formación de coque en los sitios ácidos, gr cat. (átomos NH₃)⁻¹ · min⁻¹

s : fracción de sitios vacíos

k_H : constante de rapidez de remoción de coque, cm³ · mol⁻¹ · min⁻¹

W_M : constante de proporcionalidad representando la masa de coque depositada por sitio metálico desactivado, gr coque · (átomos metálicos)⁻¹

W_A : constante de proporcionalidad representando la masa de coque depositada por sitio ácido desactivado, (átomos metálicos)⁻¹

a : actividad del catalizador.

n : número de sitios involucrados en la desactivación

MCP : metilciclopentano

α_A : fracción de sitios ácidos activos

α_M : fracción de sitios metálicos activos

β_M : relación entre las tasas de regeneración de los sitios metálicos y de desactivación, gr cat.⁻¹

δ_M y δ_A : tasa de regeneración de los sitios metálicos y ácidos respectivamente, min⁻¹

II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A. SINTESIS

1) Soportes

En la presente investigación se sintetizaron diferentes materiales para ser utilizados como soportes catalíticos, entre ellos se encuentra la alúmina y óxidos mixtos de alúmina-lantana, alúmina-titania y alúmina-circonia. Los soportes fueron sintetizados mediante el método sol-gel desarrollado previamente por Montoya y col.³⁶. Como estrategia para lograr los objetivos planteados al inicio de esta investigación, se prepararon soportes en relaciones molares de Al_2O_3/M_xO_y de 25, 10, 2 y 1 (M= Ti, Zr, La). La nomenclatura que se usará en lo sucesivo para los soportes será la siguiente: por ejemplo, en $Al_2O_3-TiO_2-2$, se tienen 2 moles de Al_2O_3 por cada mol de TiO_2 .

Se usaron como precursores secbutóxido de Aluminio (Strem, 98%), n-propóxido de Circonio (Aldrich, 70%), n-propóxido de Titanio (Aldrich, 66.4%) y nitrato de lantano (Strem, 99%). Como solvente se utilizó 2-propanol (TeciQuim, 99.5%), una solución 2 molar de HNO_3 (Baker, 66.5%) y agua desionizada.

De acuerdo a la metodología reportada por Montoya y col.³⁶, se fijaron los principales valores de los parámetros que afectan la síntesis de los soportes, dichos valores son: $H_2O/alcóxido = 20$ (30 para óxidos mixtos), $HNO_3/alcóxido = 0.2$, alcohol/alcóxido = 65 y temperatura = $0^\circ C$.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

- i) Se introdujo en un reactor de vidrio de 2000 ml (jarra kessler, previamente lavado y libre de humedad) la cantidad de alcohol calculada por medio de las relaciones mencionadas anteriormente.
- ii) Se mezcló la cantidad requerida de los alcóxidos y el alcohol en una atmósfera inerte, libre de humedad.
- iii) Una vez mezclado el alcohol y los alcóxidos se procedió a bajar la temperatura hasta $0^\circ C$ con agitación.
- iv) Una vez que se alcanzó la temperatura deseada y obtenido el buen mezclado se procedió a la adición de la solución de ácido nítrico, cuya cantidad de agua y HNO_3 satisfizo el balance de materia dado bajo las relaciones molares citadas anteriormente. La adición de la solución ácida se llevó a cabo gota a gota (aproximadamente 1 gota/ 10 seg.). En esta etapa del proceso es precisamente

donde se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación, dando como resultado, primero la formación de un sol, hasta alcanzar la formación de un gel compacto y uniforme.

- v) Cuando finalizó la etapa de gelación, se procedió a detener la agitación y el sistema se dejó en reposo durante 24 horas a temperatura de síntesis.
- vi) Después de la etapa anterior, se observó un sistema heterogéneo (el gel y el solvente), por lo tanto, se retiró el solvente de manera cuidadosa por medio de una jeringa de vidrio.
- vii) El siguiente paso del proceso fue el secado a vacío y temperatura ambiente durante aproximadamente 72 horas, o bien, hasta la obtención de un sólido seco y poroso.
- viii) Finalmente los precursores de los óxidos, los cuales contienen grandes cantidades de solvente y compuestos orgánicos, se calcinaron en flujo de aire utilizando el programa de temperatura ilustrado en la figura 24.

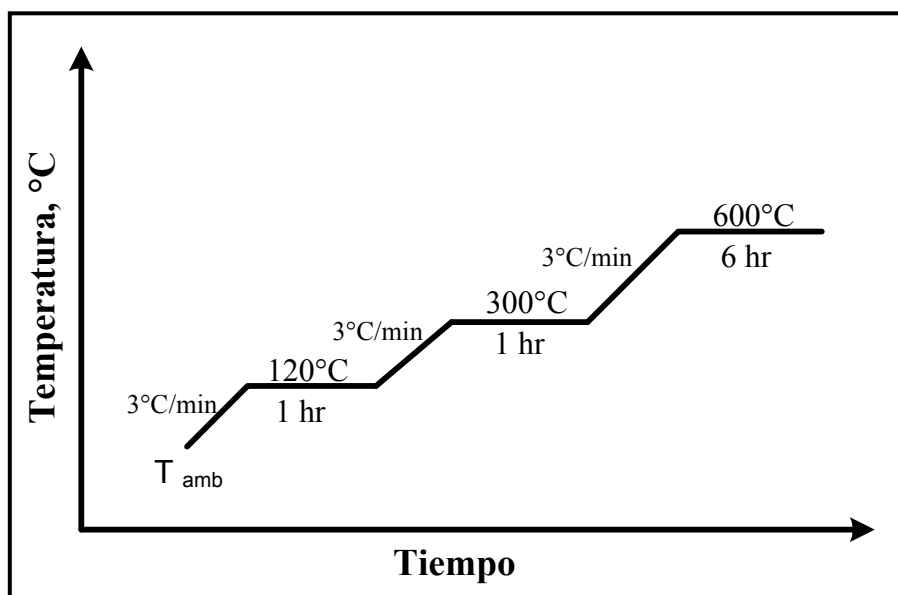


Figura 24. Programa del tratamiento térmico para la calcinación de los materiales sintetizados.

2) Catalizadores

Se prepararon catalizadores de Pt-Sn con 1 y 0.5 % en peso de Pt y una relación equimolar de Pt:Sn igual a uno. El método de preparación de los catalizadores fue el de

impregnación incipiente, lográndose obtener catalizadores con una carga específica de fase activa, para ello, se utilizó una solución de acetona y los siguientes precursores para los metales de Pt y Sn, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma, 39.2% Pt) y $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Baker, 98.7%) respectivamente. La cantidad de metal fue corroborada por adsorción atómica (apéndice A.3).

El método de impregnación empleado se describe a continuación:

- i) Para este método de impregnación fue necesario el conocimiento a priori del volumen de poro del soporte sólido. Éste, a su vez, fue previamente estabilizado mediante una calcinación adecuada.
- ii) Se utilizó la siguiente expresión para calcular el peso del metal a impregnar en el soporte.
$$\% \text{Carga metálica} = \frac{W_{\text{metal}}}{W_{\text{metal}} + W_{\text{soporte}}} \times 100 .$$
- iii) Una vez conocida la masa del metal a impregnar, el volumen de poro del soporte y la pureza del precursor de metal, la cantidad de metal fue aforada en un matraz de 10 ml.
- iv) De la solución ácida preparada, se tomó el volumen requerido (volumen de poro), y se agregó directamente al soporte empleando una pipeta volumétrica gota a gota y una agitación vigorosa.
- v) Una vez impregnado el soporte, se dejó en añejamiento a temperatura ambiente durante 24 horas y después se llevó a cabo una calcinación, usando la misma rampa de calcinación que fue ilustrada en la figura 24.

B. CARACTERIZACIÓN

1) Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados fueron caracterizadas mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Autosorb-1, Quantachrome. Se obtuvieron datos de: el área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

A las muestras se les dió un tratamiento previo. Éste consistió básicamente en una desgasificación a vacío a temperatura de 150°C por 12 horas. Dicho tratamiento ayudó a

eliminar los compuestos volátiles adsorbidos, así como la humedad retenida por el soporte.

2) Análisis Termoquímico

La evolución termoquímica de los precursores sin calcinar de los diferentes óxidos fue analizada por medio de un análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD), con una balanza termogravimétrica (STA-409EP, Netzsch), con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min. Este análisis ayudó a identificar las diferentes transformaciones que sufrieron los materiales sintetizados al momento de llevarse a cabo la calcinación. Se apreciaron diferentes cambios fisicoquímicos entre los que destacan: evaporaciones de agua libre y solvente, combustión de material orgánico de los precursores, deshidroxilaciones y reacomodo estructural de los diferentes soportes.

3) Quimisorción de H₂

La técnica de quimisorción de hidrógeno ha sido relacionada por muchos autores con el número de átomos de metal expuesto en la superficie de reacción. Estas mediciones son fácilmente aplicables para los catalizadores utilizados en la reformación catalítica. Entre la información que proporciona esta técnica de caracterización se encuentra: el área metálica superficial, tamaño de cristal (haciendo algunas consideraciones como geometría y densidad del metal) y dispersión de cristal metálico. La cantidad de metal superficial susceptible de reacción para nuestros sistemas se conoció al cuantificar la cantidad de hidrógeno quimisorbido en la monocapa.

En la práctica, se llevan a cabo tres procesos, en el primero se obtiene una curva de adsorción de H₂ total quimisorbido y fisisorbido sobre el material previamente reducido con H₂ a 500°C, el segundo es donde se lleva a cabo un proceso de desgasificación a vacío y temperatura ambiente, el tercer y último paso es obtener nuevamente la curva de adsorción de H₂ fisisorbido. La diferencia entre las dos curvas de adsorción proporciona el hidrógeno quimisorbido en la superficie del metal. Usando una estequiometría de adsorción H/Pt=1 se conoció el metal dispuesto para la reacción. El problema que tenemos al hacer esta suposición es que hasta la fecha, esta estequiometría es debatida por muchos investigadores. Valores por encima de 1 algunos autores lo asocian a un

efecto spillover del hidrógeno. En nuestra investigación, tal vez, esta relación no sea la adecuada para algunos sistemas, pero es la más ampliamente usada y probada con estudios de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET)^{8,80}. El equipo utilizado para éste análisis, fue un aparato Micromeritics Accusorb 2100E. Los detalles de las expresiones matemáticas utilizadas para los cálculos de dispersión y tamaño de cristal metálico se ilustran en el anexo A.2.

4) Difracción de rayos X (DRX)

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

La difracción de rayos X puede ser utilizada para obtener información acerca de la estructura cristalina y la composición de los materiales¹⁴ usando un patrón de difracción de referencia. Los patrones de difracción son de gran importancia para identificar exactamente la estructura del cristal, o bien, el plano cristalino que está participando en la actividad de un catalizador.

Los rayos X difractados por el cristal, dependen del plano cristalino y el ángulo de incidencia, esta técnica nos proporciona la huella digital de un determinado material. En el presente trabajo se utilizó esta técnica para la determinación de las estructuras cristalinas de los diferentes soportes. El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca Siemens, modelo D-500.

5) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión ayuda a la caracterización de materiales proporcionando información acerca de su tamaño, forma y morfología. El límite de las resoluciones (distancia mínima entre dos puntos que se pueden distinguir) alcanzadas por la microscopía electrónica de transmisión es proporcional a la longitud de onda de la iluminación, es por ello, que el rango de tamaño de partícula en MET que puede ser detectado es, desde un nanómetro hasta treinta micrómetros. En términos generales cualquier material sólido puede ser estudiado por medio de esta técnica

tomando las precauciones pertinentes. Se tiene que tener un cuidado especial en la preparación de la muestra, ya que uno de los requisitos claves es la obtención de especímenes muy delgados.

El tamaño de cristal de las partículas metálicas de los catalizadores al igual que la morfología de nuestros soportes fueron observados mediante un microscopio electrónico de transmisión de la marca Carl Zeiss, modelo EM-910, bajo el siguiente procedimiento:

- i) Se realizó una reducción del catalizador a 500°C usando una corriente de H₂ por tres horas.
- ii) Una vez reducido el catalizador, la temperatura del sistema se llevó a temperatura ambiente, posteriormente se le dió un tratamiento con flujo de He por dos horas. Lo anterior ayuda a limpiar el H₂ superficial, evitando que los catalizadores tengan una oxidación espontánea al momento de ser sacados del reactor.
- iii) Una vez dado el tratamiento de reducción y de limpieza, se procedió a realizar las diluciones del catalizador reducido en alcohol etílico de grado reactivo y se depositó en viales de vidrio.
- iv) Los viales fueron sometidos a agitación mediante un sonicador por 10 minutos hasta obtener un buen mezclado.
- v) Se tomó una alícuota de la disolución y se colocó en una rejilla de cobre, finalmente se depositaron en un lugar libre de contaminación por 24 horas.
- vi) Las rejillas ya preparadas se introdujeron al microscopio para iniciar el análisis.

6) Reducción a temperatura programada (RTP)

A pesar de que la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) es un método químico de caracterización de catalizadores, esta técnica no nos proporciona una medición directa de la estructura química o estado químico de los materiales. Los TPR's proporcionan información cuantitativa de las especies que se reducen, el inconveniente de esta técnica es que no brinda información cualitativa de las especies reducidas. En el anexo A.1, se presenta la metodología seguida para los cálculos de la cantidad de metal reducido en los catalizadores. Esta técnica es ampliamente usada en la caracterización de catalizadores ya que nos proporciona la huella digital de la reducibilidad de los metales presentes en las muestras.

En este trabajo se utilizó un equipo *ISRI*, RIG-100, usando H_2 (10%) en Ar, como gas reductor.

El procedimiento desarrollado para esta técnica fue la siguiente:

- i) Se colocaron 100 mg de catalizador en un reactor de cuarzo, previamente lavado y libre de humedad.
- ii) El reactor se instaló en el horno del equipo y se puso en contacto con el flujo del gas reductor (H_2 , 20 cc/min).
- iii) Una vez estabilizado el equipo (obtención de línea base), y realizado el programa de temperatura [de temperatura ambiente a $1000^\circ C$ con una tasa de calentamiento de $20^\circ C$] se procedió a hacer el análisis.
- iv) Los gases de salida del reactor fueron monitoreados mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

7) Desorción a temperatura programada (DTP) de NH_3

La acidez total (Lewis y Brønsted) superficial de los diferentes soportes fue medida mediante la termodesorción de amoníaco (NH_3) como molécula sonda. Este análisis se realizó en un equipo construido en laboratorio similar al utilizado para el análisis de TPR. Para este análisis se utilizó una mezcla patrón cuyo contenido de NH_3 fue de 5% en He de alta pureza. El efluente del reactor fue analizado con un equipo TCD conectado en línea.

El procedimiento que se siguió en este análisis se resume enseguida:

- i) Antes de introducir las muestras se llevó a cabo una curva de calibración (axexo A.4), en donde se pudo cuantificar el área bajo la curva que nos proporcionó una concentración conocida de amoníaco.
- ii) Se colocaron 100 mg. de catalizador reducido en un reactor de cuarzo, previamente lavado y libre de humedad.
- iii) Se realizó un pretratamiento de limpieza de la superficie de los soportes, haciendo pasar un flujo de 50 cc/min de gas inerte (He) sobre la muestra durante una hora a temperatura ambiente. Después, se elevó la temperatura con una rampa de calentamiento de $3^\circ C/min$ hasta $120^\circ C$ donde permaneció 1.5 horas y después se enfrió hasta $100^\circ C$.
- iv) La muestra se mantuvo en $100^\circ C$, se cerró la válvula de flujo de He y se abrió la válvula de la mezcla gaseosa de He- NH_3 , permaneciendo con un

flujo 30 cc/min por 16 horas, para asegurarnos de que la muestra estuviese en equilibrio.

- v) Después, se hizo pasar nuevamente un flujo de helio (50 cc/min) durante una hora para eliminar el exceso de NH_3 en la muestra.
- vi) Finalmente se inició la termodesorción del NH_3 adsorbido en la muestra con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

C. ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad de los catalizadores sintetizados fue ensayada en la reacción de reformación de *n*-heptano (Sigma-Aldrich, 99%), en un microrreactor tubular de vidrio de lecho fijo y flujo continuo. Se utilizó una relación molar de $\text{H}_2/\text{HC}=12$ y un flujo volumétrico de H_2 de 70 cc/min. La planta de reacción a nivel laboratorio es ilustrada en la figura 25.

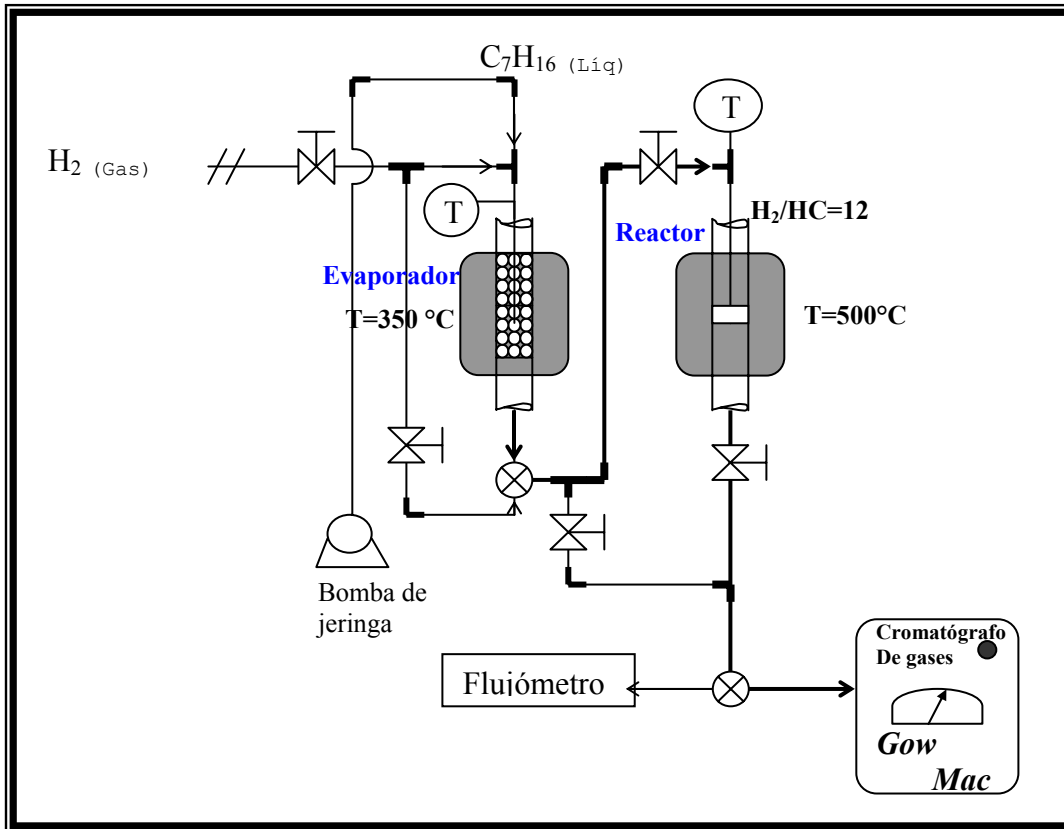


Figura 25. Diagrama de flujo de la planta de reformación de *n*-heptano a nivel laboratorio.

Las dimensiones del reactor son: 30 cm de largo y 1 centímetro de diámetro interior. Éste pesa un soporte de vidrio poroso de 2 mm de espesor sobre el cual se coloca el catalizador. El gas principal fue H_2 de alta pureza (99.9%), el cual pasó a través de dos

trampa, una humedad y otra de oxidantes, previo a ser introducido al reactor. Antes de llevar a cabo la reacción, el catalizador fue activado mediante una reducción *in-situ* a 500°C durante dos horas con un flujo de H₂ de 50 cc/min. El tiempo de reacción fue de 400 minutos.

Las condiciones de operación del sistema fueron: P = 1 atm, T = 500°C y 150 mg de catalizador. Los productos de reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases (Gow-Mac, serie 750) equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna SE-30 para hidrocarburos.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron: Temperatura de columnas = 30°C, Temperatura del detector= 180°C y flujo de helio de 12 cc/min.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. CARACTERIZACIÓN

1) Fisisorción de N₂

La tabla 5 resume los resultados de las principales propiedades texturales (calculadas mediante el método BET⁸¹) de los soportes sintetizados vía el método sol-gel.

Cabe señalar, que el presente trabajo se dividió en dos partes; en la primera se sintetizaron una amplia variedad de catalizadores modificando la composición química de su soporte como se mencionó en la metodología experimental. A dichos catalizadores se les determinó su desempeño catalítico mediante el reformado de *n*-heptano, prueba que ayudó a seleccionar un catalizador por cada relación molar Al₂O₃/M_xO_y (M = Zr, Ti, La) sintetizada. Los soportes seleccionados para los catalizadores Pt-Sn fueron: Al₂O₃-ZrO₂-25, Al₂O₃-TiO₂-2, Al₂O₃-TiO₂-1, Al₂O₃-La₂O₃-10 y Al₂O₃ como referencia.

La segunda parte del proyecto fue estudiar los catalizadores seleccionados mediante diferentes técnicas de caracterización.

De los soportes seleccionados se observó que la alúmina fue la que tuvo mejores propiedades físicas en cuanto a volumen y diámetro de poro se refiere (1.6 cc/g y 211 Å, respectivamente). En cuanto al área específica se pudo observar que el resultado de la alúmina pura es comparable con el obtenido con el óxido mixto de alúmina-circonia-25, encontrándose áreas de 303 y 328 m²/g, respectivamente. Los resultados de este análisis para la alúmina pura están en concordancia con los publicados por otros autores y en nuestro laboratorio⁸³⁻⁸⁵.

Las áreas específicas así como los volúmenes de poro de los óxidos mixtos de alúmina-circonia sintetizados coinciden con los obtenidos por Morán y col.⁸⁴ utilizando el mismo método de síntesis. Existiendo una ligera diferencia en el diámetro de poro de los materiales.

De la tabla 5, se puede apreciar el efecto que tuvo la modificación de la alúmina mediante la introducción de los diferentes cationes (Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ y La³⁺) en su red, este efecto se reflejó directamente en las propiedades texturales. Podemos observar que para los casos de los óxidos mixtos de alúmina-titania y alúmina-circonia, al adicionar una pequeña cantidad de catión (< 5%) su área específica se incrementó con respecto al área específica de la alúmina pura. También se observó que si se incrementa la cantidad de catión (>5%), el área específica del óxido mixto disminuye. El ligero aumento del área específica de

estos materiales puede ser atribuido a un reacomodo atómico distinto, debido a la naturaleza (tamaño principalmente) del catión introducido y a la composición del propio óxido mixto. Entonces, las propiedades finales características de cada óxido mixto dependen tanto de la composición del óxido ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_x\text{O}_y$), como de la naturaleza del catión adicionado. El efecto de la adición de un nuevo catión en la alúmina sobre las propiedades texturales coinciden con lo reportado por Pérez⁸⁵.

Con respecto a los óxidos mixtos de alúmina-lantana, no se encontró el mismo efecto que el de los óxidos mixtos de alúmina-titania y alúmina-circonia al momento de adicionar el catión La^{+3} . En los óxidos mixtos de alúmina-lantana se registró una disminución en su área específica directamente proporcional a la cantidad de La_2O_3 adicionado, presentando áreas específicas entre 112 y 162 m^2/g . La disminución o pérdida de área en estos materiales como función del contenido de La_2O_3 , así como de las propiedades texturales del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ son comparables a lo reportado en la literatura^{51,86,87, 94}.

Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes sintetizados por el método sol-gel.

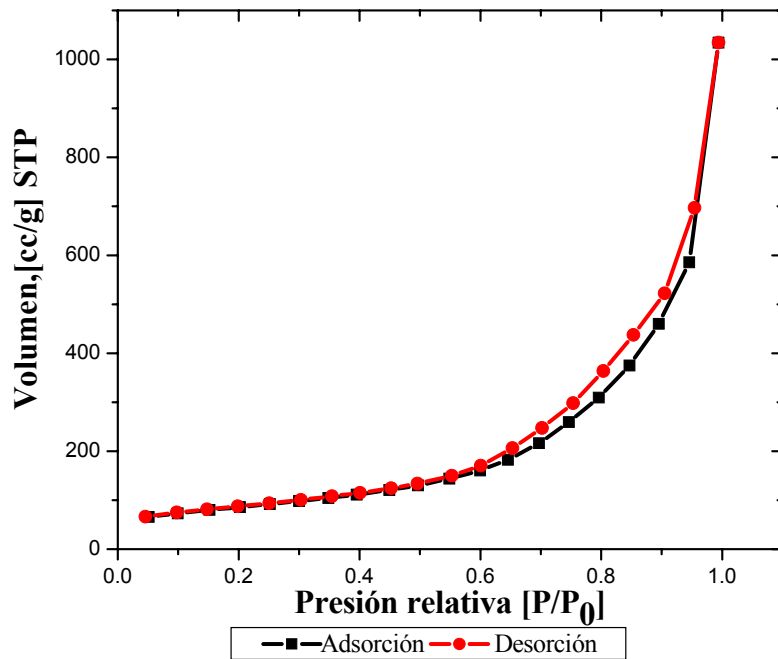
Tipo de Soporte	Área específica BET [m^2/g]	Volumen de poro [cc/g]	Diámetro de poro [Å]
Al_2O_3	303	1.60	211
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-25}$	329	1.80	223
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$	328	1.50	188
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-25}$	239	1.40	227
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-10}$	315	1.40	182
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-10}$	217	0.65	121
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$	162	0.85	209
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$	278	0.63	90
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-2}$	219	0.78	142
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-2}$	113	0.31	105
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$	283	0.50	70
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-1}$	201	0.50	97
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-1}$	102	0.70	127

En las figuras 26 y 27 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K de la alúmina y los diferentes óxidos mixtos. Es de notar que se presentan sólo resultados de alúmina y uno de cada óxido mixto, debido a que cada familia de los diferentes óxidos mixtos arrojaron comportamientos similares en las isotermas. En ambas

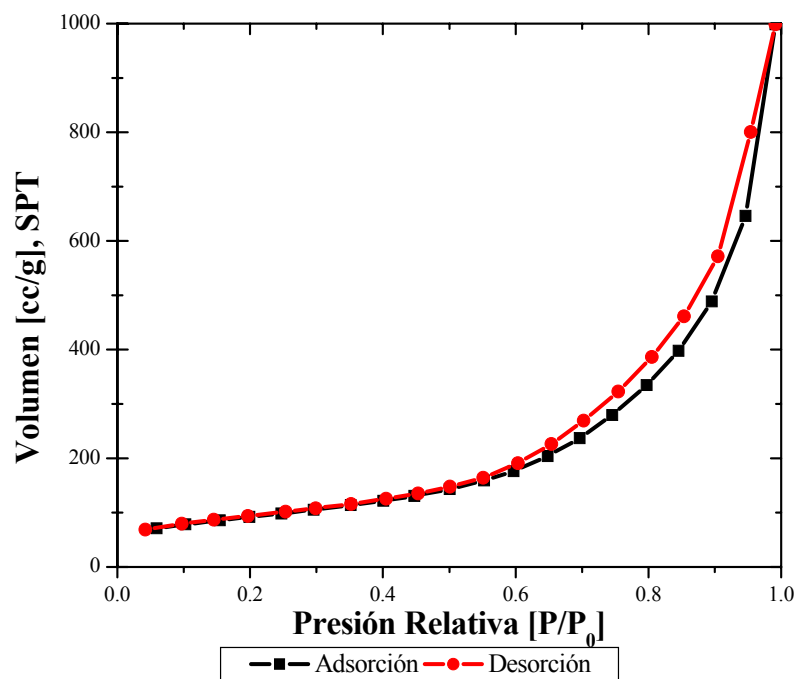
figuras, podemos apreciar que todos los soportes presentaron isoterms tipo IV. Según la clasificación de Brunauer y col.⁸⁸ este tipo de isoterms es obtenida cuando se trata de materiales mesoporosos. Por otro lado, se observaron dos tipos de histéresis según la clasificación de De Boer y col.⁸⁹. Para los materiales de alúmina, alúmina-circonia-25 (figura 26) y para alúmina-lantana-10 (figura 27-B), se observa una histéresis tipo A atribuida a poros cilíndricos abiertos por ambos extremos, tal como lo reportó Larese y col.⁹⁰. Para los óxidos mixtos de alúmina-titania (figura 27-A) se observó histéresis tipo E, en donde las diferencias entre las isoterms de adsorción y desorción son atribuidas a la dificultad de desorción del nitrógeno, comúnmente conocido este fenómeno como cuello de botella.

Los resultados del análisis del volumen y distribución de poro de las isoterms de adsorción de los soportes fueron calculados por medio del método de Barrett, Joyner y Halenda⁹¹ (BJH) y son presentados en la figura 28. En esta figura se aprecia que el volumen de poro acumulado para los incisos A-D calculados por el método BJH son comparables con los calculados por el método de volumen de poro en la saturación (tabla 5). En contraste, para la muestra de alúmina-lantana-10 (figura 28-E), se obtuvo una diferencia aproximada del 40 % entre ambos métodos en el resultado del volumen de poro, atribuida a la naturaleza del propio material y a las restricciones del modelo de BJH. De la figura 28 también se puede observar que se trata de materiales de meso a macroporosos ($70 \text{ \AA} <\phi_p> 230 \text{ \AA}$) para todos los casos.

De esta técnica de caracterización hemos encontrado notables diferencias en las propiedades texturales de los materiales sintetizados como consecuencia de la modificación en su composición química. A pesar de los resultados arrojados por esta técnica, se puede inferir que las diferencias existentes en propiedades texturales entre los materiales sintetizados no traerán una repercusión importante en el desempeño catalítico de los catalizadores, ya que se trata de materiales con áreas y diámetros de poro, lo suficientemente grandes como para que entren las moléculas (*n*-heptano, benceno, tolueno, etc.) a reaccionar.

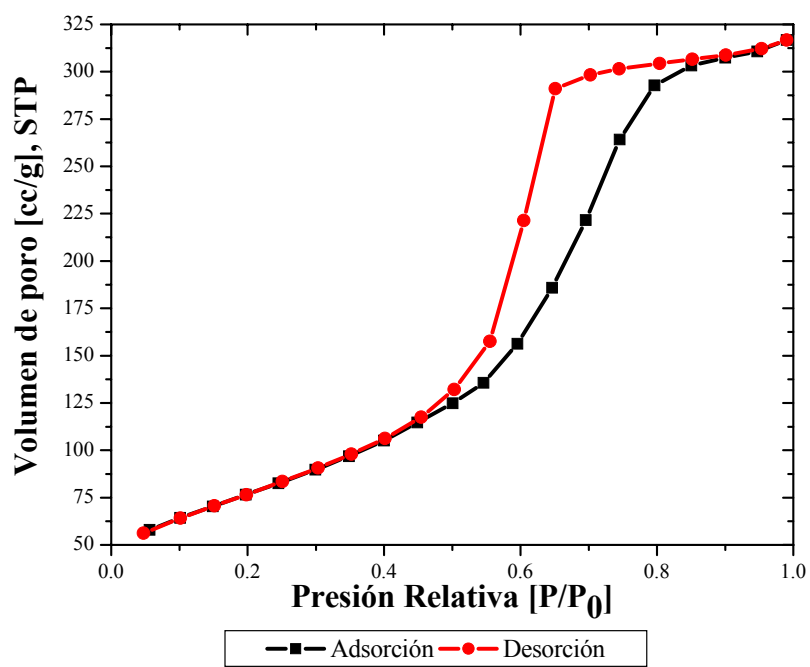


A)

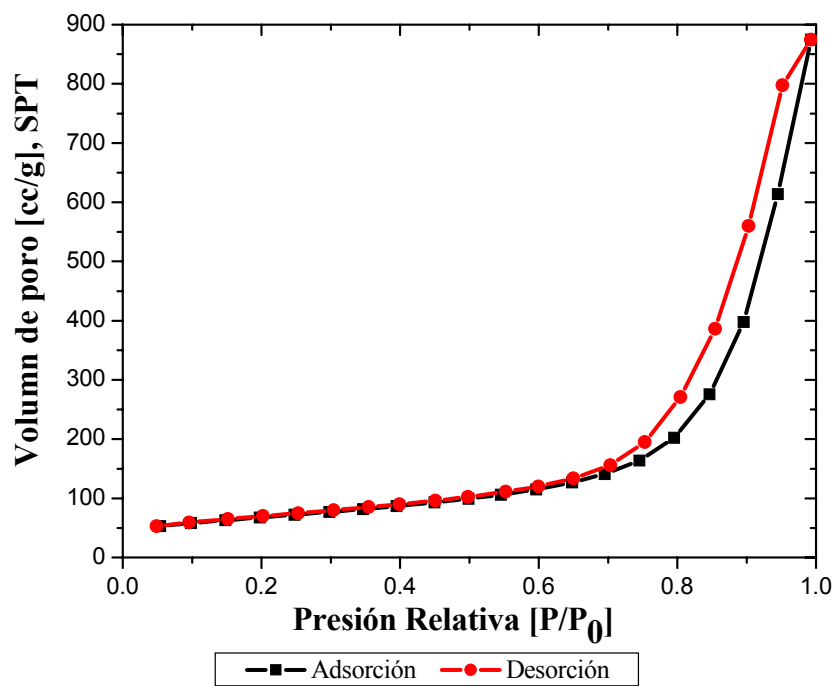


B)

Figura 26. Isothermas de adsorción y desorción de los soportes: A) Al₂O₃ y B) Al₂O₃-ZrO₂-25, obtenidas por fisisorción de nitrógeno.



A)



B)

Figura 27. Isothermas de adsorción y desorción de los soportes: A) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$ y B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$, obtenidas por fisisorción de nitrógeno.

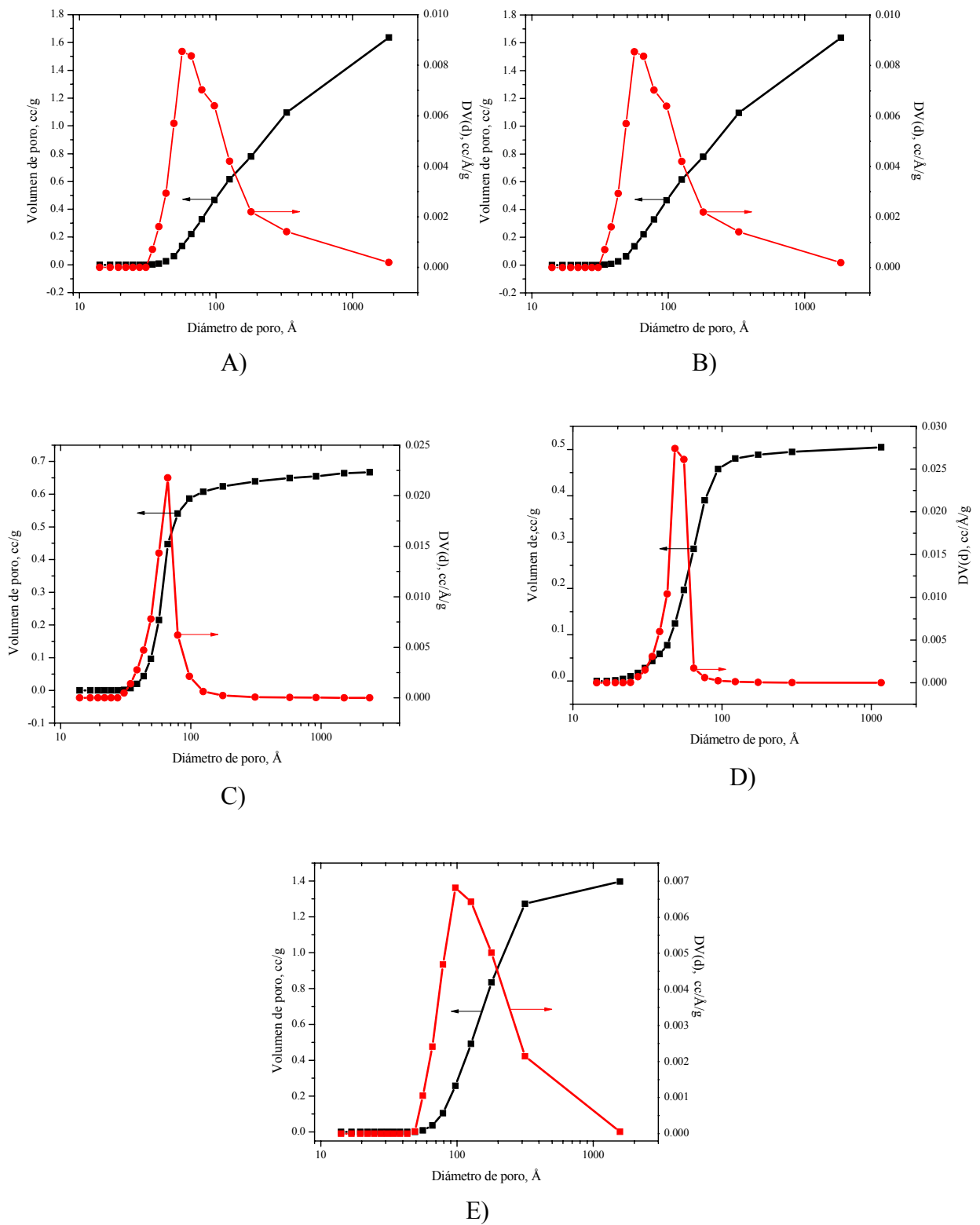


Figura 28. Distribución de tamaño y volumen de poro determinado por el método BJH de la isoterma de adsorción de los diferentes soportes sintetizados: A) Al₂O₃, B) Al₂O₃-ZrO₂-25, C) Al₂O₃-TiO₂-2, D) Al₂O₃-TiO₂-1 y E) Al₂O₃-La₂O₃-10

2) Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG y ATD)

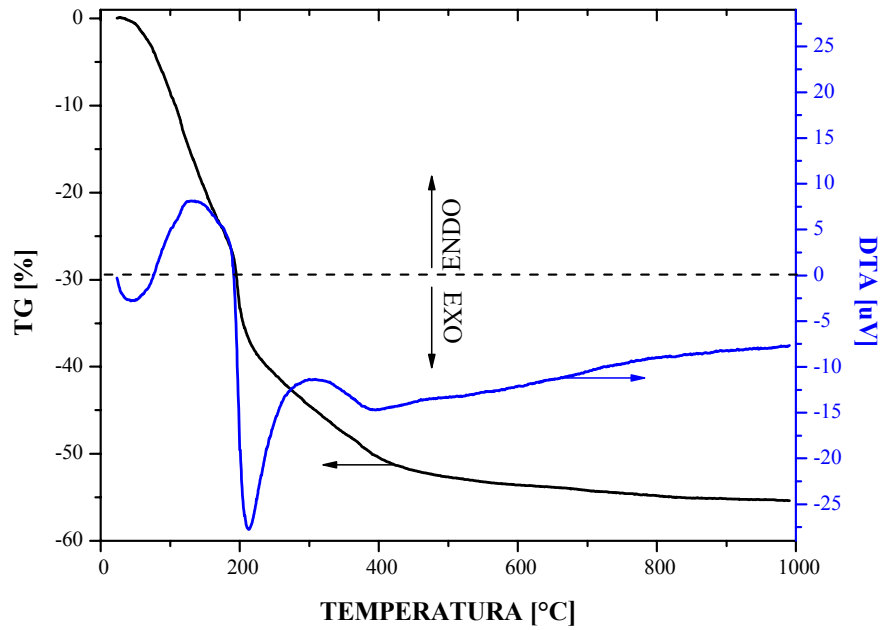
En las figuras 29-31 se presentan las gráficas del análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de alúmina y los diferentes óxidos mixtos sintetizados. En ellas se observan los eventos energéticos en la evolución termoquímica de cada uno de los precursores sin calcinar. Para este análisis se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto sin flujo de aire. Para todos los casos, se puede apreciar que los materiales sintetizados presentan cambios fisicoquímicos similares de pérdida de peso y eventos energéticos. Se observó una señal endotérmica entre 100-180°C atribuida a la evaporación de agua libre y estructural, solvente, y deshidroxilaciones. En los perfiles de DTA ilustrados en las figuras 29-31 se puede apreciar una señal exotérmica (190-200°C) atribuida a la combustión de materia orgánica proveniente del precursor de los diferentes óxidos.

En el caso de la alúmina, figura 29 (A), aparece una señal exotérmica (380-450°C) atribuida a la combustión de materia orgánica remanente en la estructura de la alúmina y/o a un reajuste estructural. Yao y col.⁹² atribuyeron este proceso exotérmico a la transformación de bohemita a γ -alúmina.

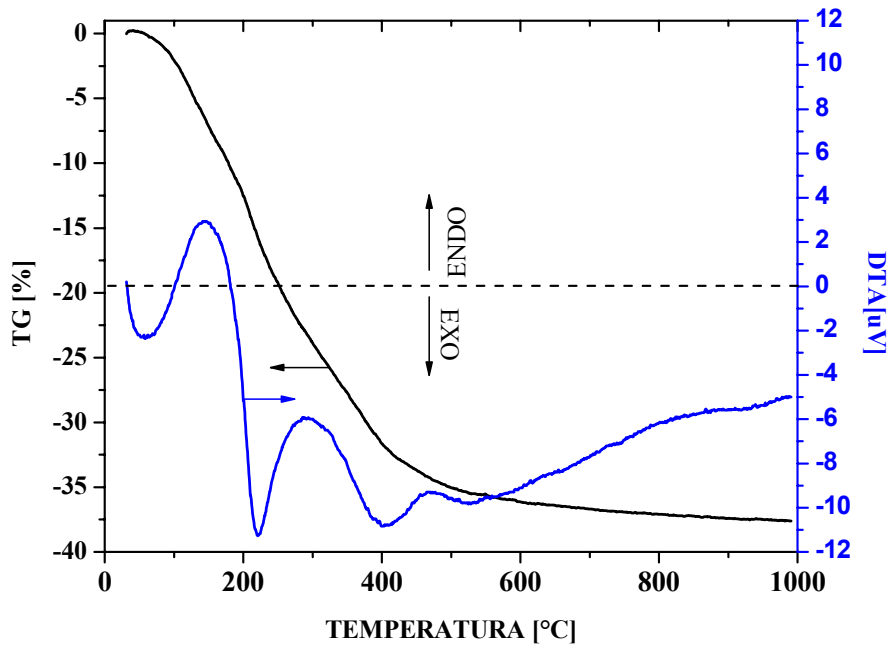
Para el caso de la alúmina, aunque se presente una pequeña pérdida de peso por encima de los 500°C, se puede decir, que a esta temperatura se alcanza prácticamente su estabilidad. Por tanto, se puede asegurar que a las condiciones a las cuales se efectuó la reacción química en la presente investigación se tuvo un material químicamente estable.

Los perfiles de ATG-ATD para el óxido mixto de alúmina-circonia en relación molar de 25 se muestran en la figura 29-B. Se observan los tres procesos termoquímicos antes mencionados, el endotérmico entre 100 y 180°C, un exotérmico a 210°C y el reajuste estructural de la alúmina a 400°C. Asimismo, se observa del perfil del ATG que después de los 600°C existe una despreciable pérdida de peso, sin embargo, en el perfil del ATD se observa un cambio en línea base. Wang y col.⁹³ obtuvieron resultados similares atribuyendo este incremento en la línea base a un proceso exotérmico que corresponde a la transformación de la circonia de fase tetragonal a su fase monoclinica.

10



A

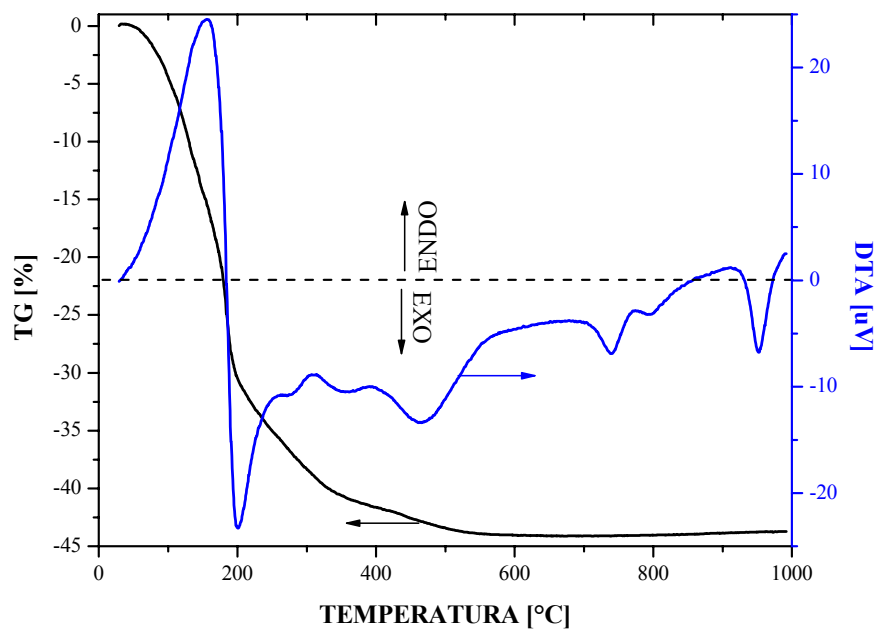


B)

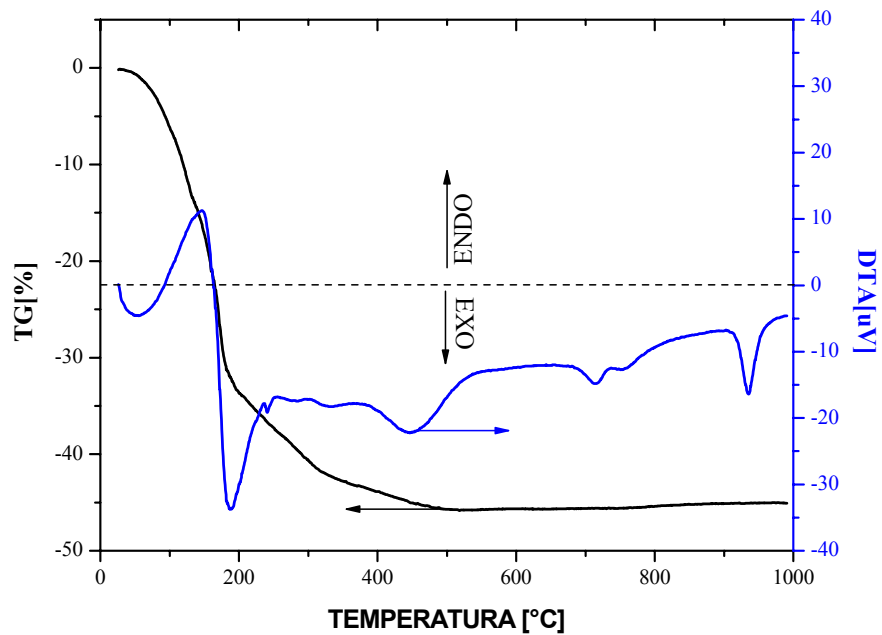
Figura 29. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial: A) precursor de Al_2O_3 y B) Precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$. Tasa de calentamiento de 10°C por minuto sin flujo de aire.

En la figura 30 se presentan los resultados del ATG-ATD para los óxidos mixtos de alúmina-titania en relaciones molares de dos y uno. En ella podemos apreciar nuevamente, un pico endotérmico entre 150 y 170°C que corresponde a la evaporación de agua libre y estructural, solvente y deshidroxilaciones; coincidiendo con la pérdida de peso principal ($\approx 70\%$) del sistema. Un primer reacomodo atómico de la alúmina está representado por el proceso exotérmico a 450°C.

Si comparamos los resultados de los óxidos mixtos de alúmina-titania (relaciones molares 1 y 2), con los resultados arrojados por alúmina pura podemos observar dos procesos exotérmicos adicionales (entre 700-950°C). Cabe aclarar, que en relaciones molares (10 y 25) donde el contenido del TiO_2 es bajo, estos procesos exotérmicos no fueron detectados. Los perfiles de ATG-ATD de los materiales de alúmina-titania 10 y 25 fueron similares a los resultados registrados por la alúmina pura, por tal motivo no son presentados aquí. Es importante resaltar que otros autores^{86, 94, 107} no han reportado ningún proceso exotérmico después de 500°C. Esto nos lleva a pensar que el efecto que tiene el adicionar TiO_2 a la red de la Al_2O_3 está directamente relacionado con los cambios en su fase química. El proceso exotérmico que aparece entre 700 y 715°C se ha atribuido a la transformación cristalina del TiO_2 anatasa a rutilo de acuerdo a lo reportado por Montoya y col.³⁶. A 950°C a pesar de que no se presenta ninguna pérdida de peso, se registra otro proceso exotérmico, el cual es atribuido a otro reacomodo atómico de este material, en este caso, se sugiere pudiera ser debido a la cristalización de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; aunque se sabe que el punto de cristalización para este tipo de alúmina se presenta por encima de 1100°C de acuerdo con la figura 15 propuesta por Gates y Katzer¹¹. Por otro lado, se cree que este reacomodo estructural a más bajas temperaturas se debe al efecto que tiene el óxido de titanio al llevar a cabo el tratamiento térmico, dicho efecto pudiera ser atribuido a la segregación del TiO_2 en las partículas de Al_2O_3 , tal como lo reportan algunos autores^{36, 82, 95}.



A)



B)

Figura 30. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial: A) precursor de Al₂O₃-TiO₂-2 y B) Precursor de Al₂O₃-TiO₂-1. Tasa de calentamiento de 10°C por minuto sin flujo de aire.

El resultado del análisis ATG-ATD del precursor de alúmina-lantana-10 seco, se presenta en la figura 31. De ésta, podemos apreciar grandes diferencias en comparación con los resultados obtenidos para Al_2O_3 . El primer pico endotérmico a 150°C es atribuido a la pérdida de agua libre y estructural, solvente y grupos $\text{OH}'\text{s}$. A 210°C aparece un proceso exotérmico relacionado con la combustión del precursor de la alúmina (secbutóxido). A 305°C se observa otro proceso endotérmico relacionado con el desprendimiento de especies NO_x provenientes del precursor del óxido de lantana ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). El siguiente proceso exotérmico entre 450 y 600°C puede ser atribuido a las últimas deshidroxilaciones y reacomodo de la alúmina.

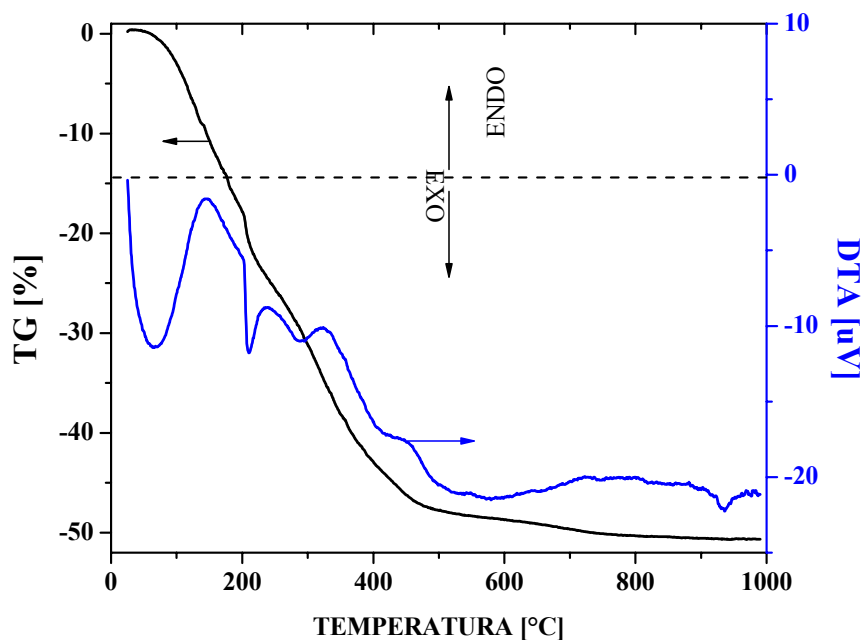


Figura 31. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial del precursor de Al_2O_3 – La_2O_3 -10. Tasa de calentamiento de 10°C / minuto sin flujo de aire.

De igual forma que en los materiales de alúmina-titania, podemos observar de nuevo un pico de carácter exotérmico por encima de 920°C que se puede asociar con la transformación de la γ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 como se mencionó en el caso anterior. Si tomamos en cuenta el diagrama de fases de alúmina-lantana⁹⁷, la fase del hexaaluminato de lantano ($\text{La}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), de composición nominal $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}11\text{Al}_2\text{O}_3$, comúnmente se encuentra presente en un óxido mixto diluido. La literatura reporta que esta fase, se presenta normalmente a temperaturas cercanas a 1400°C ⁹⁶. A pesar de lo anterior,

Matsudo y col.⁹⁷ han reportado la presencia de esta fase a 1000°C. Bettman y col.⁹⁸ han atribuido el pico exotérmico que aparece en el sistema alúmina-lantana en temperaturas entre 800 y 1000°C, a la presencia de LaAlO₃.

Si bien es cierto que los materiales sintetizados vía sol-gel para este trabajo presentan importantes diferencias en su evolución termoquímica en cada uno de ellos, también es cierto que a la temperatura del tratamiento térmico de los soportes (500°C) en todos los casos se tienen materiales químicamente estables.

3) Reducción a temperatura programada (RTP)

En las figuras 32-36 se presentan los resultados obtenidos del análisis de termo-reducción de los catalizadores, en donde se pueden observar las señales características del consumo de hidrógeno en la reducción de las diferentes especies de PtO_x presentes en los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃-M_xO_y (M= Zr, Ti, La).

Se desarrollan experimentos de reducción a temperatura programada de los diferentes soportes (alúmina y los diferentes óxidos mixtos) y experimentos con catalizadores mono (Pt y Sn) y bimetalicos (Pt-Sn) por separado. Para todos los casos la cantidad de platino en los catalizadores es de 1% en peso y una relación equimolar Pt:Sn de uno (≈0.6% peso de Sn).

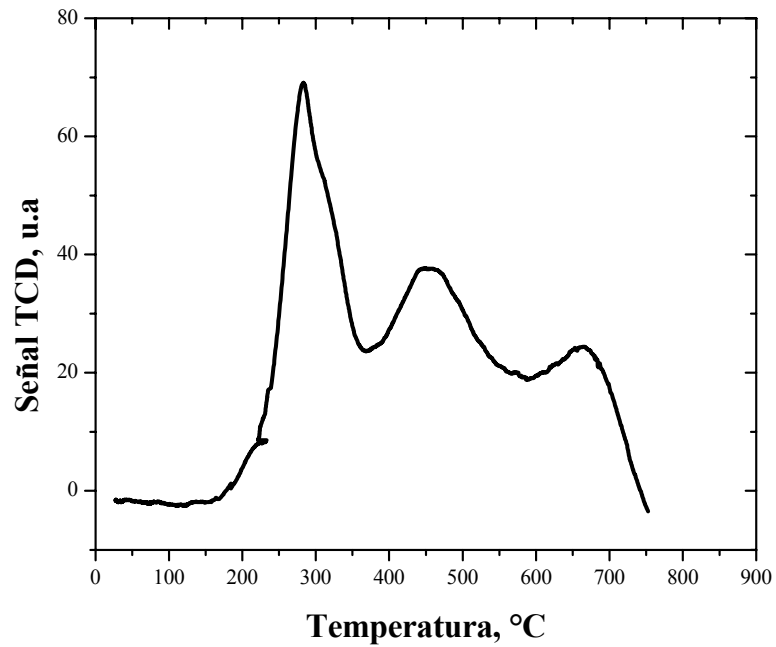
De estos análisis se pudo apreciar que los soportes alúmina y alúmina-circonia puros, no presentaron señales de reducción, coincidiendo con lo reportado por otros autores^{50,99}. Por otro lado, en las figuras 34-36 se observa que los óxidos mixtos de alúmina-titania y alúmina-lantana ofrecieron señales de consumo de hidrógeno. Para el caso de alúmina-titania éste consumo se registró en un rango de temperaturas de 600-900°C y para el óxido mixto de alúmina-lantana, fue entre 550 y 850°C. Lo anterior ha sido atribuido a la reducción de la titania y la lantana por otros autores¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Se ha reportado que el estado de oxidación del estaño (Sn), su interacción con el soporte, así como la posibilidad de una aleación entre el Pt y el Sn después de llevar a cabo la reducción, es fuertemente dependiente del método de preparación y de la naturaleza del soporte y en la actualidad es todavía un tema de controversia¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

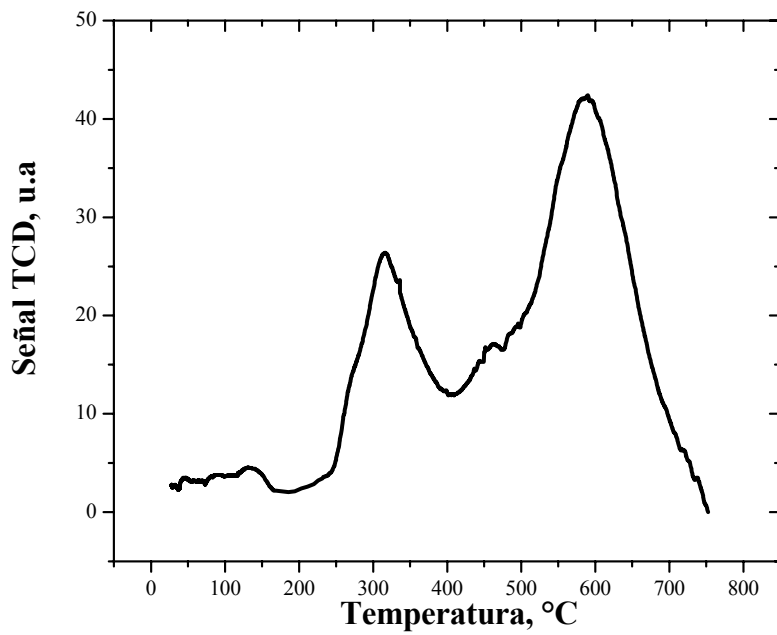
Las figuras del análisis de RTP de los catalizadores monometálicos de Sn no son presentadas aquí ya que en ninguno de los casos se tuvieron señales de reducción, tal como lo reportan algunos autores^{50,107,108}.

En la figura 32 (A), se presenta el perfil de reducción obtenido para el catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃, cuyo resultado muestra principalmente tres señales características de la reducción del Pt: la primera banda o señal de reducción que aparece a 285°C obedece a la reducción superficial de cristales grandes de óxido de platino, el cual está interactuando débilmente con el soporte. El segundo pico (454°C) puede ser atribuido a la reducción de óxido de platino del interior de las partículas del metal con una interacción moderada o media con el soporte. Finalmente la tercera señal (660°C) de consumo de hidrógeno puede corresponder a la reducción de especies oxiclорadas de Platino (PtCl_xO_y) altamente dispersas y con una interacción fuerte con el soporte, dada la capacidad de la alúmina de retener iones cloro. En contraste con los resultados de la figura 32 (A), otros autores^{109,110} sólo reportan un pico de reducción. La anterior explicación de los perfiles de RTP de Pt/Al₂O₃ coincide con lo reportado por Carvalho y col.², en donde a pesar de que sólo obtuvieron un gran pico de reducción, éste fue desconvolucionado y aproximado a tres bandas de reducción. Torres y col.¹¹¹ reportaron resultados de RTP del sistema Pt/Al₂O₃, en donde encontraron básicamente dos picos de reducción, uno a 250°C atribuido a la reducción del platino superficial y otro a 420°C atribuido a la reducción del platino con interacción mediana-fuerte con el soporte.

El perfil de reducción del catalizador bimetálico de Pt-Sn sobre alúmina puro, en contraste con el monometálico de Pt, mostró sólo dos picos bien definidos, el primero a 315°C corresponde a la reducción de Pt con interacción débil con el soporte o bien al platino superficial de fácil acceso. El segundo evento de reducción registrado a 590°C se puede relacionar a la reducción del Pt interactuando fuertemente con el soporte. Otros autores^{2,100,111} han encontrado que a temperaturas entre 500 y 600°C existe una interacción entre Pt y el Sn y una posible aleación entre los dos metales. Por su parte Bocanegra y col.¹¹² reportaron que la señal que aparece en el sistema Pt-Sn/Al₂O₃ entre 477 y 500°C es debida a la reducción del Sn segregado en el soporte. Con lo anterior, se puede sugerir que el pico a 590°C se relaciona con la reducción de platino que interactúa fuertemente con la Al₂O₃, pero a su vez, con la interacción electrónica que existe entre los dos metales y su posible aleación¹¹³.



A)



B)

Figura 32. Reducción a temperatura programada (RTP): A) Pt (1%)/Al₂O₃ y B) Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃

Los resultados de RTP arrojados por el sistema catalítico Pt-Sn/Al₂O₃-ZrO₂-25 se presentan en la figura 33. En esta figura podemos observar el consumo de hidrógeno debido a la reducción del Pt alrededor 300°C y a 550°C, dada la interacción entre los metales y el soporte. Se presenta una pequeña señal cerca de 700°C, este hombro puede ser asociado con el fenómeno spillover de H₂, tal como lo reportó Souza y col.⁵⁰. Se puede suponer que el hidrógeno una vez reducido puede disociar al H₂ homolíticamente, dando lugar a especies activas que se mueven hacia la superficie de la circonia.

De la tabla 6, podemos darnos cuenta que el consumo de H₂ en forma general fue un poco mayor en los catalizadores Pt-Sn/ Al₂O₃-ZrO₂-25 que en Pt-Sn/ Al₂O₃. Debido a que la circonia pura no presentó consumo de hidrógeno, este pequeño incremento en el consumo de H₂ puede ser asociado al efecto spillover sobre la superficie de la circonia que se encuentra en la interfase metal-soporte.

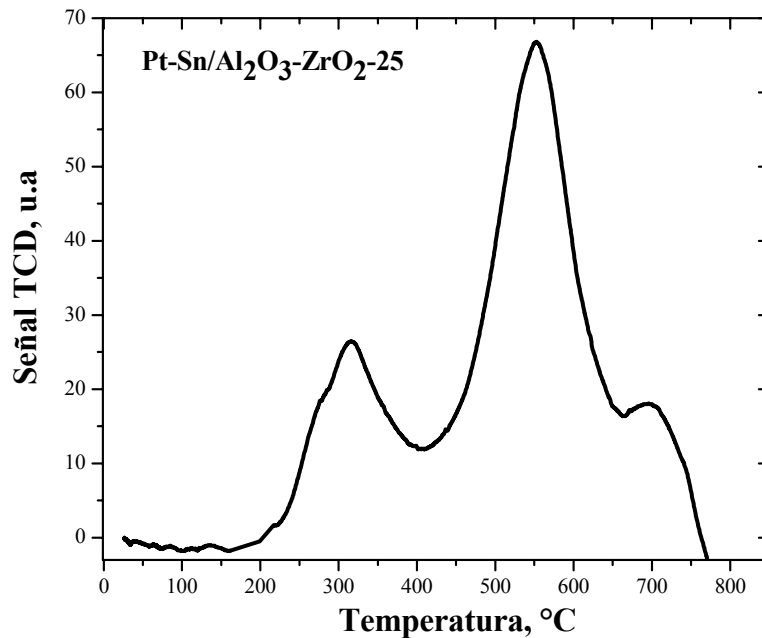


Figura 33. Reducción a temperatura programada (RTP): Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃-ZrO₂-25

Los resultados de RTP registrados por el sistema catalítico Pt-Sn/Al₂O₃-TiO₂-2 y Pt-Sn/Al₂O₃-TiO₂-1 se presentan en la figura 34 y 35, respectivamente. En la figura 34 podemos observar nuevamente el consumo de hidrógeno debido a la reducción del Pt alrededor 300°C y a 550°C dada la interacción entre los metales y el soporte como se mencionó anteriormente. Si comparamos estos resultados, con los de la figura 35 podemos observar que las temperaturas a las que aparecen los picos de reducción del Pt y de la interacción entre el Pt-Sn-soporte, se desplazan hacia temperaturas más altas. La resistencia a la reducción del Pt en el sistema Pt-Sn/Al₂O₃-TiO₂-1 (figura 35) se puede asociar a la fuerte interacción metal-soporte (SMSI, por sus siglas en inglés) existente en este sistema. Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura^{114,115}. El consumo de H₂ total ilustrado en la tabla 6 para estos materiales, pone de manifiesto la gran reducción de la titania en las muestras de los óxidos mixtos de alúmina-titania, siendo aproximadamente tres veces mayor el consumo de H₂ en el sistema Pt-Sn/Al₂O₃-TiO₂-2 con respecto a Pt-Sn/Al₂O₃. También se puede apreciar que existe una pequeña diferencia en el consumo de H₂ total entre los catalizadores de Pt-Sn soportados en el óxido mixto de alúmina-titania asociada precisamente a la interacción metal-soporte fuerte. Estos resultados sugieren que a medida que se adiciona TiO₂ a la Al₂O₃ el efecto SMSI se vuelve cada vez más pronunciado.

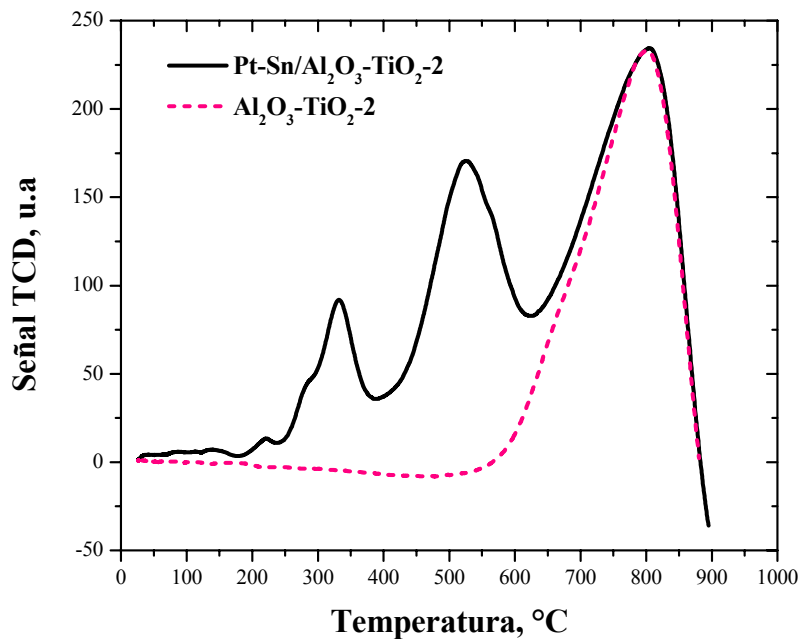


Figura 34. Reducción a temperatura programada (RTP): Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃-TiO₂-2 y soporte puro de Al₂O₃-TiO₂-2

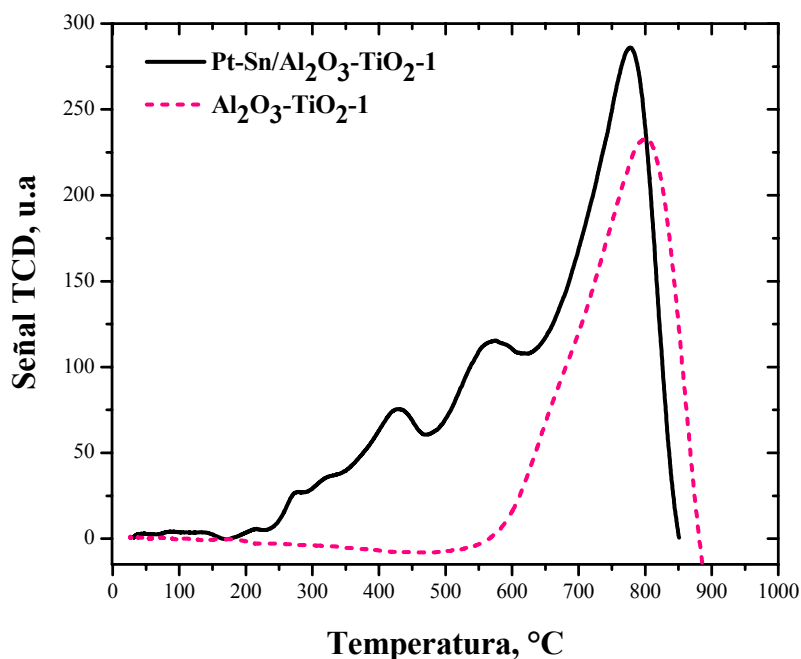


Figura 35. Reducción a temperatura programada (RTP): Pt-Sn (1% Pt y 0.6% Sn)/Al₂O₃-TiO₂-1 y soporte Al₂O₃-TiO₂-1.

Tabla 6. Cantidad de metal reducido en función del tipo de soporte en catalizadores de Pt y Pt-Sn.

Catalizador	Área del análisis de RTP, [u.a.]	Cantidad de metal reducido [mg Pt/mg cat] X10 ⁶
Pt/Al ₂ O ₃	14,847.61	1.42 ± 0.07
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	10,159.85	1.00 ± 0.05
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -25	11,753.02	1.14 ± 0.05
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2	31,520.69	2.90 ± 0.14
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1	23,492.02	2.19 ± 0.10
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -10	10,919.34	1.07 ± 0.53

u.a= unidades arbitrarias

En la figura 36 podemos observar los resultados obtenidos para el catalizador Pt-Sn soportado en el óxido mixto de alúmina-lantana-10. Una resistencia mayor a la reducción del platino sugiere la existencia de una fuerte interacción metal-soporte en este tipo de catalizadores. Entre temperaturas de 580-850°C existe un gran consumo de hidrógeno. Algunos autores¹⁰⁴ han asociado esta banda a la reducción del La_2O_3 a pesar de saber que el lantano sólo posee un estado de oxidación (La^{+3}). Lo anterior es controvertido ya que desde el punto de vista químico se puede decir que es imposible la reducción de lantano. Hubo un aumento en el consumo de hidrógeno cuando se adicionan los metales (Pt-Sn) al sistema Al_2O_3 - La_2O_3 (figura 36), lo que sugiere que los metales sirven como promotores de reducción a la especie $\text{Pt-La}_2\text{O}_3$ presente en ese momento. González y Martín⁸⁸ han reportado que existe una interacción entre $\text{Pt-La}_2\text{O}_3$ en este rango de temperaturas. Se puede observar que en ambos perfiles ($\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ - La_2O_3 y Al_2O_3 - La_2O_3) de la figura 36 coincide el pico de reducción que aparece en aproximadamente a 750°C. Sin embargo, es un poco apresurado aventurado a la reducción del seno del La_2O_3 .

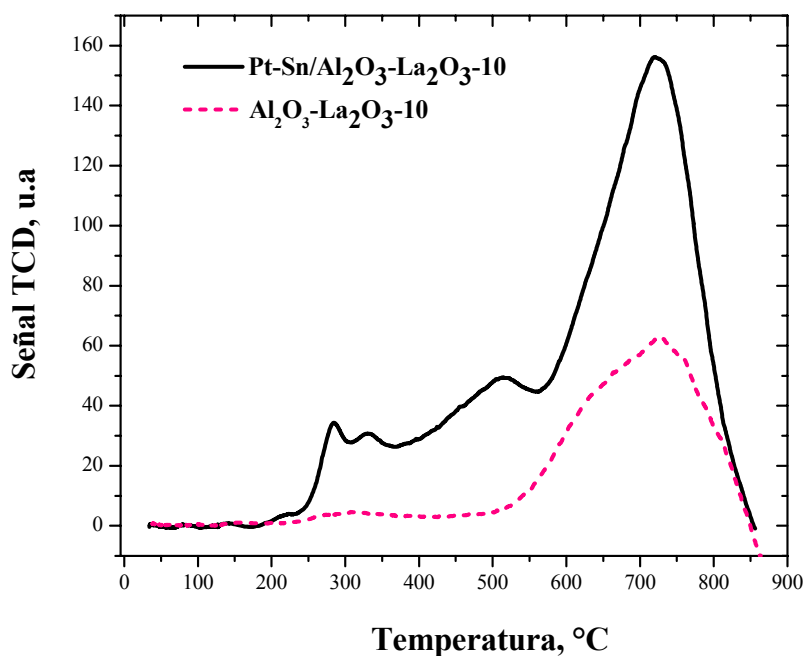


Figura 36. Reducción a temperatura programada (RTP) de 100 mg de catalizador: Pt-Sn (1%)/ Al_2O_3 - La_2O_3 -10 y 100 mg del óxido mixto de Al_2O_3 - La_2O_3 -10.

4) Quimisorción de Hidrógeno

El estado de oxidación de un segundo metal en un catalizador, al igual que la formación de una posible aleación entre los dos metales dispersos después de llevar a cabo una reducción, es frecuentemente un punto de controversia entre autores. Se ha reportado que estos fenómenos tienen una estrecha relación con el método de preparación empleado¹¹⁶. De manera particular, el sistema catalítico Pt-Sn/Al₂O₃ ha sido un sistema muy controvertido desde el punto de vista del estado de oxidación del estaño después de llevarse a cabo una reducción con hidrógeno. En nuestro caso, para llevar a cabo el análisis de quimisorción de H₂, las muestras fueron reducidas a priori en un microrreactor de vidrio operado a 500°C con flujo de hidrógeno de 50 cc/min por dos horas. En las figuras 37-41 se presentan los resultados de los experimentos de quimisorción realizados a cada uno de los sistemas sintetizados. De ellas, se puede apreciar que se obtuvieron dos isothermas de adsorción con cuatro puntos de equilibrio. La primera isoterma de adsorción de H₂ nos da el hidrógeno total adsorbido en la parte metálica del catalizador (H₂ débil y fuertemente adsorbido) a temperatura ambiente y la segunda isoterma de adsorción nos proporciona únicamente información acerca de la cantidad del hidrógeno débilmente adsorbido. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se encuentran resumidos en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de quimisorción de H₂ en catalizadores de Pt-Sn en función de los diferentes soportes. Los cálculos se describen en el anexo A.2.

Catalizador	H ₂ ads. en mc [moles H ₂ /g Cat.] X 10 ⁵	Pt superficial* [Átomos de Pt /g Cat.] X 10 ⁻¹⁹	Dispersión [D, %] ±6%	φ _{cs} Quimi. [Å]	φ _{cs} TEM [Å]
Al ₂ O ₃	1.84	2.22	71.8	13.5	12.2
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -25	1.18	1.43	46.3	20.9	9.7
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2	1.77	2.14	69.1	14.0	13.8
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1	2.12	2.56	83.0	11.7	12.1
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -10	1.39	1.67	54.4	17.8	12.5

mc: monocapa, φ_{cs}: diámetro de cristal, * calculados multiplicando la cantidad de Pt adsorbido en la mc. por el número de Avogadro.

En la presente investigación se obtuvo la cantidad de hidrógeno quimisorbido en la monocapa (mc) del catalizador mediante la diferencia entre las dos isothermas de adsorción, además, se cuantificaron los moles de hidrógeno adsorbidos en la fase

metálica, mediante la extrapolación de la presión de equilibrio a cero. Una vez conocidos los moles de H₂ adsorbidos en la monocapa se aplicaron las ecuaciones del anexo A.2, para conocer la cantidad de Pt superficial, así como su dispersión en el soporte.

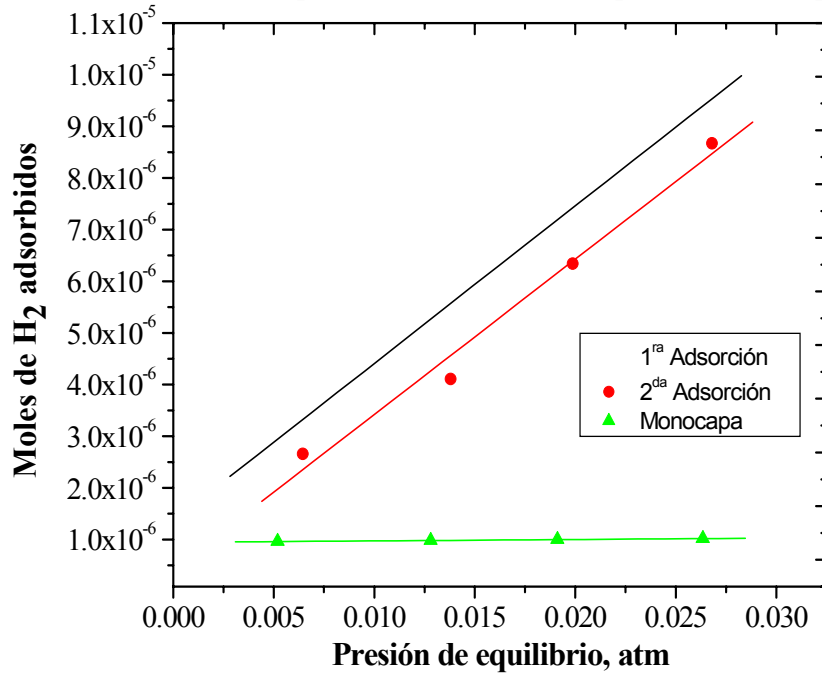


Figura 37. Isotermas de adsorción de H₂ en Pt-Sn/ Al₂O₃, 1% de Pt y 0.6% de Sn.

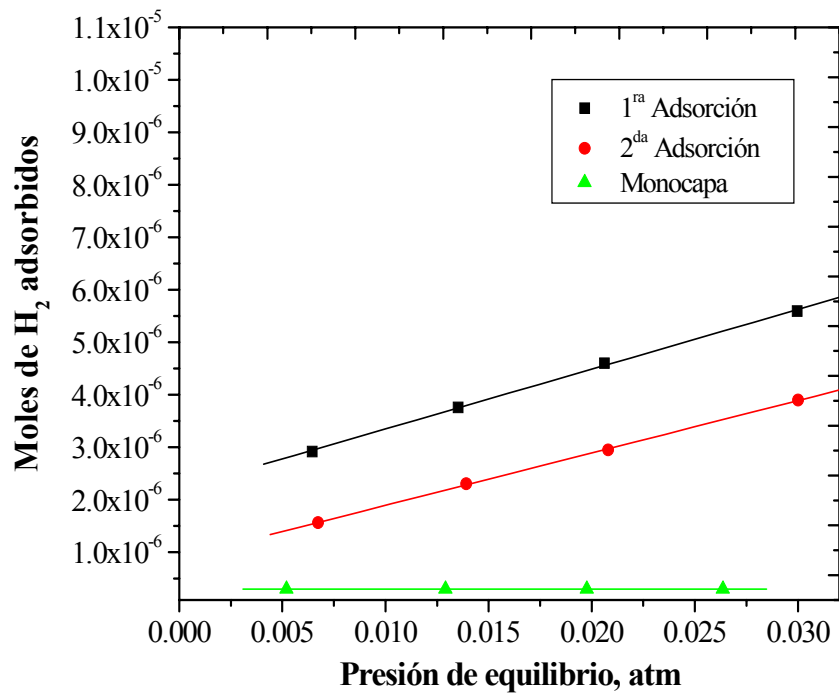


Figura 38. Isotermas de adsorción de H₂ en Pt-Sn/ Al₂O₃-ZrO₂-25, 1% de Pt y 0.6% de Sn.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de RTP, donde se encontró que el estaño no presentó una señal de reducción, se ha retomado la hipótesis de Adkins y col.¹¹⁷ quienes suponen que después de llevar a cabo la reducción en el sistema Pt-Sn/ Al₂O₃, se forma un aluminato de estaño el cual a su vez recubre al platino metálico (*egg-shell*, en inglés). Cabe destacar, que la suposición más fuerte es que el aluminato de estaño no participa como un óxido, pero si afecta el comportamiento del platino, es decir, se supuso que el hidrógeno no se quimisorbió en el estaño y que el efecto spillover no estuvo presente en las muestras. Al respecto, Iñarra y col.¹¹⁸ encontraron que el catalizador de Sn/Al₂O₃ no presenta ninguna adsorción de hidrógeno y por ende asumieron que en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ el platino es el único metal que quimisorbe hidrógeno. De la tabla 7, se observa que se obtuvieron catalizadores muy dispersos tal como lo requiere el proceso de reformación catalítica. Para el catalizador Pt-Sn soportado en la alúmina pura, se obtuvo una dispersión de 71.8%. Los resultados de dispersión alcanzados en Pt-Sn/Al₂O₃ son comparables con los obtenidos por Iñarra y col.¹¹⁸ y contrastan con los reportados por Santiago y col.¹¹⁹, donde obtienen catalizadores poco dispersos a pesar de utilizar el mismo método de preparación. Las diferencias existentes entre los resultados presentados en este trabajo y los de Santiago y col.¹¹⁹ son atribuidas básicamente a la incertidumbre que existe en cuanto al efecto del estaño. La baja dispersión obtenida por Santiago y col.¹¹⁹ se debe a que toman en cuenta que ambos metales (Pt y Sn) quimisorben hidrógeno. Algunos autores¹²⁰ han correlacionado las altas dispersiones de este tipo de catalizadores, con la presencia de especies o complejos oxiclорados de platino (PtO_xCl_y) en el sistema catalítico.

La cantidad de hidrógeno adsorbido en el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃-ZrO₂-25 (Tabla 7) concuerdan con los reportados por Souza y col.⁵⁰, a pesar de las diferencias en los métodos de preparación de los materiales. Si comparamos los resultados de dispersión de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina pura y el óxido mixto alúmina-circonia-25, podemos notar que la dispersión alcanzada por el óxido mixto alúmina-circonia (46.35 %) es mucho menor que el de la alúmina pura. Las diferencias en el consumo de H₂ en ambos catalizadores se ha relacionado con la migración de pequeñas cantidades de ZrO_x a la superficie del o los metales, disminuyendo la capacidad de quimisorción de H₂ del platino. Lo anterior se corrobora con los resultados de RTP (figura 33, pico a 700°C),

donde se observó que existe un pequeño consumo de H₂ atribuido a la reducción de la interfase metal-soporte, tal como lo sugirió Damyanova y col.¹²¹.

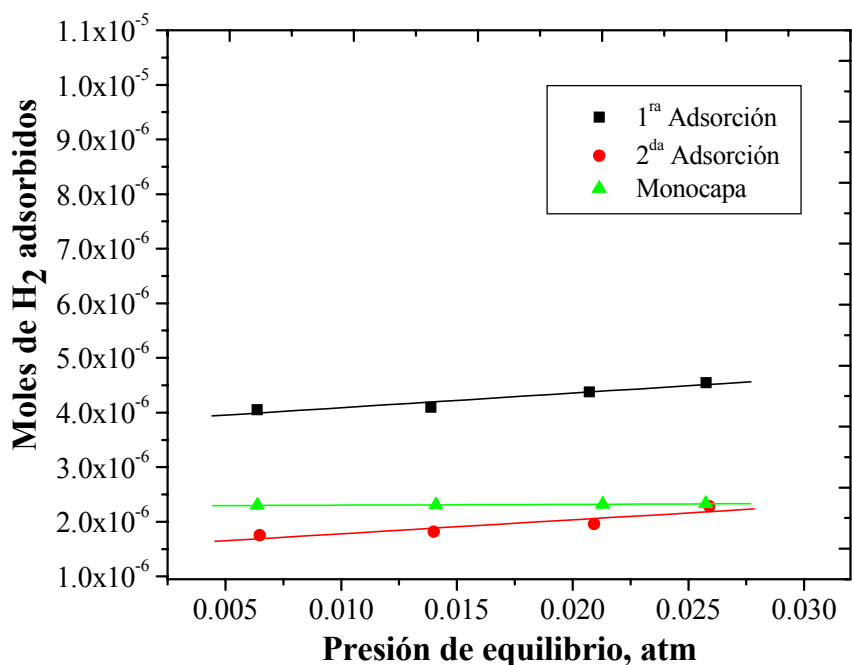


Figura 39. Isotermas de adsorción de H₂ en Pt-Sn/ Al₂O₃-TiO₂-2, 1% de Pt y 0.6% de Sn.

S observa en la tabla 7, que el catalizador soportado en el óxido mixto de alúmina-titania con relación molar de uno, fue el que mayor dispersión presentó (83 %).

Baker y col.¹²² han correlacionado la alta dispersión de catalizadores de Pt en alúmina soportada en titania al recubrimiento de la alúmina por la titania amorfa. En la presente investigación, la alta adsorción de hidrógeno en estos materiales, puede ser atribuida a la existencia del efecto spillover y una interacción metal-soporte fuerte de estos catalizadores, tal como lo reportan Dulub y col.¹¹⁵. Wagstaff y Prins¹²⁰ han reportado que la dispersión de estos materiales tiene una estrecha relación con su acidez, ya que en estos sistemas al incrementar la concentración de sitios ácidos se incrementa la concentración de las especies PtO_xCl_y, siendo los responsables de las altas dispersiones. En contraste, en el presente trabajo se ha encontrado que los catalizadores Pt-Sn soportados en los óxidos mixtos de alúmina-titania son los que presentan menor acidez.

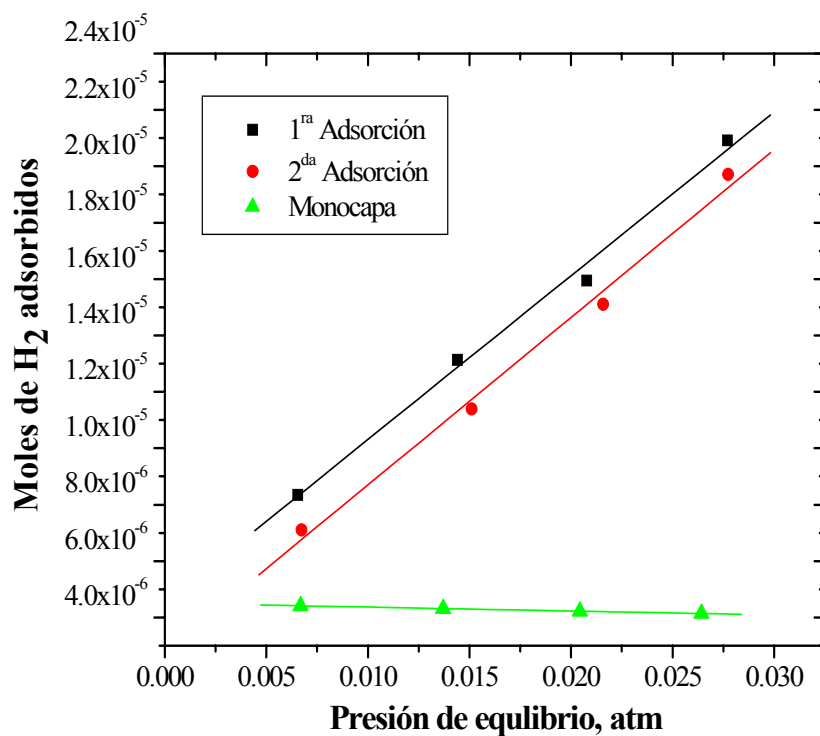


Figura 40. Isothermas de adsorción de H₂ en Pt-Sn/ Al₂O₃-TiO₂-1, 1% de Pt y 0.6% de Sn.

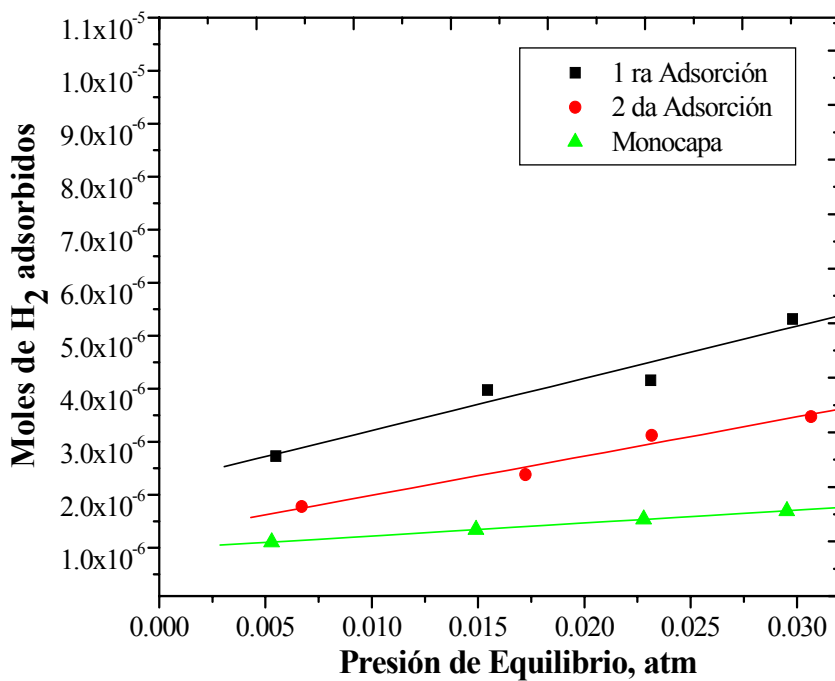


Figura 41. Isothermas de adsorción en Pt-Sn/ Al₂O₃-La₂O₃-10, 1% de Pt y 0.6% de Sn.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno del catalizador de Pt-Sn soportado en el óxido mixto de alúmina-lantana fueron presentados en la tabla 7. Los resultados de dispersión (54.2%) y tamaño de partícula (17.8 Å) concuerdan con los publicados por Del Ángel y col.¹²³ a pesar de que sus análisis se realizaron usando CO y no H₂ como en el presente trabajo. Otro dato interesante en el que ambos trabajos coinciden es en el empleo de la estequiometría, Del Ángel y col.¹²³ asumieron una relación atómica Pt/CO igual a uno, en nuestro caso también se usó una relación equiatómica de Pt/H igual a uno. Grau y col.¹²⁴ utilizaron una relación H/Pt igual a tres encontrando dispersiones del orden de 40% en catalizador de Pt/KLLa [KL: zeolita, utilizada para deshidrociclización de heptano]. Cabe destacar que el método utilizado para calcular la cantidad de platino superficial fue el de titulación de H₂-O₂ usando un sistema dinámico RT. A pesar de las diferencias en cuanto al método de medición y el soporte utilizado por Grau y col.¹²⁴, sus resultados de tamaño de partícula de Pt concuerdan con los obtenidos en este estudio.

5) Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 42 se muestran los difractogramas obtenidos de los soportes sintetizados mediante el método sol-gel. Para el caso de los óxidos mixtos, se obtuvieron materiales microcristalinos, con un alto grado de amorficidad debido a que existe una baja o nula definición cristalina en las muestras.

Para el caso de la alúmina se pueden observar pequeñas señales de difracción en los ángulos 2θ 45° y 67° correspondientes a indicios de formación de γ -Al₂O₃ de acuerdo al patrón de difracción de JCPDS21-1307. Es importante notar que a pesar de la temperatura de calcinación (600°C) se obtuvo una alúmina amorfa. Algunos autores^{86,125,126} reportan temperatura de cristalización de la γ -Al₂O₃ a 500°C.

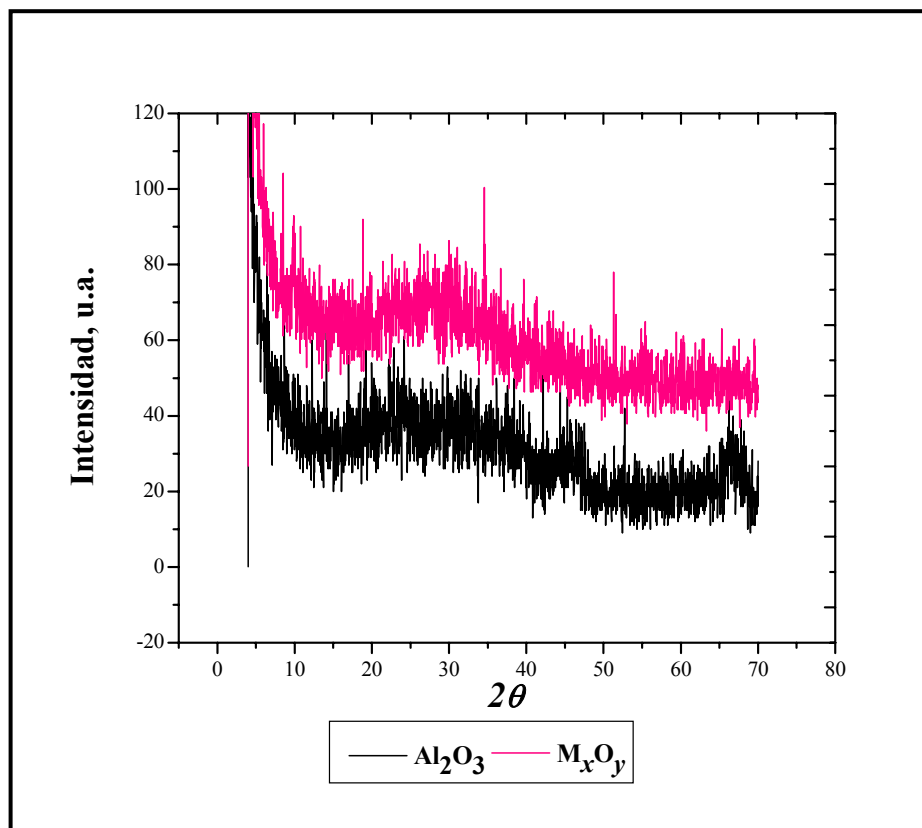


Figura 42. Difracción de rayos X de Al₂O₃ y óxidos mixtos de Al₂O₃-M_xO_y (M=Zr, Ti, La) sintetizados por sol-gel, calcinados a 600°C.

6) Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión ponen de manifiesto la morfología de los catalizadores sintetizados. Mediante esta técnica de caracterización, se obtuvieron imágenes de campo claro en donde se pudo apreciar que se sintetizaron materiales altamente porosos, y por diferencia de contraste fue posible apreciar partículas metálicas, así como aglomerados de éstas, los cuales se encuentran dispersados en los granos de los soportes catalíticos correspondientes.

En las figuras 43, 45, 47, 49 y 51, se muestran las diferentes micrografías obtenidas en los catalizadores de Pt-Sn-1 soportados en alúmina y los diferentes óxidos mixtos. Se observa que se trata de materiales porosos y uniformes, además, se puede apreciar que cada uno de los soportes presentan diferencias en su textura.

De las figuras 44, 46, 48, 50 y 52, se puede observar que la distribución de tamaño de cristal con el método de síntesis utilizado, proporcionó tamaños de cristal uniformes. Los

perfiles de distribución de tamaño de cristal para todos los casos, fueron obtenidos mediante un proceso estadístico usando para ello el paquete computacional del propio microscopio, utilizando una serie de micrografías. Para estimar el diámetro de cristal promedio (d_{MET}), los cristales fueron considerados de geometría esférica. El cálculo del diámetro promedio de partícula se efectuó mediante la razón volumen-área usando la siguiente expresión¹²⁴:

$$d_{MET} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

donde n_i es el número de cristales con diámetro d_i .

En la figura 44 se presenta el histograma de distribución de tamaño de cristal de Pt-Sn sobre alúmina pura. Se aprecia una distribución de tamaños de cristal monomodal centrada en un diámetro (d_{MET}) de aproximadamente 12Å. Si comparamos este resultado con el obtenido mediante quimisorción de H₂ (Tabla 7), se puede apreciar que ambos resultados son comparables, existiendo una diferencia de aproximadamente 1.3 Å. Además, los resultados de Santiago y col.¹¹⁹ concuerdan con los presentados en este trabajo y pueden ser comparados con los obtenidos por otros autores en donde reportan tamaños de cristal entre 18 y 21 Å para el mismo sistema Pt-Sn/Al₂O₃, pero utilizando diferentes métodos de preparación.

Los resultados de distribución de tamaño de cristal a partir de los datos obtenidos por MET permiten observar una distribución monomodal para el catalizador de Pt-Sn (1%) soportados en los óxidos mixtos de alúmina-circonia-25 centrada en un diámetro promedio de cristal de 9.7 Å; existiendo una gran diferencia (alrededor del 50%) con el dato obtenido mediante quimisorción de hidrógeno. Ésta diferencia puede ser atribuida a la baja dispersión (46.3%) de este material, trayendo como consecuencia, un dudoso análisis de MET, ya que la muestra utilizada para el análisis de MET pudiera no ser la representativa del soporte.

Pampeo y col.¹²⁷ (2004) han reportado diámetros de partícula por este mismo método para el sistema Pt/Al₂O₃-ZrO₂ iguales a 40.1 Å, pero con dispersiones inferiores (26%) a las obtenidas en el presente trabajo.

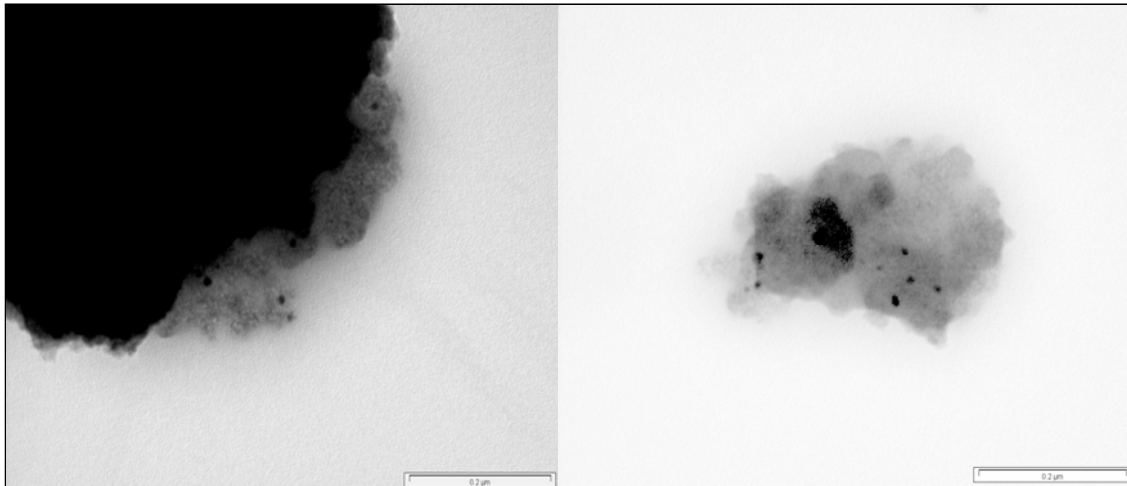


Figura 43. Micrografías del catalizador bimetalico Pt-Sn(1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃ obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Ampliación {100,000 X}.

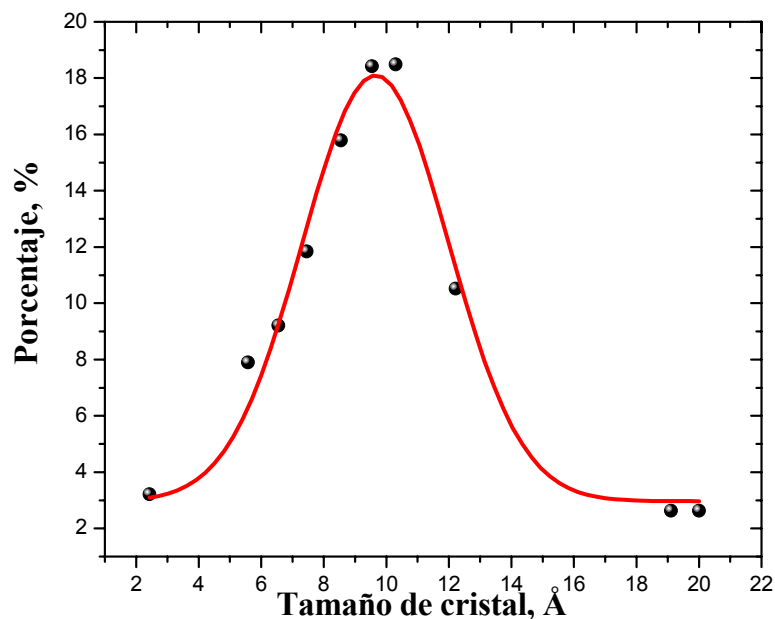


Figura 44. Distribución de tamaño de cristal en el catalizador bimetalico Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃ obtenida por MET.

Las figuras 46 y 48 permiten observar los resultados de MET de los catalizadores Pt-Sn soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania. Se aprecia una concordancia en el diámetro de partícula promedio calculado por MET (13.8 y 12.1 Å, para Al₂O₃-TiO₂-2 y Al₂O₃-TiO₂-1, respectivamente) y los resultados de quimisorción. Los resultados de MET

obtenidos para los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina-titania coinciden con los reportados por Santiago y col.¹¹⁹.

En la figura 52 se presenta el perfil de distribución de tamaño de cristal para el catalizador soportado en alúmina-lantana-10. Se trata de una distribución monomodal, cuyo diámetro promedio de cristal se centra en aproximadamente 12.5 Å. Cabe destacar, que a pesar de que el valor arrojado por esta técnica difiere en un 30% aproximadamente, con respecto a los resultados de quimisorción de H₂. Los resultados obtenidos por MET concuerdan con lo reportado por otros autores^{50,124}.

De los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión se observó que existen ligeras diferencias entre los catalizadores en tamaño y distribución de partículas metálicas. Los resultados característicos de cada material sintetizado están relacionados directamente con la naturaleza química de cada sistema. Dichos resultados sugieren indudablemente, que las diferencias en distribución de tamaño de cristal así como la dispersión de la fase metálica tendrán un impacto importante en el desempeño catalítico de los catalizadores. Éste afectará tanto la actividad, selectividad y su desactivación de los catalizadores.

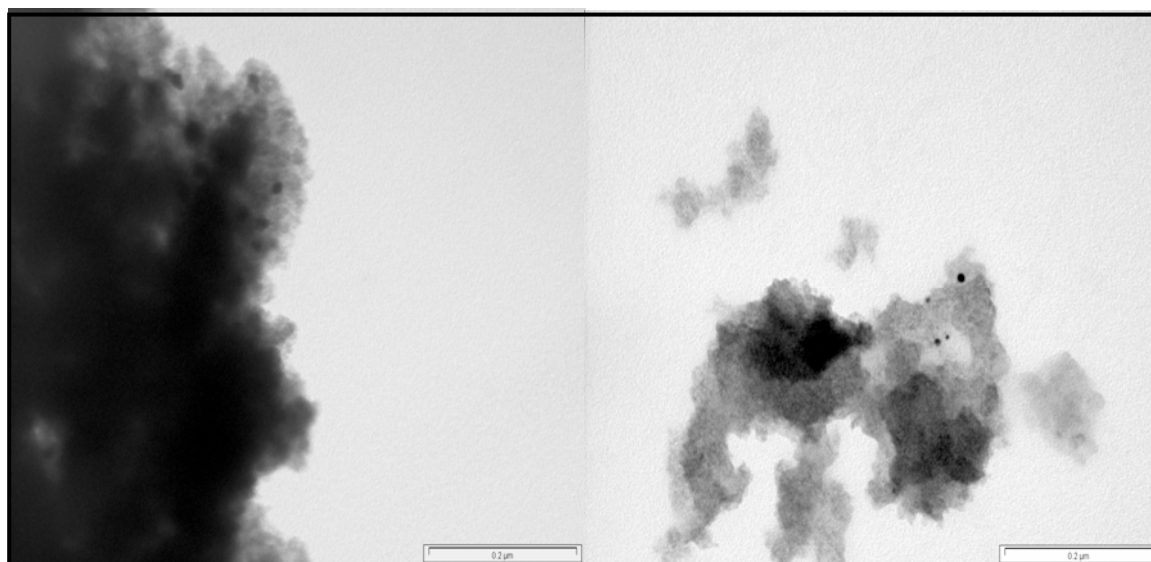


Figura 45. Micrografías del catalizador bimetalico Pt-Sn (1%)/Al₂O₃-ZrO₂-25 obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Ampliación {100,000 X}.

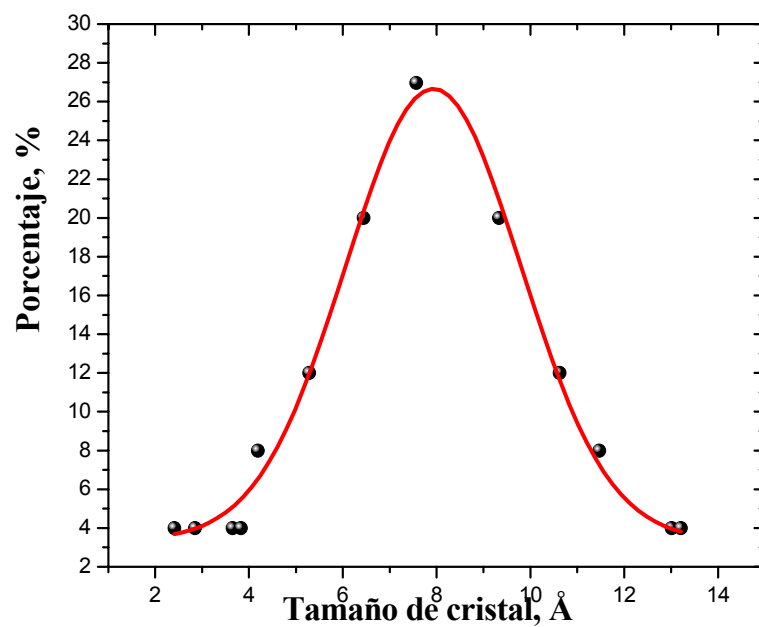


Figura 46. Distribución de tamaño de cristal en el catalizador bimetalico Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/Al₂O₃-ZrO₂-25 obtenida por MET.

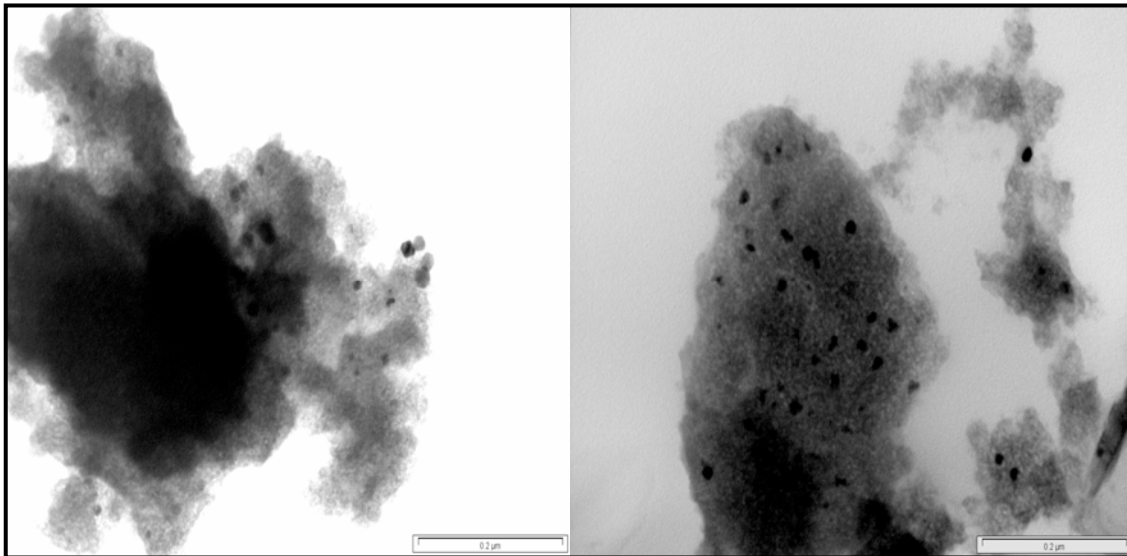


Figura 47. Micrografías del catalizador bimetalico Pt-Sn (1%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Ampliación {100,000 X}.

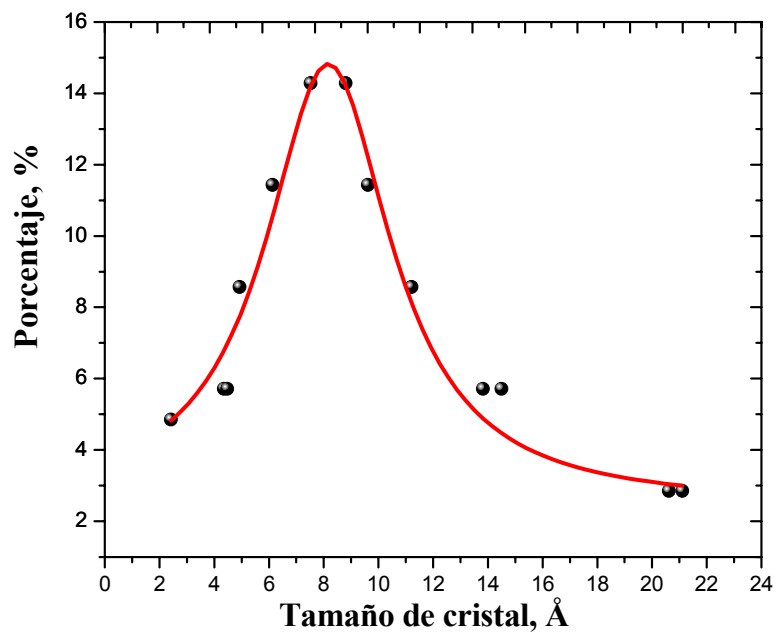


Figura 48. Distribución de tamaño de cristal en el catalizador bimetalico Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ obtenida por MET.

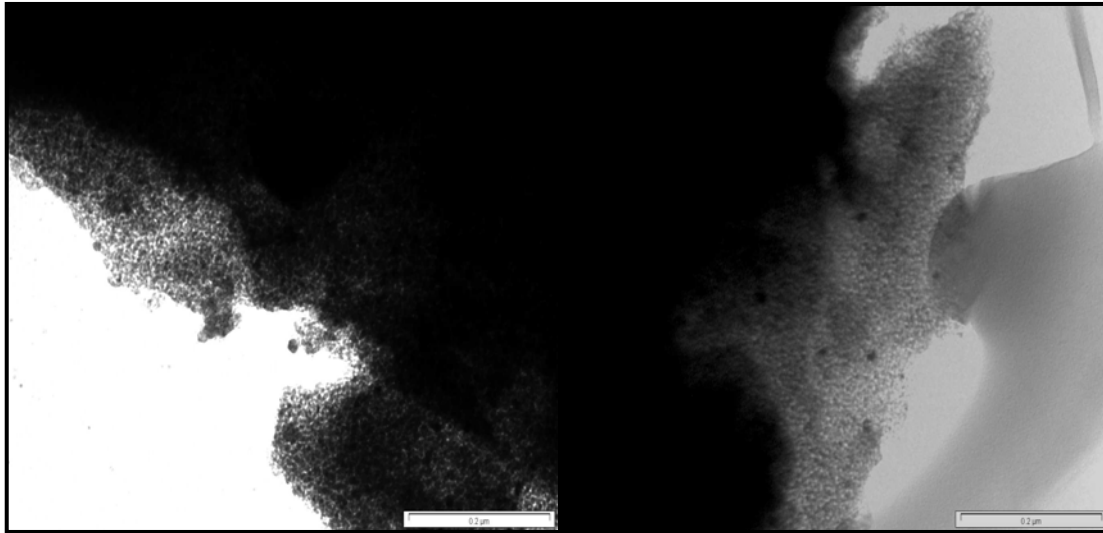


Figura 49. Micrografías del catalizador bimetalico Pt-Sn(1%)/ Al₂O₃-TiO₂-1 obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Ampliación {100,000 X}.

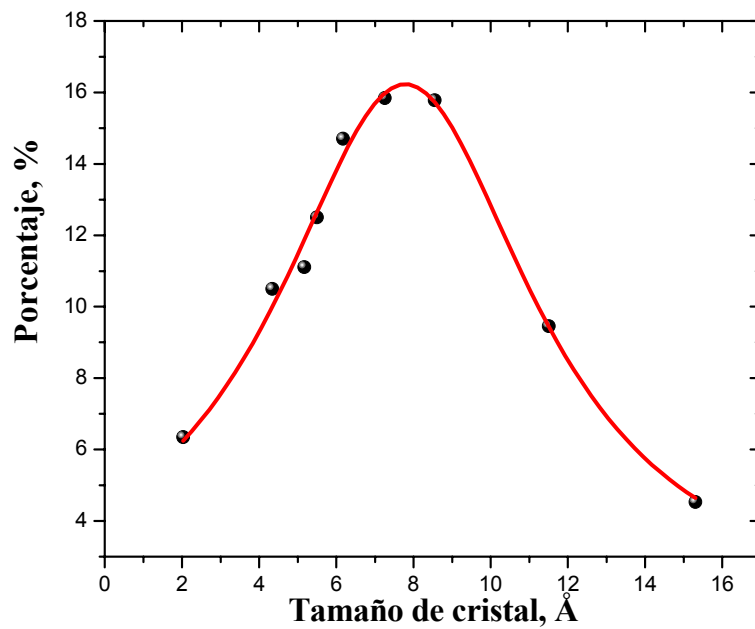


Figura 50. Distribución de tamaño de cristal en el catalizador bimetalico Pt-Sn (1%Pt y 0.6%Sn)/ Al₂O₃-TiO₂-1obtenida por MET.

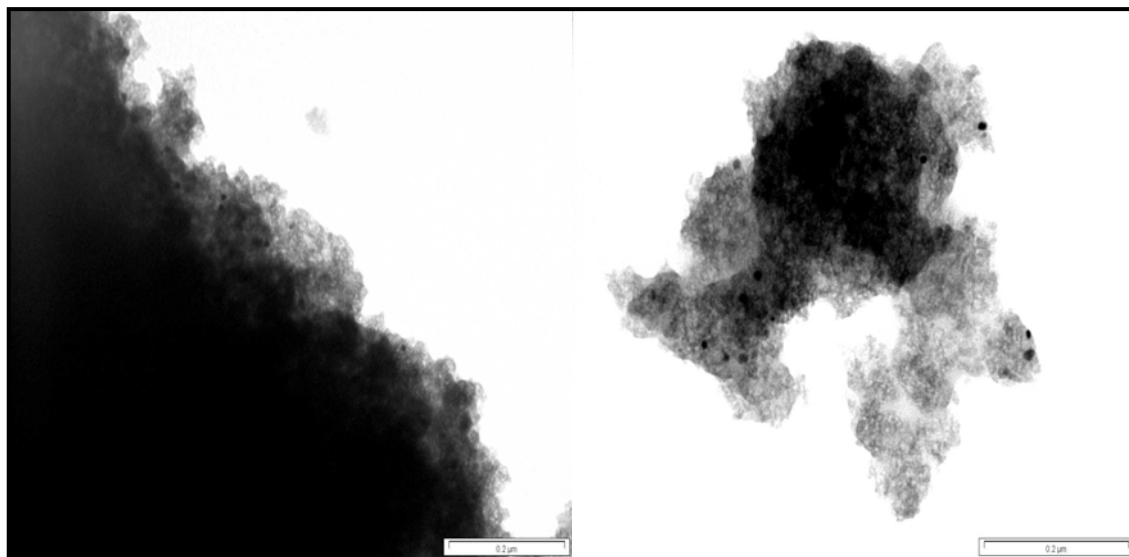


Figura 51. Micrografías del catalizador bimetalico Pt-Sn(1%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ obtenidas por microscopía electrónica de transmisión. Ampliación {100,000 X}.

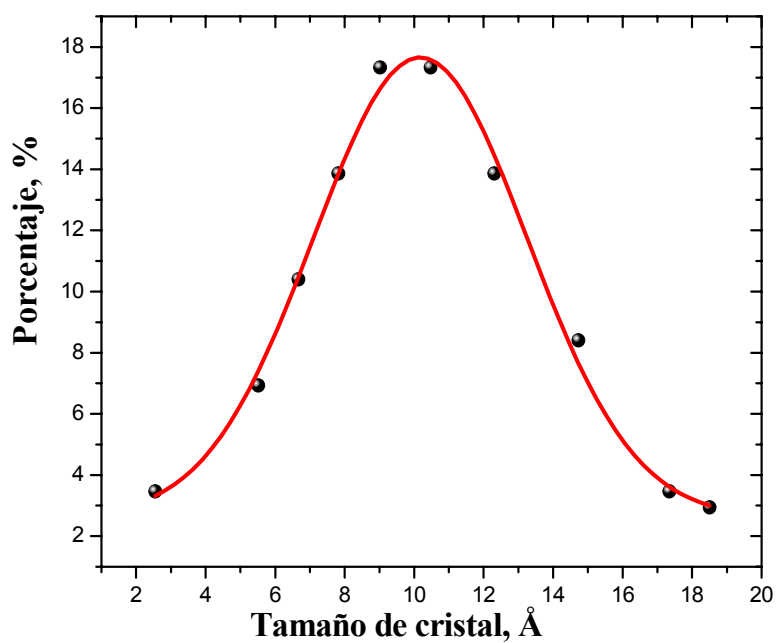


Figura 52. Distribución de tamaño de cristal en el catalizador bimetalico Pt-Sn (1%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$ obtenida por MET.

7) Desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃)

En este estudio se midió el número total de sitios ácidos (débiles y fuertes) así como la fuerza de estos sitios, usando una base fuerte. Las mediciones de acidez se realizaron mediante la termodesorción de amoniaco como molécula sonda. Normalmente en un perfil de DTP-NH₃ se observan picos o bandas anchas de desorción de amoniaco entre 150- 400°C indicando que en los materiales tienen lugar procesos de adsorción-desorción de amoniaco. Estos picos de desorción a diferentes temperaturas sugieren la interacción del amoniaco con sitios ácidos¹²⁸. Por otro lado, la existencia de un traslape o superposición de bandas de desorción es indicativo de la existencia de varios estados de adsorción. Masuda y col.^{129,130} mostraron que la desorción de amoniaco a temperatura programada es balanceada por el equilibrio de adsorción-desorción.

En la literatura, la acidez total se reporta como el número de milimoles totales de amoniaco desorbidas en función de la temperatura. Se puede relacionar la fuerza ácida de los materiales, mediante el suministro de la energía necesaria para romper el enlace formado entre el NH₃ y los sitios ácidos del soporte cuando éstos se encuentran en equilibrio. La posición máxima de la temperatura de desorción del amoniaco como función de la temperatura, es un indicativo de la magnitud de la energía de desorción de amoniaco y en consecuencia de la fuerza ácida relativa de los sitios¹³¹.

Tabla 8. Resumen de los resultados de DTP-NH₃ de los diferentes soportes sintetizados.

Soporte	Acidez débil [mmoles de NH ₃ /g cat.]	Acidez media [mmoles de NH ₃ /g cat.]	Acidez fuerte [mmoles de NH ₃ /g cat.]	Acidez total [mmoles de NH ₃ /g cat.]
Al ₂ O ₃	0.11	0.38	0.12	0.61
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -25	0.52	0.18	0.07	0.77
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2	0.20	0.18	0.052	0.43
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1	0.24	0.08	0.003	0.32
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -10	0.11	0.28	0.07	0.46

Se calculó el área bajo la curva de los perfiles de desorción de NH₃ y se relacionó con el número de sitios de ácidos. La cantidad de amoniaco quimisorbido en el soporte catalítico puede ser cuantificado mediante una curva de calibración (anexo, A.4), calculando el área bajo la curva de una concentración conocida de amoniaco. Los resultados de estos análisis son presentados en la tabla 8.

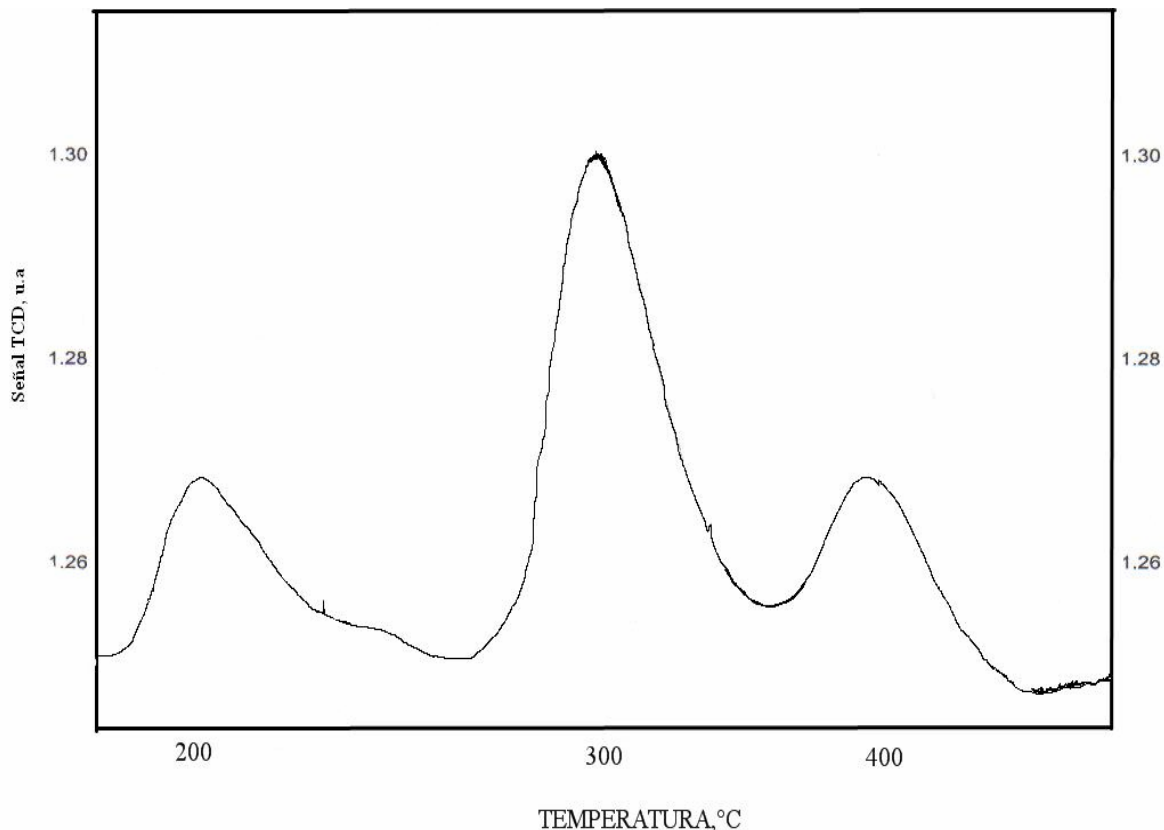


Figura 53. Desorción a temperatura programada de amoníaco en Al_2O_3 sol-gel, calcinada a 600°C .

En la figura 53 se muestra el perfil de termodesorción de NH_3 en alúmina. La cantidad total de amoníaco adsorbido en alúmina fue de 0.608 mmoles/ g de muestra, de los cuales, 18.1% se desorbieron a 200°C , 62.16% a 300°C y 19.76% se desorbió a 400°C .

Algunos autores^{129,132,133} han reportado que el amoníaco se adsorbe preferentemente en los sitios Lewis ya que son los más abundantes en la alúmina pura y que la alúmina exhibe básicamente dos tipos de sitios ácidos de Lewis (SAL). Un SAL débil relacionado con átomos de aluminio penta-coordinados (acidez tipo γ), y un segundo tipo de sitios ácidos de Lewis fuerte, comúnmente llamado tipo β asociado con los átomos de aluminio tri-coordinados que se presentan a altas temperaturas ($>200^\circ\text{C}$). A pesar de lo anterior, en este trabajo hemos limitado la interpretación de los resultados arrojados por la adsorción de NH_3 , donde se sabe que la medición de la fuerza ácida es una cantidad global, es decir, nuestra hipótesis es que el amoníaco puede adsorberse tanto en los sitios ácidos de Lewis como en los Brönsted sin presentar alguna afinidad en particular. Por ello, el primer

pico de desorción ($\approx 200^{\circ}\text{C}$) se relacionó con el desprendimiento de amoniaco que se encuentra adsorbido en los sitios ácidos débiles, la segunda banda que aparece en el termograma ($\approx 260^{\circ}\text{C}$) de la figura 53 se asoció al amoniaco adsorbido en sitios moderadamente ácidos, mientras que el tercer evento ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) es relacionó con una interacción amoniaco-sitio ácido fuerte. Los resultados mostrados para alúmina pura en la tabla 8, concuerdan satisfactoriamente con los reportados por Iñarra y col.¹¹⁹, pero son contrastantes con los reportados por Guevara y col.¹³⁴, en donde reportan alúmina sintetizada vía sol-gel con acidez casi cuatro veces mayor a la obtenida en la presente investigación.

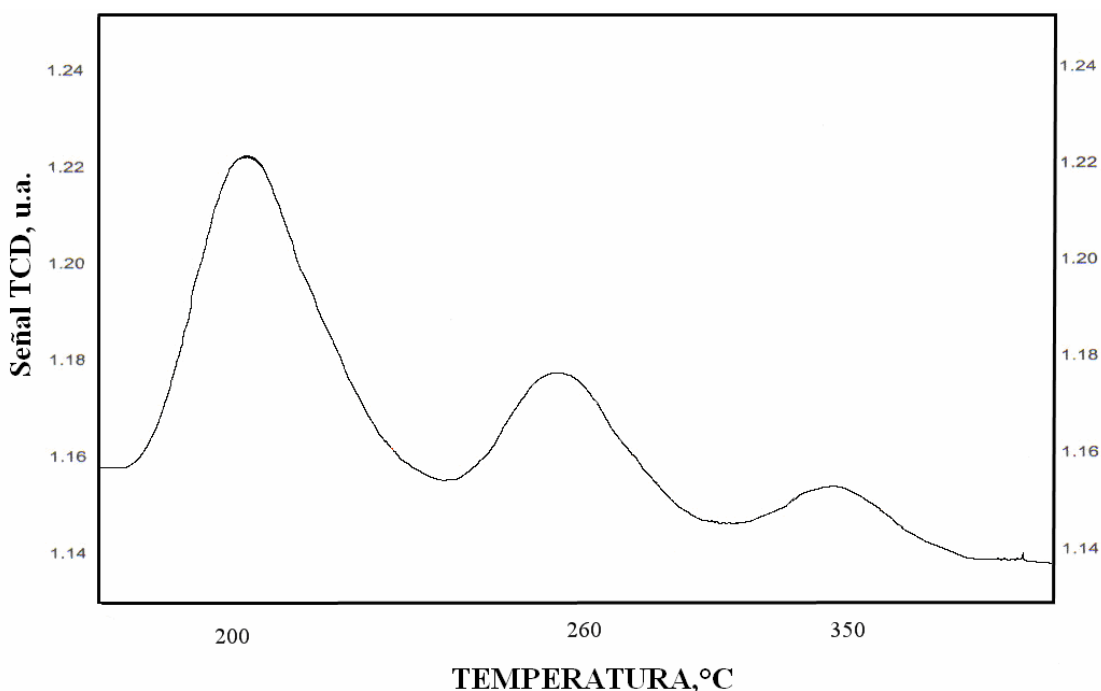


Figura 54. Desorción a temperatura programada de amoniaco en óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ sol-gel, calcinado a 600°C .

En la figura 54 se muestra el termograma obtenido en el análisis de DTP- NH_3 del óxido mixto de alúmina-circonia-25. El área total bajo la curva de las tres bandas de desorción en este soporte, fue superior a la obtenida con alúmina pura y al resto de los óxidos mixtos (tabla 8). En este material, se obtuvo una acidez total de 0.768 mmoles de NH_3/g de muestra. Se aprecia que la distribución de la fuerza ácida cambió con respecto a la alúmina pura. El óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ posee 67.4% de sitios ácidos débiles. De la cantidad de acidez total, el 23.8% son sitios medianamente ácidos y sólo el 8.8% son

sitios ácidos fuertes. El aumento en la acidez del óxido mixto alúmina-circonia-25, con respecto al de alúmina pura, es una consecuencia de la adición del catión circonio. Una posible explicación de éste fenómeno, es que al momento de llevarse a cabo el proceso de deshidroxilación, se forman enlaces de tipo Al-O-Zr, que en principio son los responsables de una mayor fuerza ácida¹³⁵. Los resultados obtenidos por esta técnica sugieren que los enlaces Al-O-Zr son de características más ácidas que los enlaces Al-O-Al. Cabe destacar que el efecto observado en cuanto a la adición del catión circonio, coincide con lo reportado por otros autores^{135,136}.

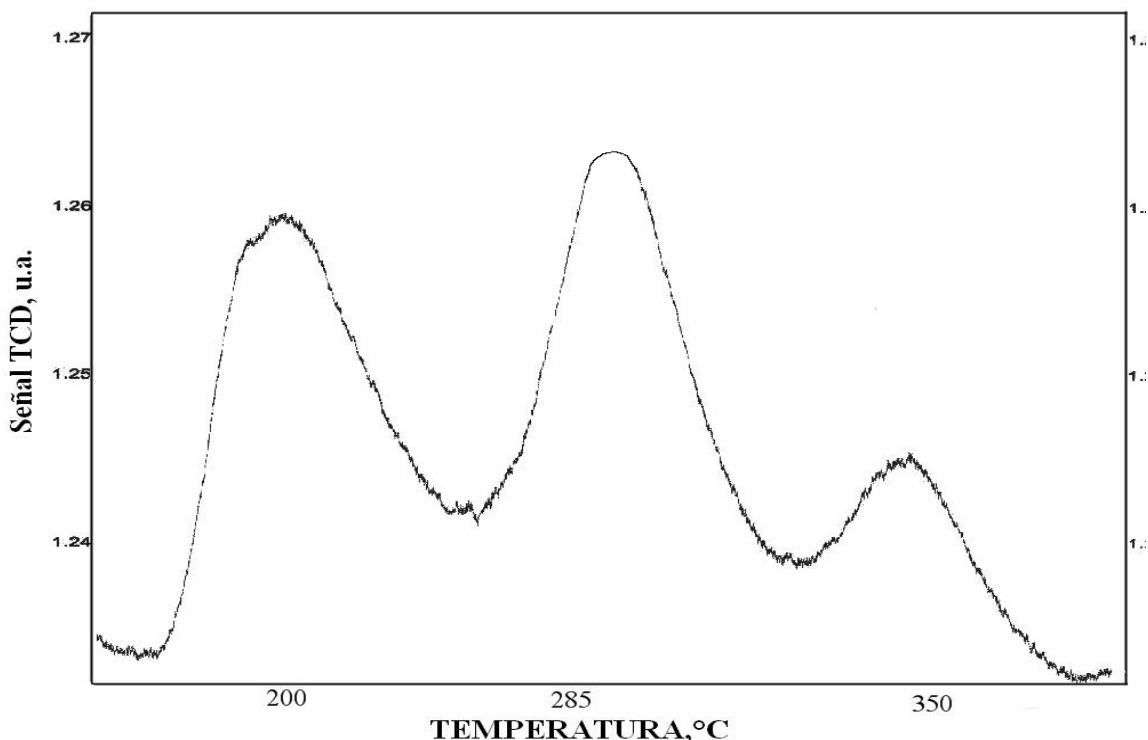


Figura 55. Desorción a temperatura programada de amoníaco en óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ sol-gel, calcinado a 600°C .

El resultado del análisis de DTP- NH_3 del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ se muestra en la figura 55 y se resume en la tabla 8. Este material presentó una acidez menor comparada con la alúmina pura. Se observó que las temperaturas de desorción fueron afectadas, al desplazarse a la izquierda del eje de las abscisas, hacia temperaturas menores. Esto es una consecuencia de la modificación del soporte por el catión de titanio. La cantidad de sitios ácidos débiles en este material (primer pico a $\approx 200^\circ\text{C}$) fue de 0.203 mmoles de NH_3/g de muestra, de sitios medianamente ácidos (segunda banda, a $\approx 285^\circ\text{C}$) fue de 0.177 mmoles

de NH_3 / g de muestra y sólo 0.519 mmoles de NH_3 / g de muestra corresponden a sitios fuertemente ácidos (tercer pico a $\approx 350^\circ\text{C}$).

En la figura 56 se presenta el resultado del análisis de termodesorción de amoníaco en el soporte alúmina-titania-1. Este material arrojó una acidez total (0.317 mmoles de NH_3 /g de muestra) menor que la presentada por el de alúmina-titania-2. Los resultados presentados en la tabla 8, indican que a medida que la relación del óxido mixto (alúmina/titania) aumenta, la acidez decrece. El efecto sobre la acidez al adicionar TiO_2 contrasta con lo reportado por Montoya¹³⁷, pero coinciden en que el sistema alúmina-titania presenta en su mayoría fuerza ácida débil y media.

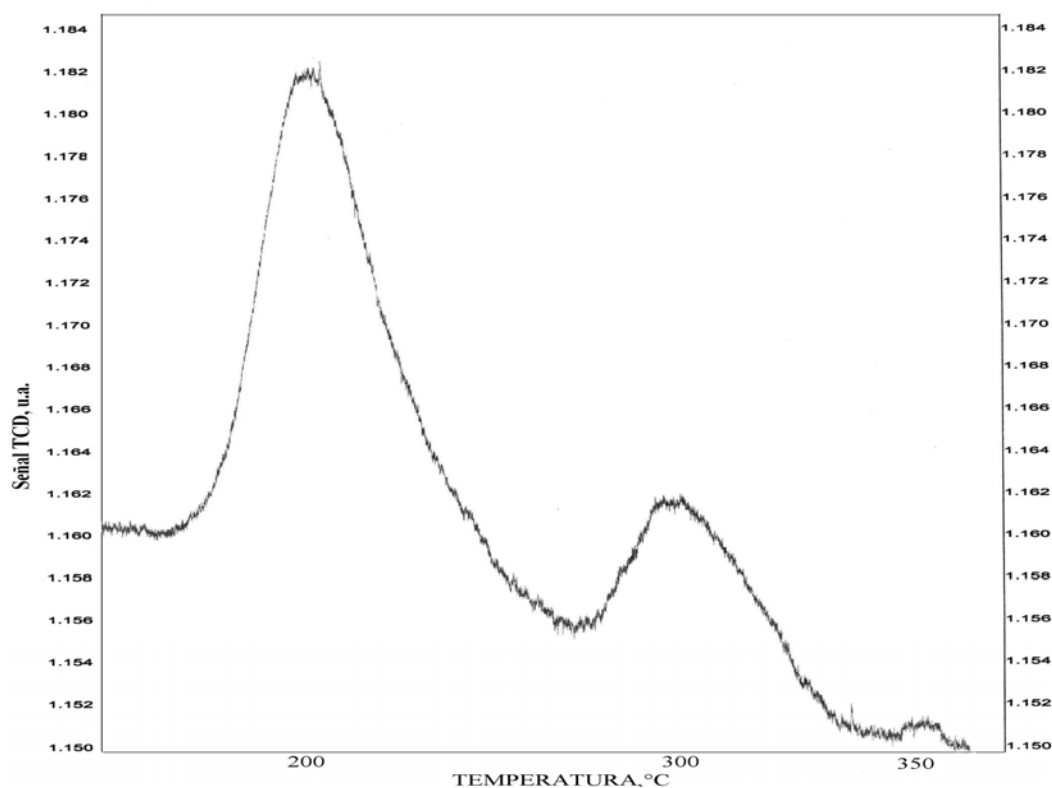


Figura 56. Desorción a temperatura programada de amoníaco en óxido mixto de Al_2O_3 - TiO_2 -1 sol-gel, calcinado a 600°C .

Finalmente, la figura 57 muestra los resultados de la desorción de amoníaco del óxido mixto de alúmina-lantana-10. Las temperaturas de desorción de acidez débil, media y fuerte del óxido mixto de alúmina-lantana-10 son similares a las presentadas por la alúmina pura. Por otro lado, se observó que el óxido mixto de alúmina-lantana-10 es un material con acidez total menor a la alúmina pura. En alúmina-lantana-10 se obtuvo una

acidez total de 0.46 mmoles de NH_3 / g de muestra. Cabe señalar, que al igual que en alúmina pura, los sitios moderadamente ácidos del óxido mixto alúmina-lantana-10 son los que prevalecen con mayor intensidad (61.2% de la acidez total), seguidos por los sitios débiles con un 23.62% y los sitios fuertemente ácidos con el 15.18% restante (tabla 8).

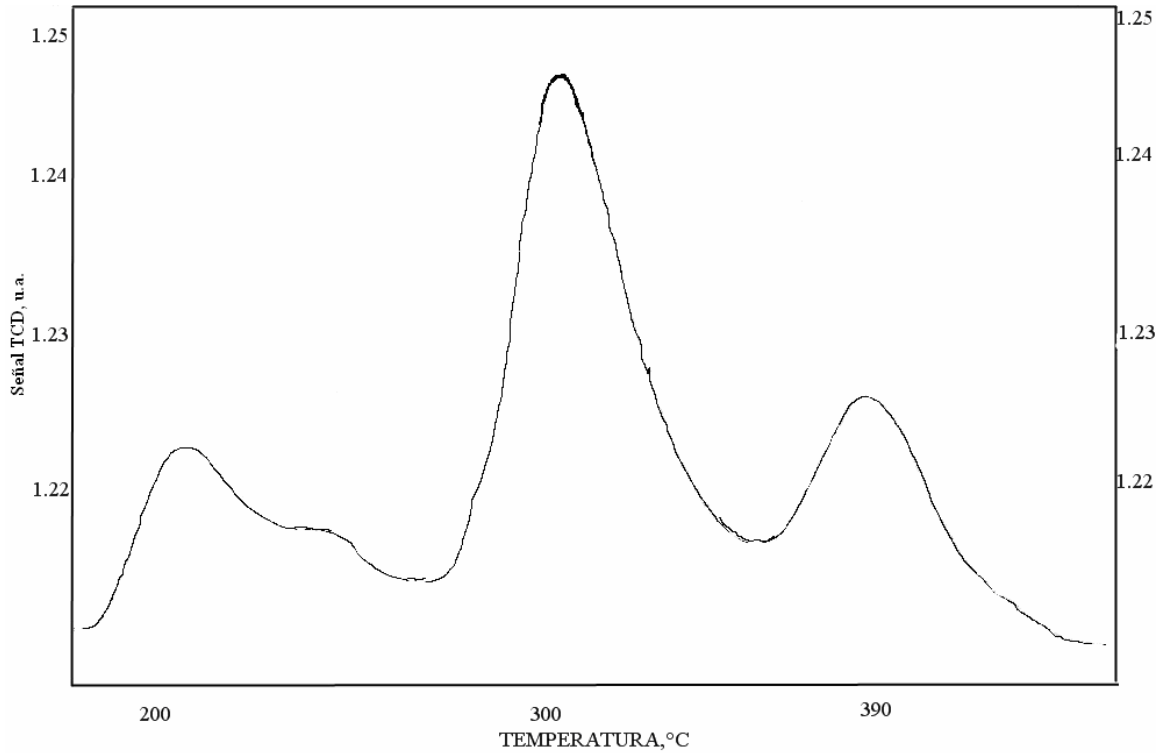


Figura 57. Desorción a temperatura programada de amoníaco en óxido mixto de Al_2O_3 - La_2O_3 -1 sol-gel, calcinado a 600°C.

B. DESEMPEÑO CATALÍTICO

1) Actividad

Como se comentó en el capítulo anterior, la actividad de los catalizadores sintetizados se probó mediante la reacción de reformación de *n*-heptano. El reactor trabajó en régimen integral, bajo las condiciones de operación descritas en la tabla 9. La elección de las condiciones de reacción se llevó a cabo mediante diferentes experimentos, en los cuales se variaron las cargas de catalizador (figura 58). Una vez seleccionada la carga de catalizador (150 mg), se eliminaron los efectos de transferencia de masa (difusión externa) para asegurar que el proceso estuviese gobernado por la reacción superficial.

Es importante señalar que la carga metálica de 0.5% de Pt en los catalizadores, sólo se utilizó como una medida de comparación para observar la influencia de la carga metálica en el comportamiento de los sistema catalíticos, en la actividad, desactivación y en la selectividad.

Tabla 9. Condiciones de operación del reactor

Temperatura (°C)	500
Presión (atm)	1
Presión parcial de <i>n</i> -heptano (atm)	0.015
Carga de catalizador (mg)	150
Gasto volumétrico (cc/min)	70
Tiempo espacio másico (τ , mg cat.min/cm ³)	2.15

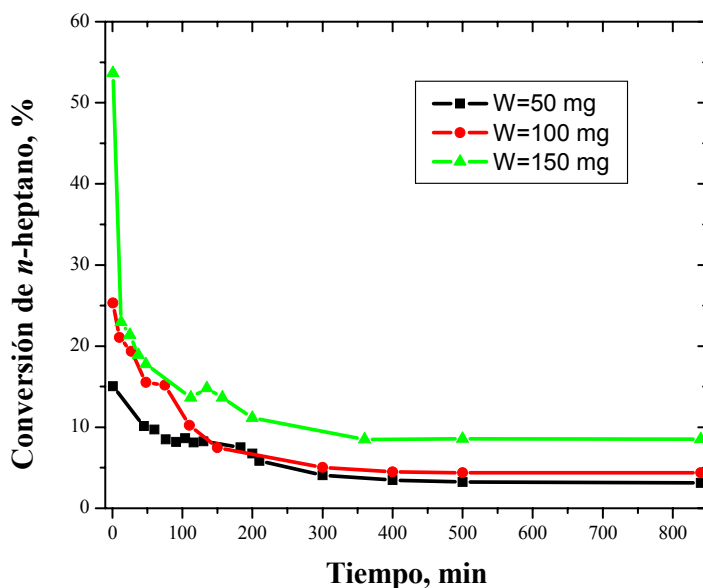


Figura 58. Conversión de *n*-heptano en función de la carga del catalizador y flujo volumétrico de 50 cc/min.

Para eliminar los efectos del transporte de masa externa, se realizaron experimentos variando únicamente el gasto volumétrico de la corriente hidrógeno/*n*-heptano, permaneciendo constantes las siguientes variables del reactor: temperatura, presión, y carga del catalizador. Éstos resultados se presentan en la figura 59. Se aprecia que después de 60 cc/min de gasto volumétrico, la velocidad de reacción de *n*-heptano (A) fue casi constante. Por lo anterior, se consideró que los efectos de transporte a las condiciones de operación en el presente trabajo son nulos o bien, despreciables.

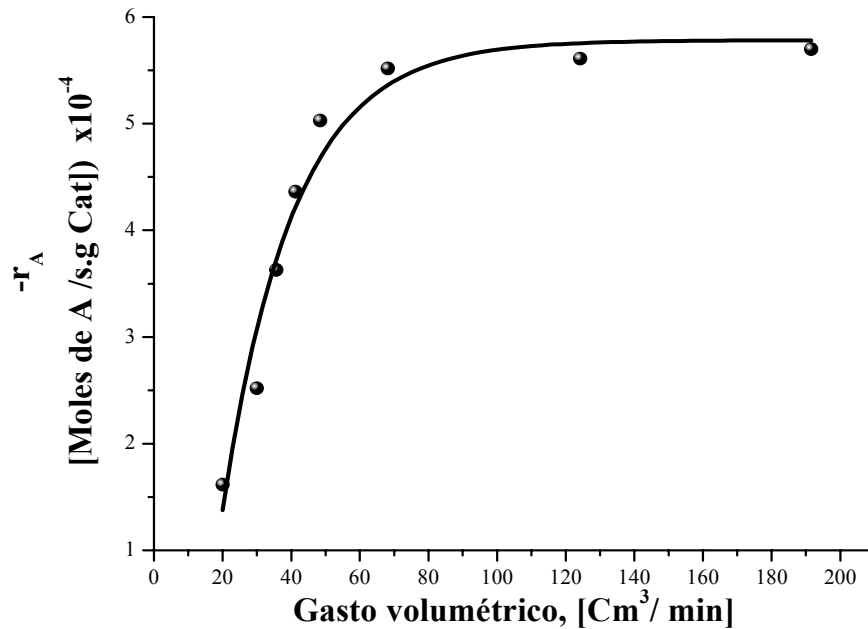


Figura 59. Velocidad de reacción del *n*-heptano a los 2 minutos de reacción como función del gasto volumétrico en el reactor.

La medición de la actividad de los catalizadores se llevó a cabo mediante la obtención de la conversión de *n*-heptano en la reacción como función del tiempo. En la figura 60 se muestran los resultados obtenidos con el catalizador Pt-Sn soportado en alúmina con cargas metálicas de 1% de Pt y 0.6% de Sn (Pt-Sn-1) y catalizadores de Pt-Sn con 0.5% de Pt y 0.3% de Sn (Pt-Sn-0.5).

En la figura 60 se observa el efecto de la carga metálica sobre la conversión. El catalizador Pt-Sn-1 alcanzó una conversión de *n*-heptano inicial de 43% y el catalizador Pt-Sn-0.5 alcanzó una conversión máxima inicial de 29%. Se observa que el perfil de conversión decrece rápidamente hasta los 50 minutos de reacción para ambos casos. Para

el caso del catalizador Pt-Sn-1 éste decaimiento fue más pronunciado, encontrándose que a 50 minutos de reacción éste catalizador tuvo una pérdida de actividad de 46%. Mientras que el catalizador con Pt-Sn-0.5, perdió un 39.7% de actividad. También se observa que los catalizadores no se desactivan completamente (por lo menos a los 400 minutos de reacción), es decir, después de 100 minutos de reacción el catalizador tiene una conversión residual. Para los catalizadores de Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5 soportados en alúmina se alcanzó una conversión residual de 20 y 12%, respectivamente.

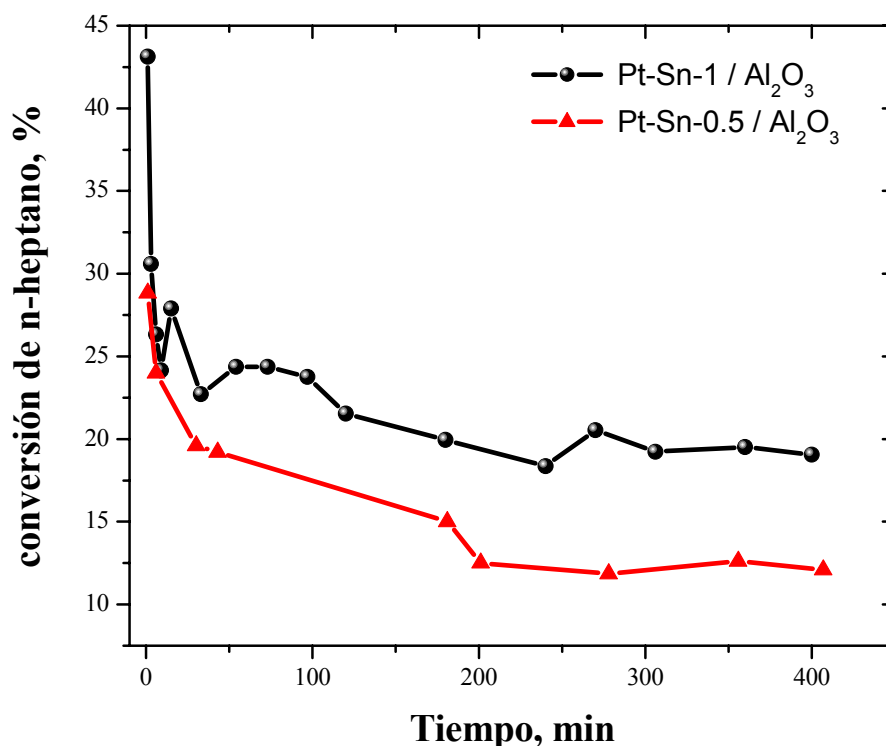


Figura 60. Conversión de n-heptano en catalizadores de Pt-Sn, soportados en Al₂O₃.

La actividad del sistema catalítico Pt-Sn/Al₂O₃ ha sido probado en diferentes aplicaciones por diversos autores^{2,111,112,120}, se pueden mencionar el reformado de naftas y química fina. Estos sistemas son ampliamente utilizados en reacciones en donde se requieran catalizadores capaces de hidrogenar o bien deshidrogenar compuestos.

Los resultados de conversión mostrados anteriormente para el sistema Pt-Sn/Al₂O₃ coinciden con los reportados por otros autores^{85,119} aplicados a la RC con condiciones similares de reacción. Cabello y col.¹³⁸ estudiaron el reformado de *n*-heptano con el sistema Pt-Ge/Al₂O₃-Cl encontrando conversiones iniciales de *n*-heptano comparables con

los mostrados en el presente trabajo. Por otro lado, Pieck y col.¹¹⁰ reportaron actividades para el sistema Pt-Sn/Al₂O₃ cercanas al 70% de conversión de ciclohexano a 400°C y presión atmosférica.

Los resultados de actividad de los catalizadores Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5 soportados en el óxido mixto de alúmina-circonia-25 son presentados en la figura 61. La actividad de estos catalizadores es mucho menor en comparación con los catalizadores soportados en alúmina pura. Para este sistema catalítico se obtuvo una conversión inicial de *n*-heptano de 12.51 y 5.25 % usando Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5, respectivamente. Ambos catalizadores arrojaron una conversión residual muy baja de aproximadamente 1.3%. El comportamiento en actividad de estos catalizadores es comparable con los resultados de Guevara y col.¹³⁴ pero contrastan con los reportados por Santiago y col.¹¹⁹ ya que reportan actividades en Pt-Sn/Al₂O₃-ZrO₂ superiores que en Pt-Sn/Al₂O₃.

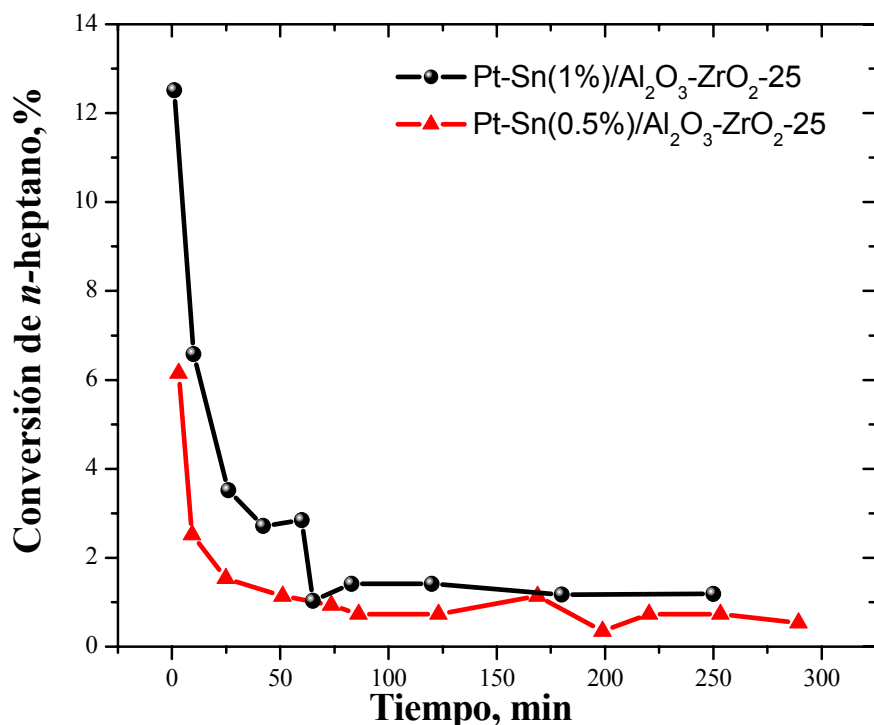


Figura 61. Conversión de *n*-heptano en catalizadores de Pt-Sn, soportados en el óxido mixto de Al₂O₃-ZrO₂-25.

Recientemente Pompeo y col.¹²⁸ han reportado que la modificación de Al₂O₃ con ZrO₂ ayuda a estabilizar catalíticamente a la alúmina e inhibe la desactivación por depósitos de coque. Lo anterior está en desacuerdo con los resultados presentados en las figuras 60 y

61 debido a que existen mayores desactivaciones en los catalizadores de Pt-Sn soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (79.2% a 50 minutos de reacción) que en los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina pura (46.1% a 50 minutos de reacción).

La baja actividad de los catalizadores de Pt-Sn soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$, comparada con el catalizador de referencia (Pt-Sn/ Al_2O_3), puede ser atribuida por un lado, a la baja dispersión de la fase metálica soportada (tabla 7) y por otro, a la alta acidez (tabla 8) de éste catalizador, dando como resultado una alta desactivación inicial.

Los resultados de actividad obtenidos con el catalizador bimetalico Pt-Sn en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ (figura 62), muestran que este sistema proporcionó una mayor actividad inicial (60%) comparada con el catalizador de Pt-Sn soportado en alúmina pura. Sin embargo, su actividad después de 100 minutos de reacción fue menor que la alcanzada por la alúmina pura. Para el caso de Pt-Sn-1/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ se tuvo una conversión residual superior al 7%, mientras que para Pt-Sn-0.5/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ esta conversión fue del orden del 2.6%.

La actividad del catalizador Pt-Sn-1/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ a los 50 minutos de reacción disminuyó en un 80%.

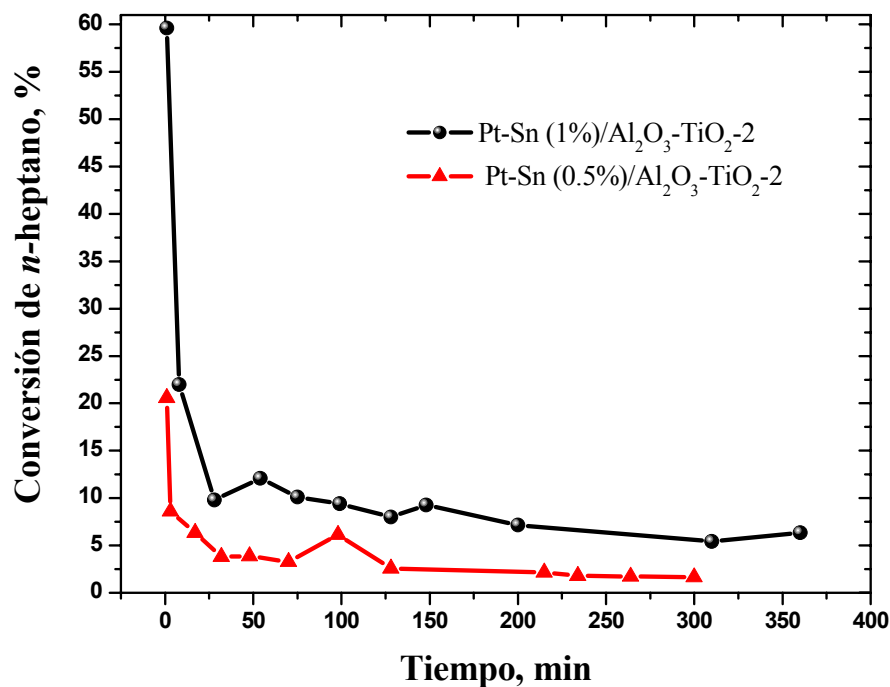


Figura 62. Conversión de n-heptano en catalizadores de Pt-Sn, soportados en el óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$.

En la figura 63 se presentan los resultados de actividad catalítica del sistema Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5 soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$. Estos catalizadores presentaron menor actividad comparada con los catalizadores de Pt-Sn soportado en alúmina pura y alúmina-titania-2. La actividad inicial alcanzada por el catalizador Pt-Sn-1/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ fue del 31% y su actividad residual fue del 2%.

Por otro lado, los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina-titania-1 tuvieron una mayor desactivación (92%) que los soportados en alúmina-titania-2. Dicha desactivación está estrechamente relacionada con la alta dispersión metálica del primer material (tabla7).

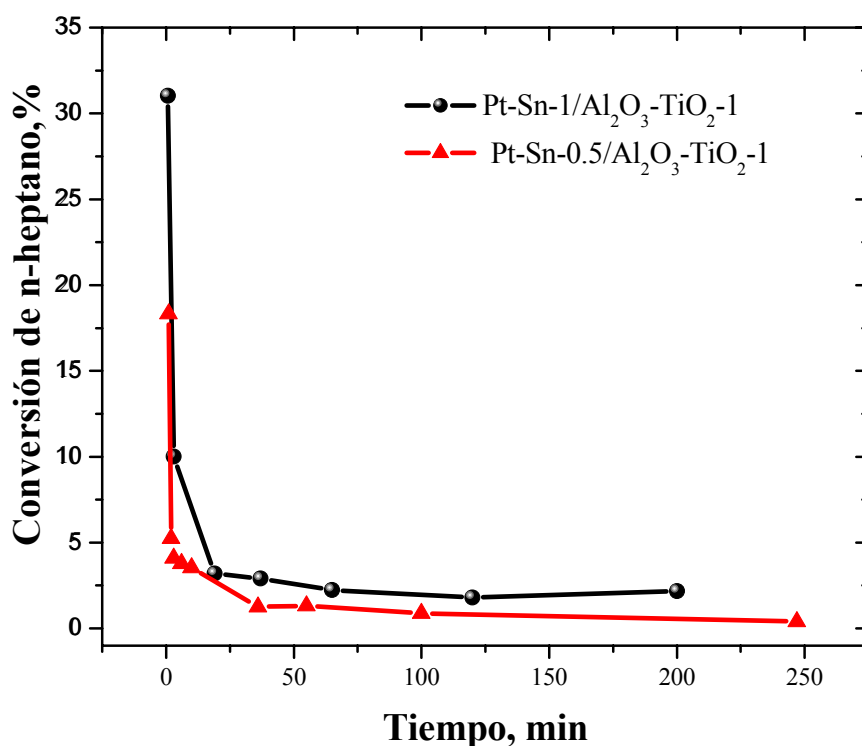


Figura 63. Conversión de n-heptano en catalizadores de Pt-Sn, soportados en el óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$.

Los catalizadores soportados en alúmina-titania en ambas relaciones molares exhibieron resultados interesantes desde el punto de vista de la actividad. Se observó un cambio sustancial en el perfil de conversión de los catalizadores de Pt-Sn soportados en Al_2O_3 pura y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$. Dado que existe poca diferencia en la dispersión y tamaño de cristal (tabla 7) en estos materiales, se infiere que la diferencia en actividad puede ser justificada

por la diferencia en fuerza ácida y se cree que pudieran estar participando diferentes tipos de acidez (Lewis y Brönsted).

Lu y col.¹³⁹ reportaron recientemente la ausencia del efecto SMSI en catalizadores de Pt soportados en TiO₂-ZrO₂ en relación equimolar del óxido mixto. Encontraron que después de la activación a 500°C estos materiales conservan sus propiedades quimisorbtivas y la actividad en la hidrogenación de naftenos.

Algunos autores han asociado la alta pérdida de actividad de los catalizadores soportados en alúmina-titania equimolar con la existencia del efecto SMSI debido a que, en estos materiales se tiene la existencia de una mayor proporción de enlaces Ti-O-Ti. Ésto facilita la reducción de los iones Ti⁴⁺ a Ti³⁺ favoreciendo la aparición de la interacción fuerte metal-soporte^{126,140}. Fogger y Anderson¹⁴¹ observaron en los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃-TiO₂-1 un comportamiento similar en actividad al encontrado en el presente estudio, relacionando la gran pérdida de actividad de estos catalizadores (respecto a los soportados en alúmina) con el estado SMSI. Lo anterior contrasta con lo reportado por Haller y Resasco¹⁴², quienes reportaron que las reacciones de isomerización, hidrogenación y deshidrogenación de hidrocarburos no son influenciadas de manera importante por el estado SMSI de los catalizadores empleados y que las reacciones de hidrogenólisis son afectadas en varios órdenes de magnitud con dicho estado SMSI.

Comparando los resultados de actividad de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina-lantana -10 (figura 64), con todos los resultados presentados anteriormente, se observa que estos catalizadores fueron los que presentaron mayor actividad.

El catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃-La₂O₃-10 alcanzó una actividad de 70% y a los 50 minutos de reacción, éste catalizador sólo sufrió una pérdida de actividad de 17%, arrojando una conversión residual del 48%. Es de notar, que la conversión remanente de este catalizador representa una actividad mayor que la obtenida inicialmente por el catalizador Pt-Sn-1 soportado en alúmina pura. El catalizador Pt-Sn-0.5/Al₂O₃-La₂O₃-10 presentó una conversión inicial de 38% y una conversión residual de 20.5%. En este catalizador se encontró que la desactivación a los 50 minutos de reacción fue 46%.

El comportamiento de este catalizador se puede correlacionar directamente con el efecto de la naturaleza química del soporte. En el catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃-La₂O₃-10 se encontró una ligera diferencia en acidez comparada con el catalizador de referencia (Pt-

Sn/Al₂O₃), a pesar de su similitud en el comportamiento en fuerza ácida. Si bien es cierto que la acidez del catalizador juega un papel importante en su desempeño catalítico, en el presente estudio se encontró que también la dispersión de la fase metálica del catalizador juega un importante rol en el desempeño del catalizador. Podemos decir, a manera de conclusión, que para la reformación de *n*-heptano son necesarios materiales con acidez y dispersión metálica moderada. En cuanto a la influencia de la lantana, los resultados sugieren, que la presencia de este catión inhibe la formación de especies carbonaceas, ya que La₂O₃ promueve la desgasificación de los precursores o intermediarios de coque sobre la superficie de los metales. Cabe destacar, que los resultados de deshidrociclización de *n*-heptano a 450°C reportados recientemente por Grau y col.¹²⁴, son concordantes con lo expuesto sobre el efecto de adición del óxido de lantano en este trabajo. De la misma manera estos resultados coinciden con los publicados por Santiago y col.¹¹⁹, aunque existen otros autores⁸⁷⁻⁸⁸ que han reportado efectos de la lantana contradictorios en estudios de deshidrogenación de ciclohexano y metilciclopentano a 300 y 350°C, respectivamente.

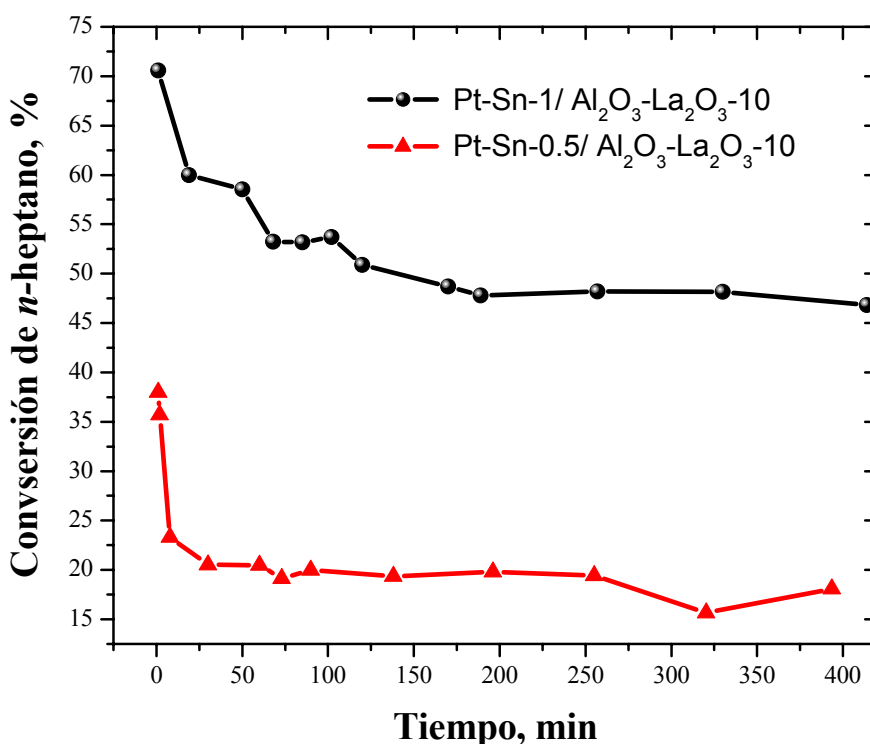


Figura 64. Conversión de *n*-heptano en catalizadores de Pt-Sn, soportados en el óxido mixto de Al₂O₃-La₂O₃-10.

2) Rendimiento

En las figuras 65 y 67-71 se muestra la distribución de los productos de reacción detectados por cromatografía de gases. Sólo se presentan los principales productos de reacción tales como: tolueno, benceno, metilciclopentano (MCP) y ligeros, aunque en algunos casos se detectaron trazas de compuestos como: *n*-hexano, ciclohexano y metilciclohexano. Llamamos ligeros a un conjunto de compuestos gaseosos (C₁-C₄) productos de la reacción de desintegración, los cuales no pudieron ser separados individualmente mediante la columna empleada en este trabajo. En este estudio se define el rendimiento como la fracción (moles de *i*/ moles totales) de un compuesto *i* en la corriente de productos de reacción, expresado en porcentaje molar. El rendimiento es obtenido directamente con las áreas bajo las curvas de los cromatogramas del análisis.

Tabla 10. Resumen del desempeño catalítico de catalizadores de Pt-Sn, 1% Pt y 0.6% Sn probados en la reformación de *n*-heptano en función del soporte probado.

Catalizador	X_{nC_7} [%]	$X_{nC_{750}}$ [%]	TOF_{50} [min ⁻¹]	Desactivación t= 50 min. [%]	% de Producción a $X_{nC_7} = 20\%$		
					Tolueno	Ligeros	Benceno
Al ₂ O ₃	44	23.7	18.9	46.1	12.32	4.38	1
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -25	12.5	2.6	3.5	79.2	n.a.	n.a.	n.a.
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2	60	12.1	3.9	79.8	16.63	1.86	0.063
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1	31.1	2.54	45.9	91.8	16.24	1.08	1.68
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -10	70.5	58.5	72.8	17.0	19.40	0.52	0

X_{nC_7} : Conversión de *n*-heptano inicial., $X_{nC_{750}}$: Conversión de *n*-heptano a 50 min. de reacción., n.a.: no alcanzado, TOF₅₀ : tur over frecuencia a 50 minutos de reacción.

En la figura 65 se reportan los perfiles de distribución de productos de la reacción de reformación de *n*-heptano utilizando catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina pura. Se observa que para ambos casos (Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5) el tolueno y los productos ligeros, provenientes de la reacción de desintegración, son los compuestos que se produjeron en mayor cantidad. Los resultados de la distribución de productos en este catalizador son concordantes con los publicados por Liu y col.⁴. En el catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃ se observó un rendimiento inicial de benceno de 4%, se cree que éste fue disminuyendo a medida que los sitios metálicos del catalizador se fueron desactivando. De la tabla 10 se observa que para este material se produjeron aproximadamente 1% de benceno a 20% de conversión de *n*-heptano. Grau y col.¹²⁴ han reportado una distribución de productos

semejantes a las presentadas en la figura 65. Estos autores reportan rendimientos de benceno alrededor del 1.7% a una conversión 31%. Cabe destacar, que se logró identificar en la corriente de los productos de reacción al metilciclopentano (MCP) y trazas de metilciclohexano, dichos compuestos han sido identificados por otros autores^{2,5,143,144} como los principales precursores de coque en la reformación catalítica. En el caso de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina pura, se aprecia cómo el rendimiento inicial (8%) del MCP fue disminuyendo a medida que el catalizador perdía actividad hasta obtener rendimientos inferiores al 2%.

En la figura 67 se muestran los resultados del catalizador Pt-Sn soportado en el óxido mixto de alúmina-circonia-25. Para el caso de Pt-Sn-1 los compuestos ligeros fueron los principales productos de reacción. De igual forma, para el caso de Pt-Sn-0.5, hubo una gran producción de ligeros, mejorando la producción de tolueno, dando como resultado rendimientos de productos ligeros y tolueno comparables. La diferencia en actividad y rendimiento de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina pura y en el óxido mixto de alúmina-circonia-25, se atribuye a dos factores principalmente: primero, podemos apreciar que el catalizador con más sitios ácidos (tabla 8) es precisamente el soportado en alúmina-circonia-25. La fuerza de los sitios ácidos débiles son las más abundante en este soporte, por lo que se supone que al iniciar la reacción, este catalizador presenta principalmente reacciones de desintegración; desactivando todos los sitios ácidos débiles, quedando activos sólo los medianos y fuertemente ácidos (0.2503 mmoles de $\text{NH}_3/\text{g cat.}$) que en su conjunto sólo representan aproximadamente el 32.6% de la acidez total del catalizador. Si comparamos la acidez de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina-circonia-25 con los sitios ácidos (moderados y fuertes, 0.49 mmoles $\text{NH}_3/\text{gr cat}$) de la alúmina, se puede observar, que en el catalizador soportado en el óxido mixto de alúmina-circonia-25, después de que se desactivan los sitios débiles, sólo están disponibles para la reacción el 50.2% de los mmoles de NH_3 por gramo disponible en la alúmina (parámetro b, de la tabla 11).

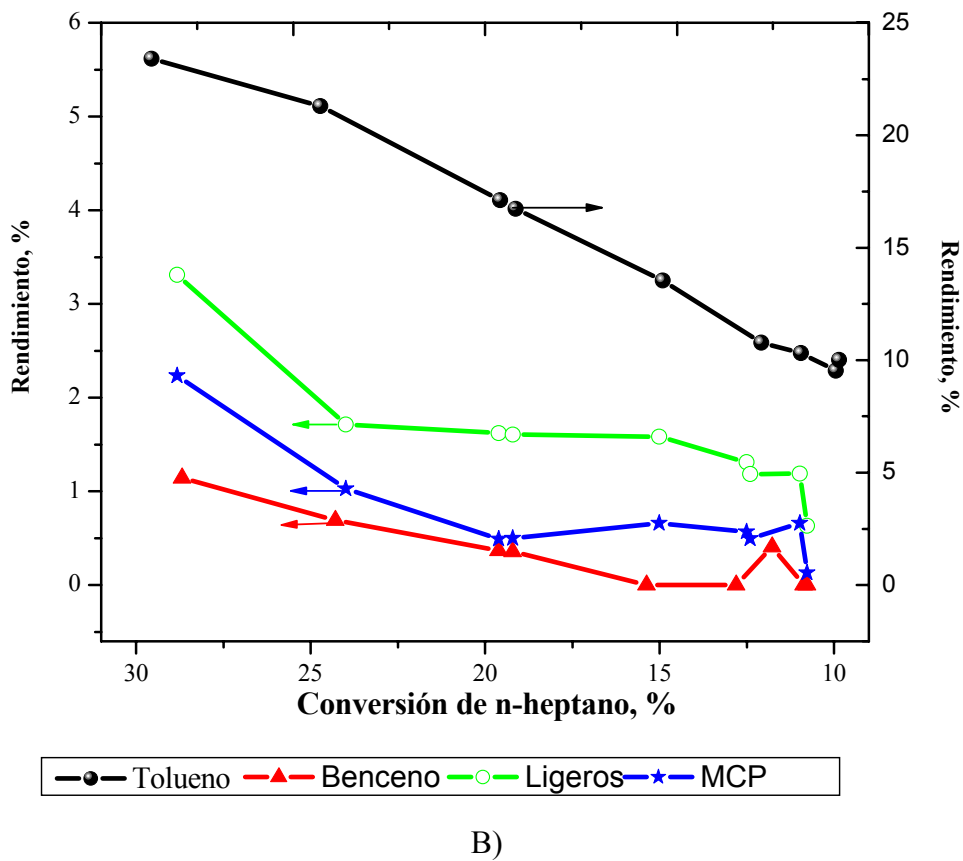
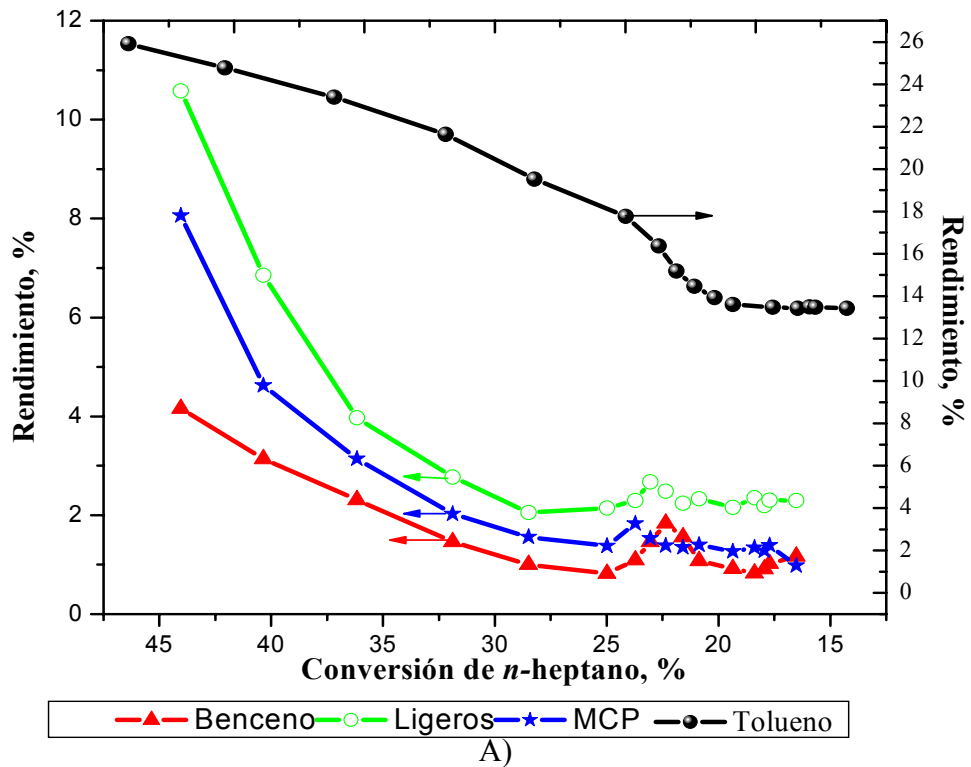


Figura 65. Distribución de los principales productos de reacción:
 A) Pt-Sn-1/Al₂O₃ y B) Pt-Sn-0.5/Al₂O₃

Un segundo factor que influyó en el desempeño de este catalizador, fue la diferencia en la interacción metal-soporte. Con los resultados de quimisorción (tabla 7) se apreció que el catalizador soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ fue el que adsorbió menor cantidad de H_2 . Por ende, es el que posee una cantidad menor (0.723×10^{18} átomo metálicos/ g cat) de átomos metálicos superficiales susceptibles de la reacción, comparados con la alúmina pura (1.140×10^{18} átomo metálicos/ g cat). Los resultados obtenidos en este estudio son contradictorios a los alcanzados recientemente por Santiago y col.¹¹⁹, en donde se utilizó un catalizador de $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-2}$ operado en un reactor en régimen diferencial a 500°C . Santiago y col.¹¹⁹ observaron un pequeño incremento en la actividad de éste catalizador, con respecto al soportado en alúmina pura. De acuerdo a los productos de reacción y a las trazas obtenidas de iso y cicloparafinas de heptano y hexano respectivamente, se puede sugerir que este catalizador presenta inicialmente la reacción de desintegración (ruta 1-7, de la figura 66) y una vez desactivados la mayor parte de sus sitios ácidos, se favorece a la red de reacciones de la ruta 1-2-5-6-4 (figura 66). Los resultados de DTP-NH_3 y quimisorción de H_2 , sugieren que los pasos limitantes son, tanto los sitios ácidos como los metálicos (por su baja dispersión), dando como resultado bajas actividades.

La figura 68 muestra los perfiles de distribución de los principales productos de reacción en catalizadores de Pt-Sn soportados en el óxido mixto de alúmina-titania-2. Se observa que para ambos casos los resultados de rendimiento fueron similares. Por comparación de los resultados de desempeño catalítico obtenidos en $\text{Pt-Sn-1/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ y los obtenidos con $\text{Pt-Sn-1/Al}_2\text{O}_3$, se aprecia que el catalizador $\text{Pt-Sn-1/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$, a pesar de alcanzar conversiones iniciales más altas, produce menos cantidad de productos de desintegración y benceno, desfavoreciendo la ruta de reacción 1-7 de la figura 66. Del análisis de DTP-NH_3 se observó que el catalizador $\text{Pt-Sn-1/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ fue el que menos fuerza ácida presentó, por lo que se puede decir, que la acidez es un fenómeno primordial en la selectividad y rendimiento de este tipo de catalizadores. Del perfil de conversión (figura 62), podemos apreciar que este catalizador tuvo una pérdida de actividad muy grande (80%), misma que se relaciona con la gran cantidad de átomos metálicos superficiales iniciales en el catalizador (2.76×10^{18} átomos metálicos /g cat) comparado con los otros catalizadores sintetizados.

Los resultados de rendimiento contra conversión de *n*-heptano arrojados por el catalizador de Pt-Sn-1 y Pt-Sn-0.5 soportado en Al₂O₃-TiO₂-1, son presentados en la figura 69. Al igual que en los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina pura y el óxido mixto de alúmina -titania-2, el producto principal de reacción fue el tolueno. Para el catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃-TiO₂-1 el principal precursor de coque no fue detectado. Sin embargo, este sistema en particular fue el que más pérdida de actividad presentó. Algunos autores¹¹⁹ han reportado comportamientos similares en el desempeño del catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃-TiO₂-1, reportando desactivaciones del orden de 90% a una hora de reacción.

Una explicación asequible para el comportamiento de la actividad catalítica para el sistema Pt-Sn soportado en alúmina-titania, es que en este tipo de catalizadores se favorece la ruta de reacción 1-2-3-4 de la figura 66. Los resultados de quimisorción sugieren que, al tener una gran dispersión, la actividad disminuye drásticamente a los primeros minutos de reacción. Por otro lado, el perfil de rendimiento (figura 69) muestra que a conversiones residuales, este tipo de catalizadores presentan prácticamente sólo productos de desintegración debido a la ausencia de sitios metálicos activos favoreciendo la ruta 1-7 de la figura 66.

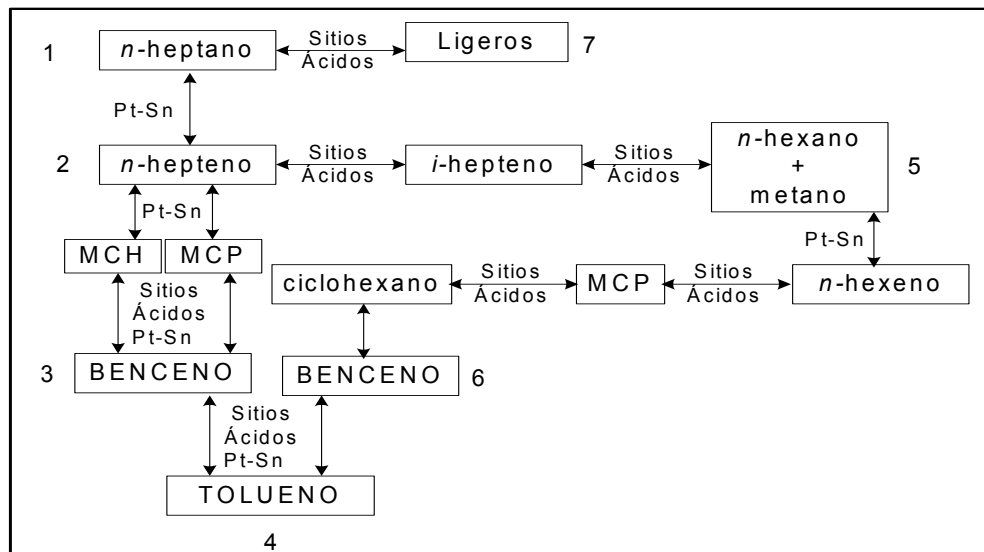


Fig. 66 Rutas de reacciones en la RC de *n*-heptano sugerida para este estudio

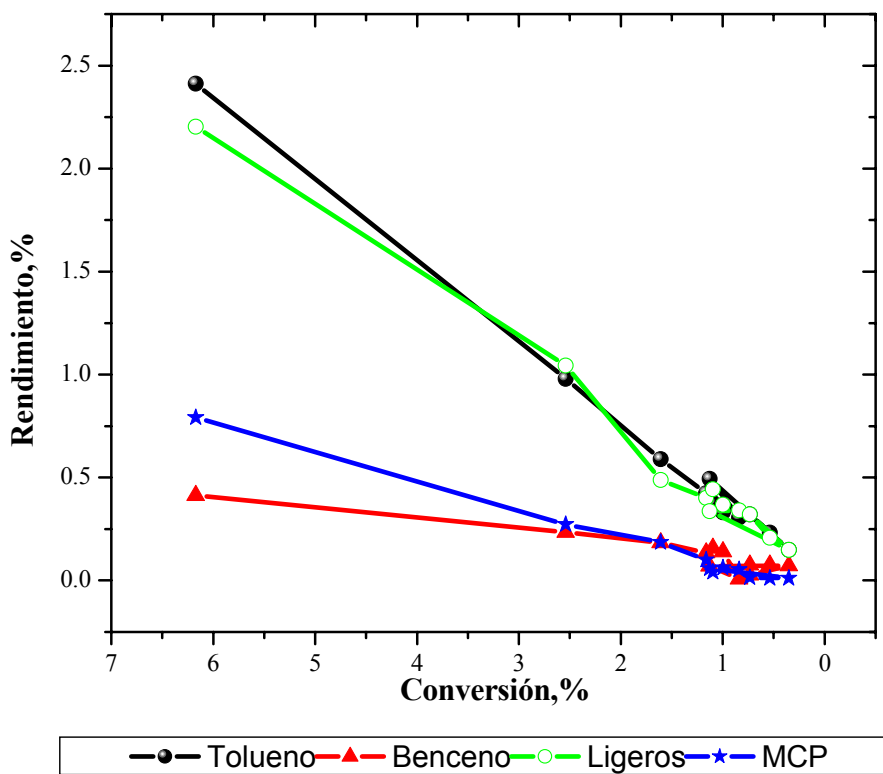
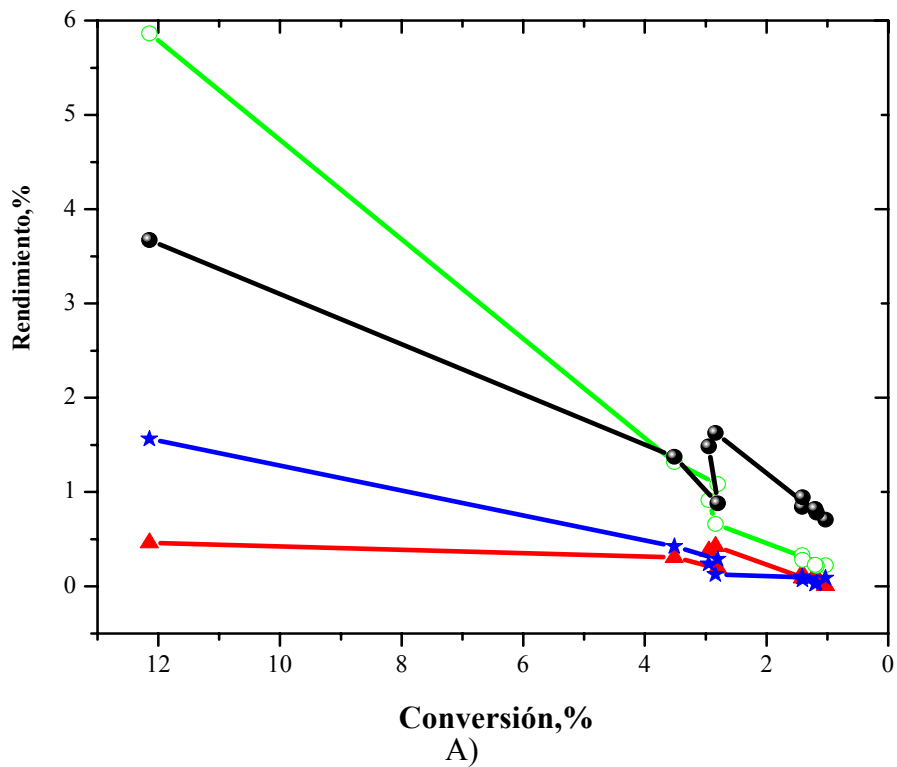
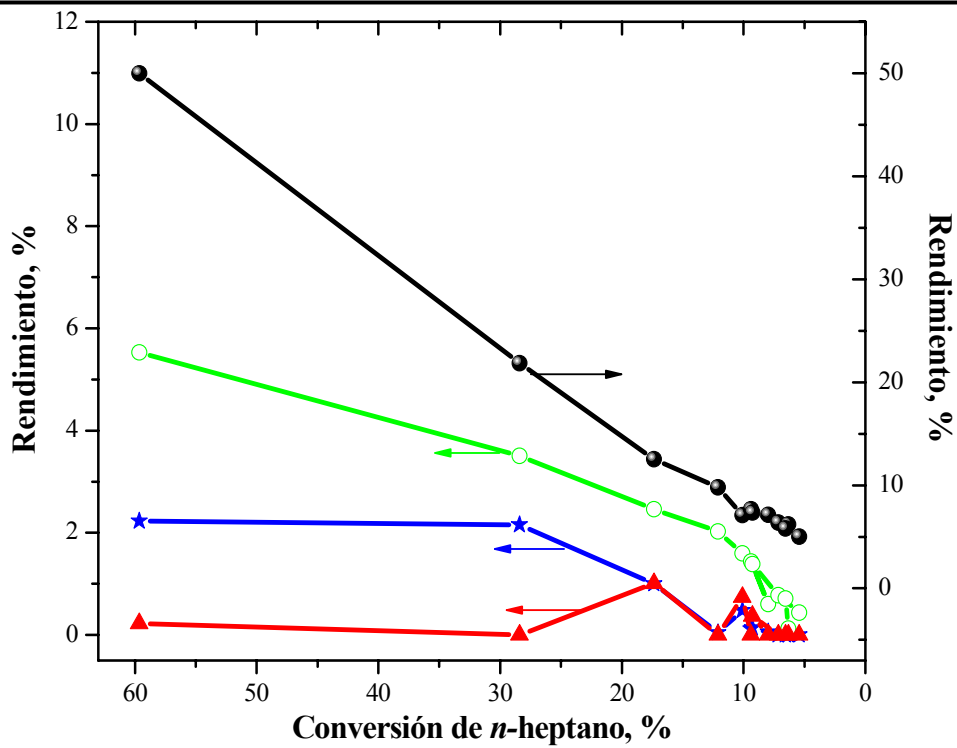
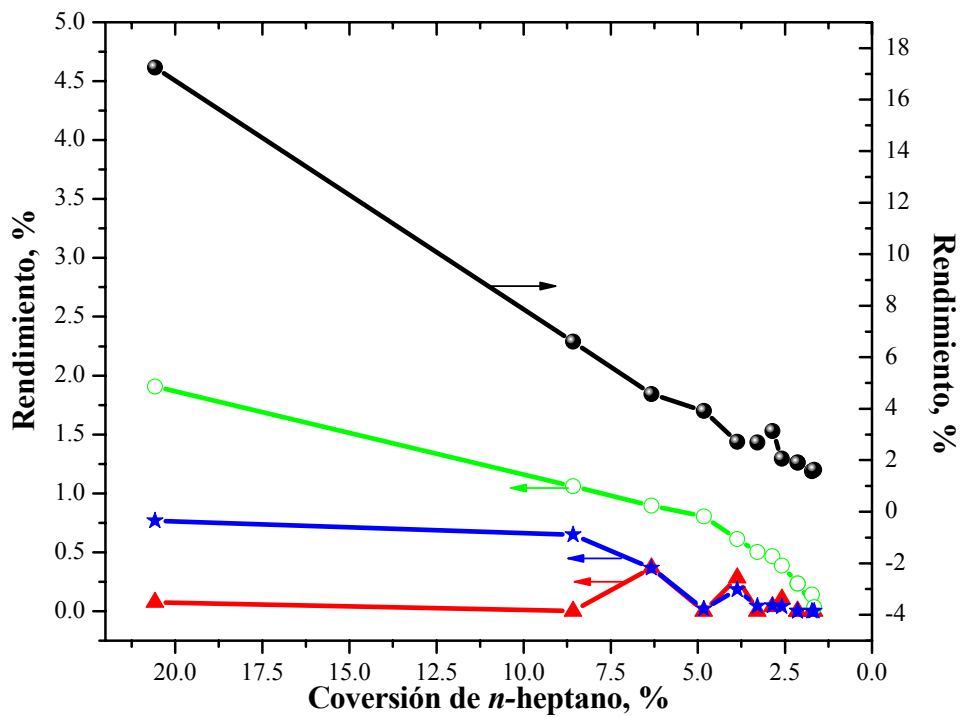


Figura 67. Distribución de los principales productos de reacción: A) Pt-Sn-1/Al₂O₃-ZrO₂-25 y B) Pt-Sn-0.5/Al₂O₃-ZrO₂-25.



A)



B)

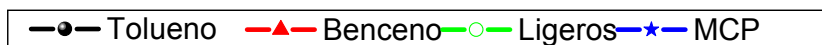
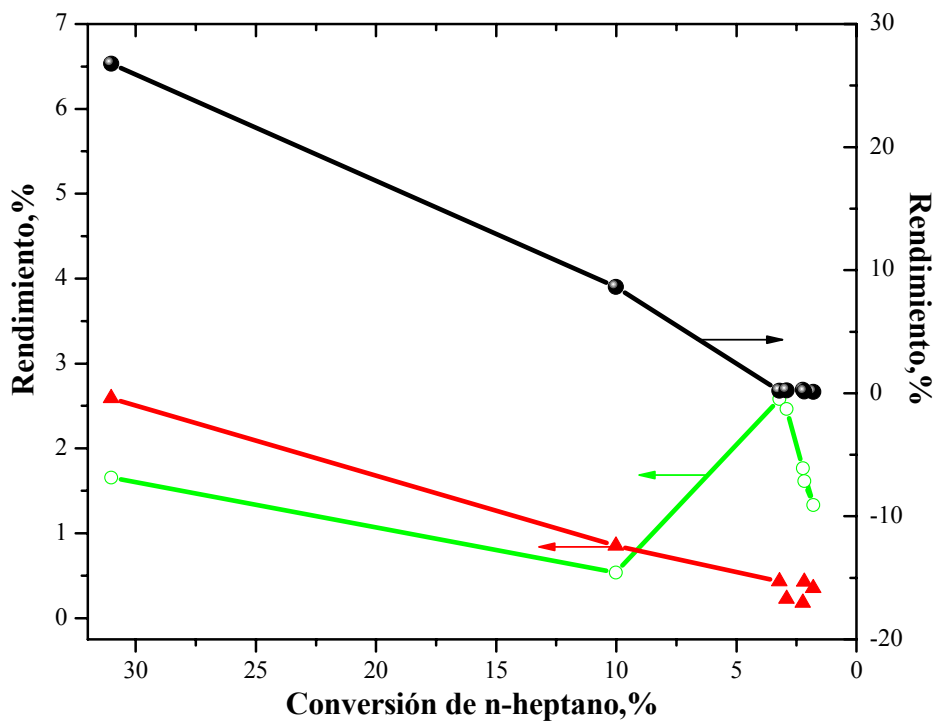
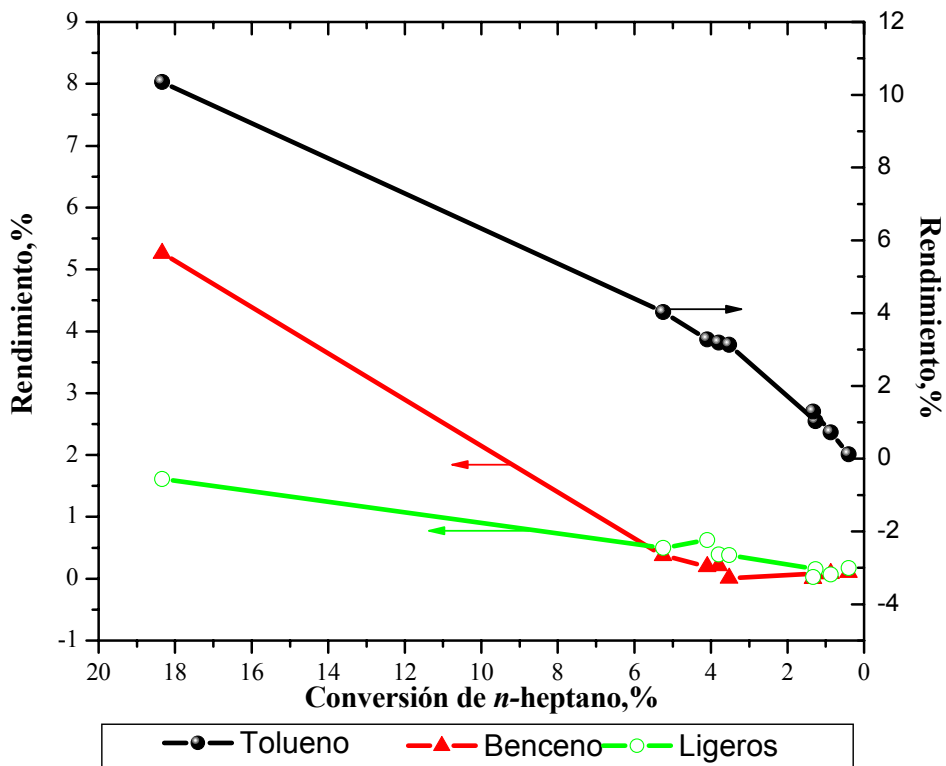


Figura 68. Distribución de los principales productos de reacción: A) Pt-Sn-1/Al₂O₃-TiO₂-2 y B) Pt-Sn-0.5/Al₂O₃-TiO₂-2.



A)



B)

Figura 69. Distribución de los principales productos de reacción: A) Pt-Sn-1/Al₂O₃-TiO₂-1 y B) Pt-Sn-0.5/Al₂O₃-TiO₂-1.

El resultado obtenido con el catalizador de Pt-Sn-1 soportado en el óxido mixto de alúmina-lantana-10 (figura 71), representa sin duda alguna, el mejor desempeño en actividad, rendimiento y resistencia a la desactivación. Con este catalizador se logró alcanzar una alta conversión inicial (70%), una alta conversión residual (48%), un alto rendimiento de tolueno, siendo éste, el principal producto de reacción. A pesar de una menor acidez del catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃-La₂O₃-10 y una menor cantidad de átomos metálicos susceptibles de reacción, comparados con el catalizador de referencia (Pt-Sn-1/Al₂O₃), la conversión residual (48%) de este catalizador fue superior a la conversión inicial alcanzada por la alúmina pura. Por otro lado, a la conversión residual del catalizador Pt-Sn-1/Al₂O₃ se tiene una producción de tolueno de 45.5%, de ligeros de 1.23% y una producción casi nula de benceno (menor 0.2%). Existen reportes en la literatura que coinciden con lo encontrado en esta investigación. Grau y col.¹²⁴ reportaron un mejoramiento en la actividad, en función de la cantidad de lantano adicionado al catalizador de Pt soportado en una zeolita KL, comercial; el cual, fue probado en la reacción de deshidrociclización de heptano. Encontraron que las selectividades de los productos en los catalizadores soportados en la zeolita y los soportados en la zeolita modificada con lantano fueron diferentes. Cabe destacar, que estos autores reportan rendimientos de benceno del orden del 3% comparables con los reportados por Santiago y col.¹¹⁹ en el sistema Pt-Sn/Al₂O₃-La₂O₃-2 a 15% de conversión.

Recientemente Del Ángel y col.¹²³ publicaron resultados de actividad contrastantes con los obtenidos en el presente trabajo, pero concordantes en cuanto a la nula producción de benceno. Del Ángel y col.¹²³ encontraron que el adicionar lantano al sistema se vio reflejado en una múltiple interacción entre Pt-SnO₂-La₂O₃, observando principalmente tres aspectos: i) una formación nula o no detectable de benceno, ii) un incremento en la producción de olefinas y iii) una drástica pérdida de actividad de aproximadamente 2 órdenes de magnitud (0). Ellos, atribuyeron la nula producción de benceno a una inhibición del carácter metálico del Pt, como consecuencia de la adición del La, ya que, recientes estudios mostraron que el benceno es un producto que se incrementa con la dealquilación de tolueno, llevada a cabo esencialmente en la fase metálica del catalizador. Las diferencias en el comportamiento catalítico existentes entre lo reportado en este trabajo y lo reportado por Del Ángel y col. sugieren que el método de síntesis es un factor

primordial en el desempeño de catalizadores. Por lo anterior, se cree que la aromatización de *n*-heptano es un proceso altamente sensible a la concentración de lantana (figura 70), que la reacción favorecida en este sistema es la deshidrociclización directa de *n*-heptano a tolueno (tuta 1-4 de la figura 66) y que la baja desactivación por depósitos de coque en este sistema se debe a una mayor estabilidad catalítica del sistema. Podemos sugerir, que la La_2O_3 promueve la desgasificación de intermediarios o precursores de coque adsorbidos sobre la superficie metálica, por medio de una auto-regeneración.

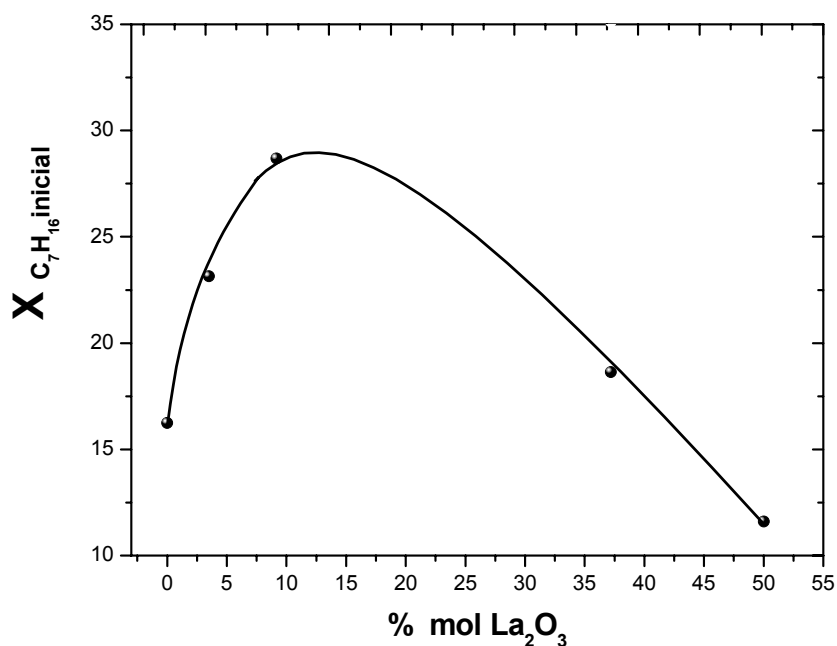
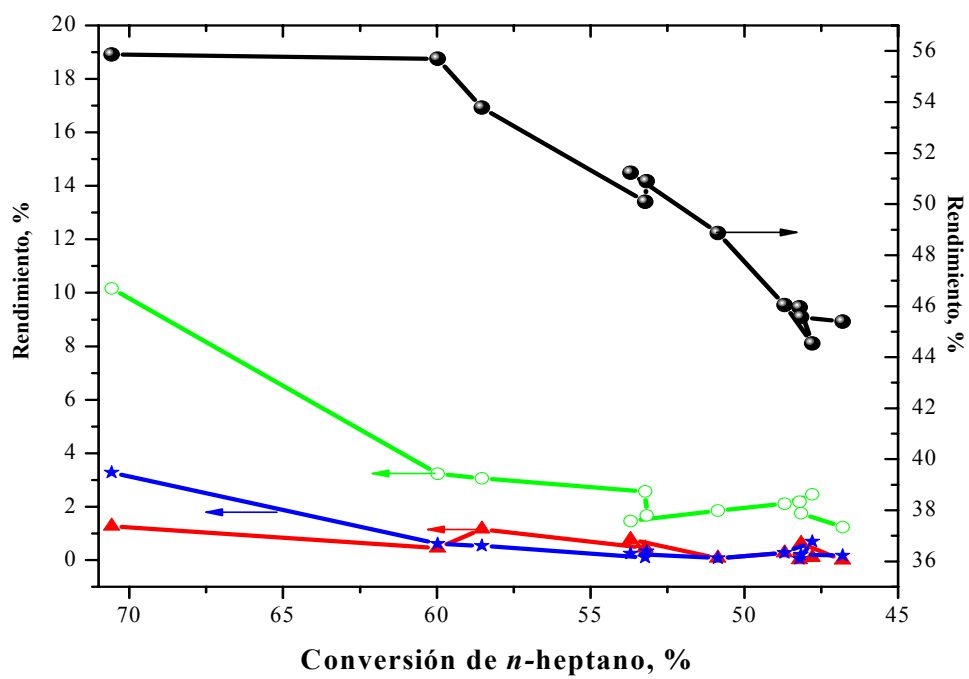
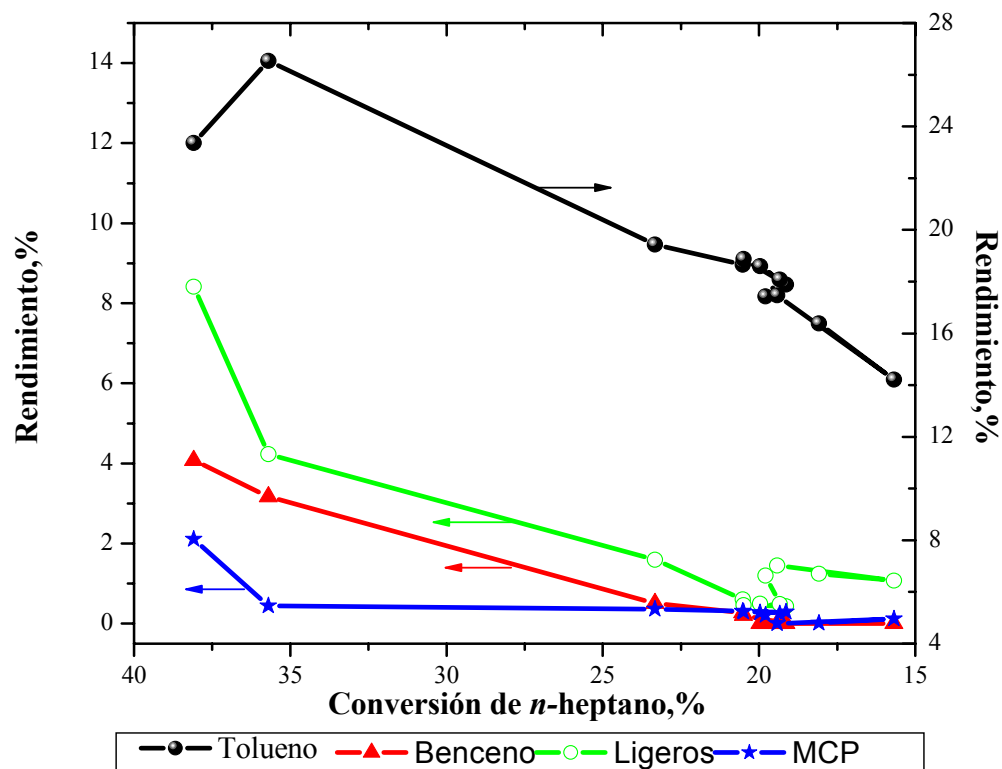


Figura 70. Efecto del La_2O_3 en catalizadores de Pt-Sn-1/ Al_2O_3 , W=50 mg.



A)



B)

Figura 71. Distribución de los principales productos de reacción: A) Pt-Sn -1/ Al_2O_3 - La_2O_3 -10 y B) Pt-Sn -0.5/ Al_2O_3 - La_2O_3 -10.

3) Desactivación

En la tabla 11 se muestran los resultados de los parámetros cinéticos del modelo de desactivación de Levenspiel y Beltramini, descritos en el capítulo II. Ambos modelos consideran una desactivación por depósitos de partículas carbonaceas sobre la superficie del catalizador mediante un mecanismo en serie. En esta también aparecen los resultados condensados de las técnicas de quimisorción y DTP-NH₃ (M₀ y A₀, respectivamente). Estos parámetros son muy importantes, ya que, por medio de ellos se pueden entender de manera general, los efectos de la modificación química del soporte en los catalizadores empleados en la reformación de *n*-heptano.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de desactivación por depósitos de coque obtenidos mediante los modelos de Levenspiel y Beltramini.

Catalizador	M ₀ x 10 ⁻¹⁸ (S.M./gr cat)	A ₀ x 10 ⁻²⁰ (S.A./gr cat)	Modelo de Beltramini		Modelo de Levenspiel			
			δ _M min ⁻¹	F _{dM} x 10 ²³ [gcat/ s.a. min]	b	k _c [mol/g cat.min]	k _d min ⁻¹ atm ⁻¹	d
Pt-Sn /Al ₂ O ₃	2.22	3.67	0.34	0.08	0.548	0.16	14.6	1.58
Pt-Sn /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -25	1.43	4.63	0.02	7.51	0.855	0.10	25.6	1.68
Pt-Sn /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -2	2.14	2.61	0.03	2.31	0.109	0.33	19.7	1.77
Pt-Sn /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -1	2.56	1.83	0.02	9.11	0.009	0.22	32.5	1.88
Pt-Sn /Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -10	1.67	2.79	0.86	0.03	0.258	0.06	04.3	1.50

S.M =sitios metálicos (átomos), S.A= sitios ácidos (átomos), s.a.= sitios activos

En las figuras 72-76 se presentan los resultados del modelamiento de las ecuaciones 27 y 28 del modelo de Levenspiel, mismas que representan la conversión y la actividad del catalizador en el tiempo (*t*), respectivamente. El modelo de desactivación de Levenspiel, es un modelo sencillo que brinda información acerca de las constantes cinéticas tanto de formación de coque (*k_c*) como de desactivación (*k_d*). Otro dato importante que nos arroja este modelo, es el orden de desactivación (*d*), el cual, está directamente relacionado con el número de sitios activos vecinos que participan con el proceso de desactivación. En estas figuras, se observa que el modelo de Levenspiel ajusta muy bien a los datos experimentales de la reacción, corroborando lo que se comentó en las secciones anteriores acerca de la desactivación de los catalizadores. Mediante este modelo se encontró el siguiente orden descendente de desactivación de los catalizadores de Pt-Sn-1 en los diferentes soportes. Para ello, se tomó la constante de desactivación (*k_d*) del modelo de

Levenspiel (tabla 11): $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-1}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-2}$ > Al_2O_3 > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-10}$.

En cuanto al orden de desactivación (d), se observa que este parámetro es coherente con la tasa de desactivación, en el sentido de que los catalizadores que perdieron mayor actividad son también los que registraron órdenes de desactivación mayores. Es importante mencionar que los órdenes de desactivación de los catalizadores nos dan una idea de la complejidad del proceso de desactivación, es decir, entre mayor sea el valor de la constante d , será más complejo el fenómeno.

A pesar de que las diferencias en el orden de desactivación entre cada uno de los catalizadores no fue muy grande, se puede decir, que la modificación química del soporte generó una ligera repercusión en el orden de desactivación, afectando con ello, la parte fenomenológica del proceso de desactivación.

Los datos del orden de desactivación obtenidos aquí, coinciden con los obtenidos por Pérez⁸⁶, aplicado el mismo modelo a la hidrogenación de fenilacetileno mediante catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos.

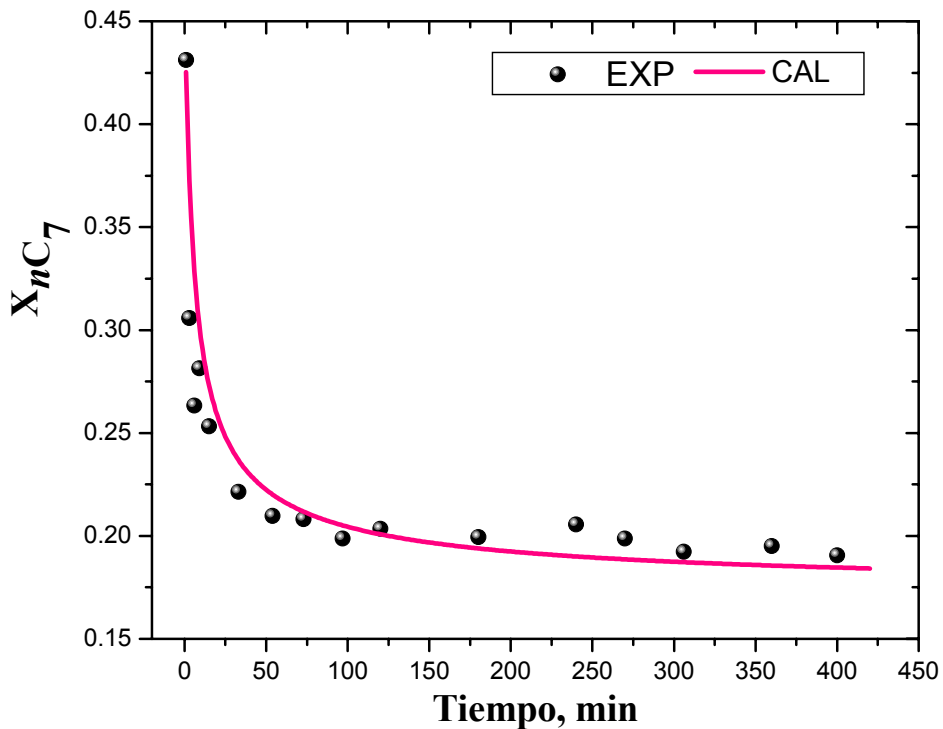


Figura 72. Resultados del modelo de Levenspiel para la desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetálico Pt-Sn -1/ Al_2O_3 .

Por otro lado, comparando los resultados de desactivación obtenidos por el modelo de Levenspiel (tabla 11) con los obtenidos experimentalmente (tabla 10), se observa que aparentemente existe una pequeña controversia. Mediante el modelo de Levenspiel se encontró que el catalizador soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$ se desactivó más que el soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2\text{-2}$; y de la tabla 10, se puede observar que experimentalmente el catalizador soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2\text{-2}$ presentó mayor desactivación que el soportado $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$. Es de notar, que en la tabla 10 se presenta la desactivación del catalizador a los 50 minutos de reacción, sin embargo, si se considera todo el rango de tiempo de reacción se puede concluir, que tanto los datos calculados con el modelo como los experimentales son concordantes. De los resultados obtenidos por el modelo de Levenspiel se puede concluir que el fenómeno de desactivación de los catalizadores de Pt-Sn fue realmente afectado por la modificación química y composición del soporte.

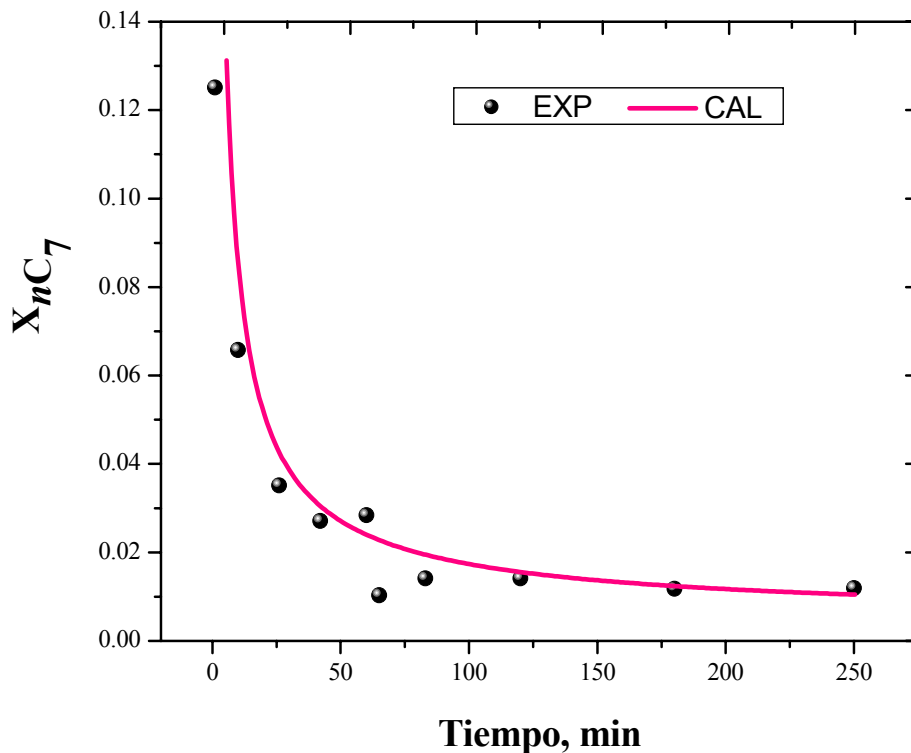


Figura 73. Resultados del modelo de Levenspiel para la desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetálico Pt-Sn -1/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-25}$

Los resultados obtenidos por el modelo de Levenspiel y las diferentes técnicas de caracterización, sugieren que la modificación del soporte tiene una gran ingerencia en la interacción metal-soporte, mostrando diferencias en la actividad y desactivación.

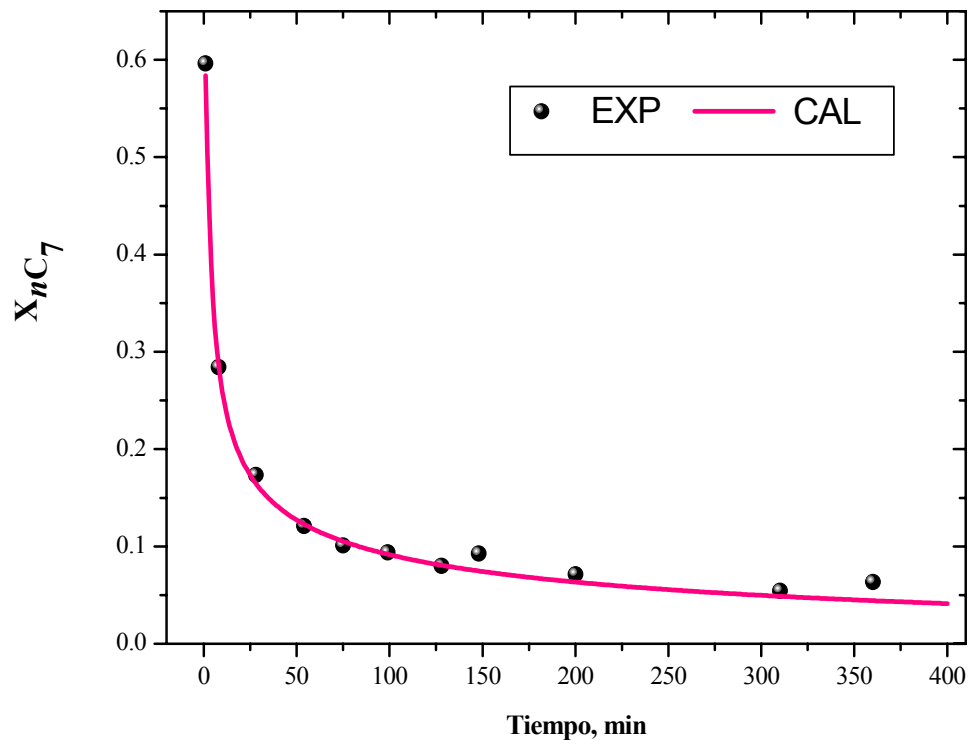


Figura 74. Resultados del modelo de Levenspiel para la desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetalico Pt-Sn-1/ Al_2O_3 - TiO_2 -2.

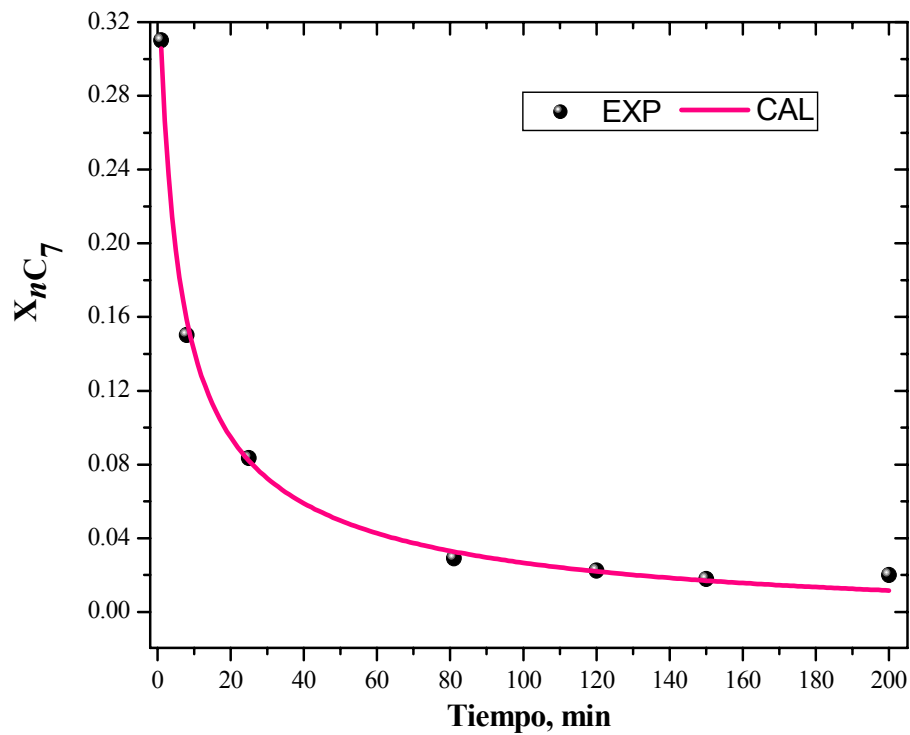


Figura 75. Resultados del modelo de Levenspiel para la desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetalico Pt-Sn-1/ Al_2O_3 - TiO_2 -1.

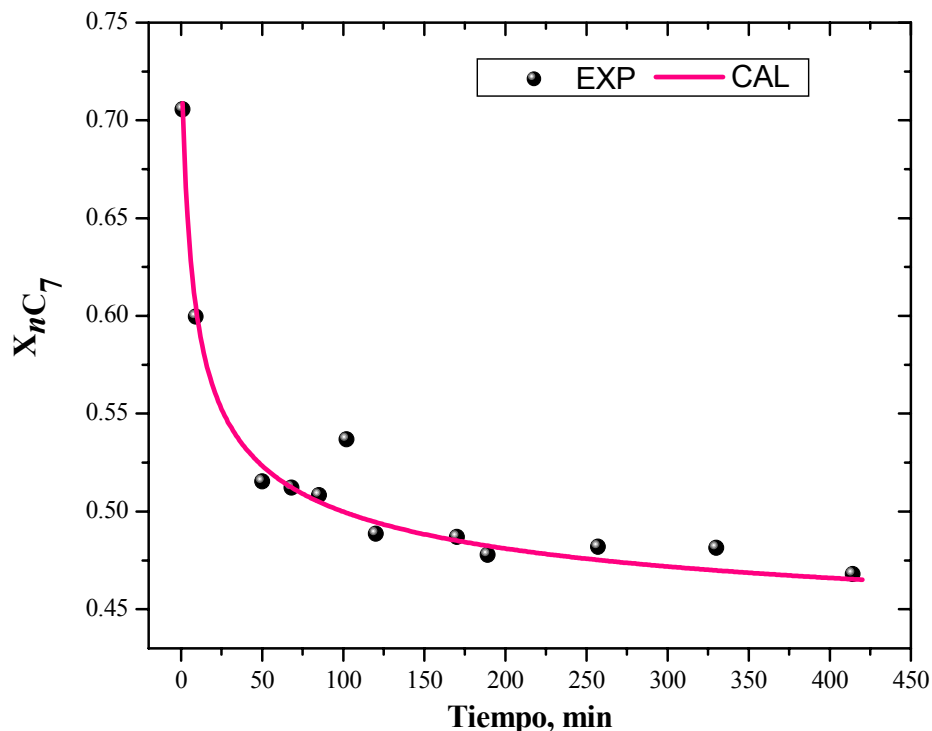


Figura 76. Resultados del modelo de Levenspiel para la desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetálico Pt-Sn-1/Al₂O₃-La₂O₃-10.

El modelo de desactivación de Beltramini es un modelo que, a diferencia del modelo de Levenspiel, identifica los sitios activos que participan en el proceso de desactivación, proporcionando información acerca de la desactivación relativa de los sitios ácidos (parámetro b). Entendiendo por desactivación relativa, a la razón de los sitios ácidos participantes en la desactivación y los sitios ácidos totales iniciales del catalizador. Este modelo también incluye un parámetro de limpieza del catalizador (δ_M), que toma en cuenta la auto-regeneración del coque debido a la presencia de hidrógeno en el reactor. Otro parámetro que incluye el modelo de Beltramini es la tasa de desactivación (F_{dM}). Los resultados obtenidos mediante este modelo son mostrados en las figuras 77-81, en las cuales podemos apreciar que, los datos estimados por el modelo de Beltramini ajustan satisfactoriamente con los datos experimentales. Los parámetros cinéticos de desactivación de este modelo fueron presentados en la tabla 11.

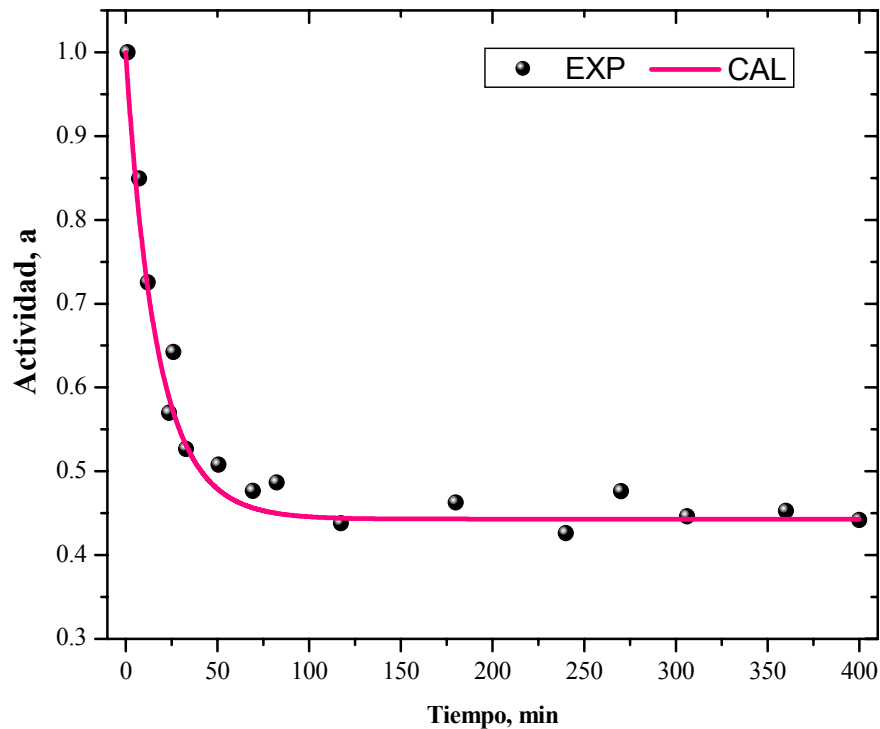


Figura 77. Resultados de desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetálico Pt-Sn-1/Al₂O₃, obtenidos por medio del modelo de Beltramini.

Los parámetros cinéticos de desactivación obtenidos con el modelo de Beltramini concordaron con el modelo de Levenspiel al proporcionar el siguiente orden de desactivación de los catalizadores de Pt-Sn según los soportes sintetizados: Al₂O₃-TiO₂-1 > Al₂O₃-ZrO₂-25 > Al₂O₃-TiO₂-2 > Al₂O₃ > Al₂O₃-La₂O₃-10.

Como se mencionó anteriormente, lo más interesante de este modelo es que nos ayuda a entender como el desempeño catalítico de los catalizadores es afectado en base a la acidez del soporte, arrojándonos información acerca de la influencia de la acidez en la desactivación.

En cuanto al catalizador de Pt-Sn-1 soportado en alúmina pura, se puede observar que de su sitios ácidos totales (3.67×10^{20} S.A./g cat, tabla 11) participaron en el proceso de desactivación 2.01×10^{20} sitios ácidos. También se observa que del total de los sitios con acidez débil y moderada, participan en la desactivación el 68.36%, es decir, se desactivaron todos los sitios ácidos débiles (0.11 mmoles de NH₃/g cat) y el 59.2% de los sitios con fuerza ácida moderada. De acuerdo al parámetro de limpieza (δ_M) se observa

(tabla 11), que este parámetro es congruente con los resultados de desactivación F_{dm} (modelo de Beltramini, tabla 11) y los resultados experimentales (tabla 10), ya que en un catalizador que se desactiva menos, existe una mayor auto-regeneración de la superficie catalítica.

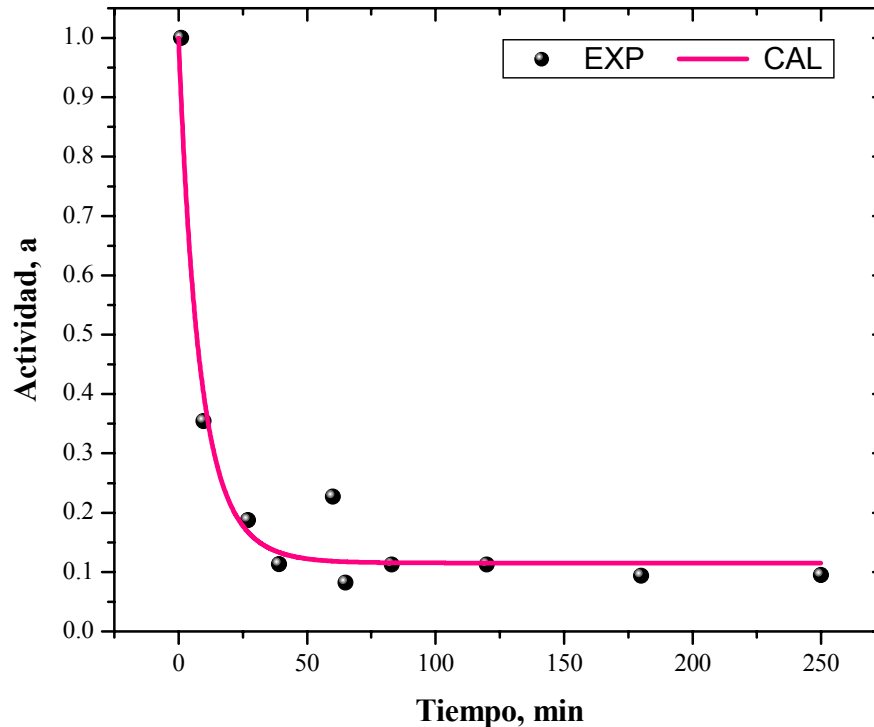


Figura 78. Resultados de desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetalítico Pt-Sn-1/Al₂O₃-ZrO₂-25, obtenidos por medio del modelo de Beltramini.

Los resultados obtenidos mediante este modelo en el catalizador de Pt-Sn-1/Al₂O₃-ZrO₂-25, son muy interesantes ya que proporcionan información acerca de los resultados obtenidos en actividad y el pobre rendimiento de tolueno. Su desempeño catalítico está estrechamente relacionado con la acidez total participante en la reacción, pero particularmente con su tipo de fuerza ácida. Se observó de los resultados de DTP-NH₃ que, este soporte posee en su mayoría sitios ácidos débiles (alrededor del 68%). De los resultados del modelo de Beltramini, se tiene que de los sitios ácidos totales iniciales ($A_0=4.63 \times 10^{20}$) participaron en el proceso de desactivación 3.96×10^{20} sitios, dicho en otros términos, se lograron desactivar todos los sitios ácidos débiles y el 78.73% de los sitios

moderadamente ácidos. Lo anterior explica porqué este catalizador generó en su mayoría productos de desintegración y no se favorecieron las reacciones de deshidrociclización de *n*-heptano. Se sugiere que debido a la alta producción de coque que tuvo lugar en el catalizador de Pt-Sn-1/Al₂O₃-ZrO₂-25 inicialmente, se provocó el bloqueo de sitios ácidos y metálicos. Dichos resultados contrastan con lo reportado por Díaz y col.¹⁴⁵ quienes reportan catalizadores de Pt-Sn soportados en óxidos mixtos de alúmina-circonia con una gran fuerza básica y con una gran selectividad hacia tolueno y una pobre producción de productos de desintegración. Estos autores proponen que la diferencia en la ruta o mecanismo de reacción de los catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina-circonia fue diferente al catalizador soportado en alúmina pura debido a la fuerza básica del óxido mixto.

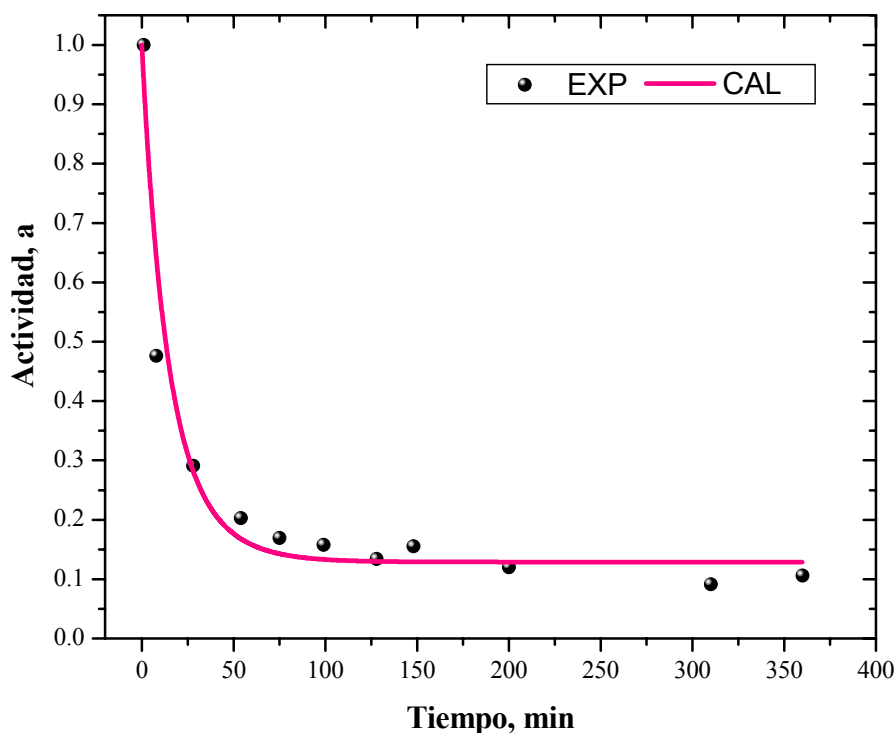


Figura 79. Resultados de desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetálico Pt-Sn-1/Al₂O₃-TiO₂-2, obtenidos por medio del modelo de Beltramini.

En los catalizadores soportados en el óxido mixto alúmina-titania-2 y 1, se obtuvieron los parámetros de actividad ácida relativa (*b*) más pequeños (0.109 y 0.009, respectivamente). El parámetro *b* indica que para ambos casos, sólo una pequeña parte del total de los sitios

ácidos débiles fueron desactivados. Para el caso del soporte de alúmina-titania-2, participaron en el proceso de desactivación sólo el 23.2% del total de los sitios ácidos débiles, mientras que en el soporte de alúmina-titania-1 sólo participaron el 3.74%. Los resultados del parámetro F_{dm} obtenido en estos materiales, coinciden con las altas tasas de desactivación obtenidas experimentalmente. La mayor desactivación de estos catalizadores se puede relacionar con su alta dispersión metálica (tabla 7), en comparación con el resto de los catalizadores.

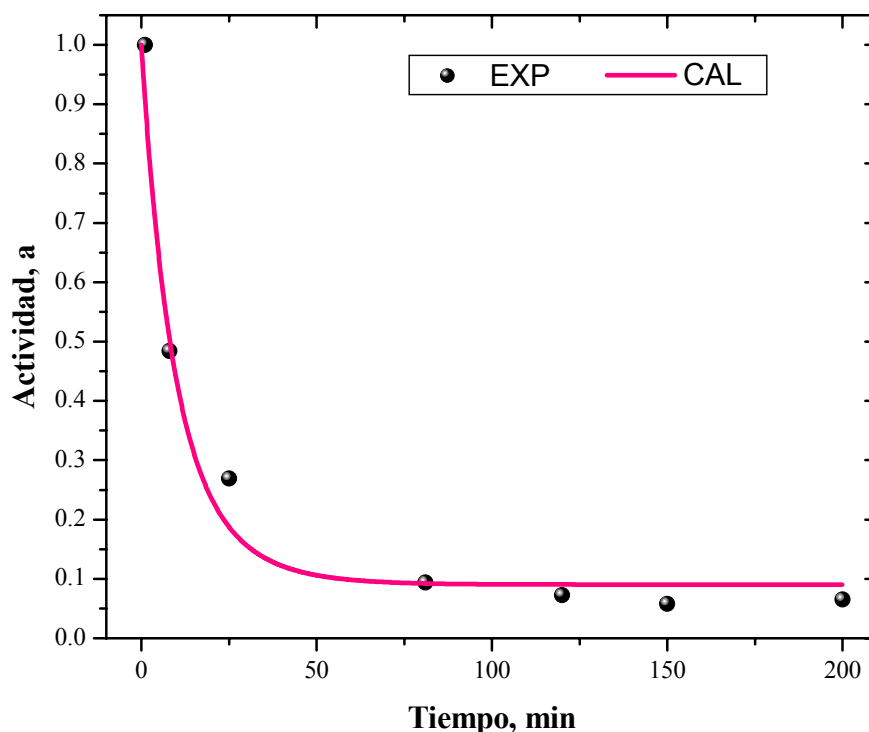


Figura 80. Resultados de desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetalico Pt-Sn-1/ Al_2O_3 - TiO_2 -1, obtenidos por medio del modelo de Beltramini.

De la tabla 11, podemos observar mediante el parámetro de limpieza (δ_M) del modelo de Beltramini, que el catalizador Pt-Sn-1 soportado en el óxido mixto de alúmina-lantano-10 fue el que se auto-regeneró más, en comparación con los otros catalizadores. El valor obtenido por este parámetro sugiere que la baja desactivación de este catalizador está relacionada con la capacidad de auto-limpieza de este material. Se puede decir, que el efecto que tuvo la modificación de la composición química del soporte al introducir lantano, fue la inhibición de la formación de depósitos de coque, ya que La_2O_3 promueve

la desgasificación de especies o intermediarios sobre la superficie catalítica. Con la ayuda del parámetro b , observamos que en este catalizador participaron 7.23×10^{19} sitios ácidos/g cat., mismo que representa un 25.8% de su acidez total. Al igual que los catalizadores soportados en alúmina y alúmina-circonia-25, sus sitios ácidos débiles fueron totalmente desactivados, pero a su vez, también fueron desactivados en un 3.9 % los sitios moderadamente ácidos.

Cabe destacar que los resultados de deshidrociclización de *n*-heptano a 450°C reportados recientemente por Grau y col.¹²⁴ son concordantes con los presentados en este trabajo en cuanto al efecto de adición del óxido de lantano, y de la misma manera con los publicados por Santiago y col.¹¹⁹. Existen otros autores que han reportado efectos contradictorios de la lantana cuando han estudiado las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano y metilciclopentano a 300 y 350°C respectivamente^{87,88}.

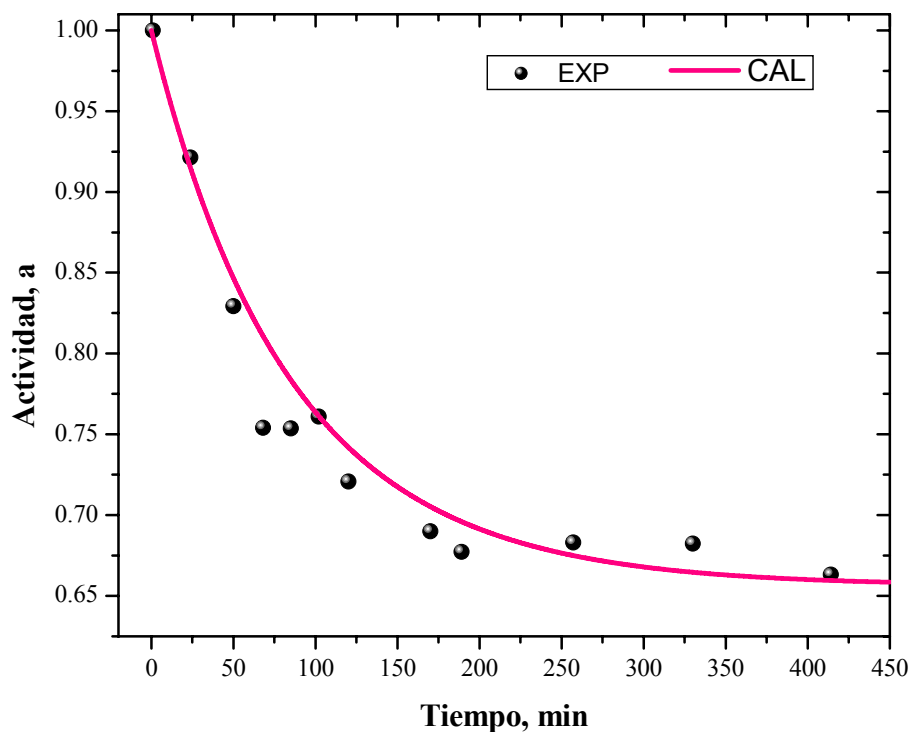


Figura 81. Resultados de desactivación por depósitos de coque en el catalizador bimetalico Pt-Sn-1/Al₂O₃-La₂O₃-10, obtenidos por medio del modelo de Beltramini.

Mediante el modelo de Beltramini se puede correlacionar la acidez relativa (A_0 multiplicado por el parámetro b) que participó en el proceso de desactivación con la actividad de los catalizadores. El modelo de Beltramini predice mediante la figura 82 (A) que existe una zona de acidez óptima para alcanzar altas conversiones en aproximadamente 4×10^{-17} mmoles de NH_3/m^2 . Un comportamiento similar se observa al graficar la dispersión metálica contra la actividad de los catalizadores. En la figura 82 (B) se observa que a una dispersión de 54.5 % se tiene la más alta actividad de los catalizadores. Y a dispersiones mayores a 54.5% la actividad de estos catalizadores disminuye. Los resultados anteriores sugieren que debe existir un balance tanto de sitios ácidos como metálicos para que el catalizador opere bifuncionalmente.

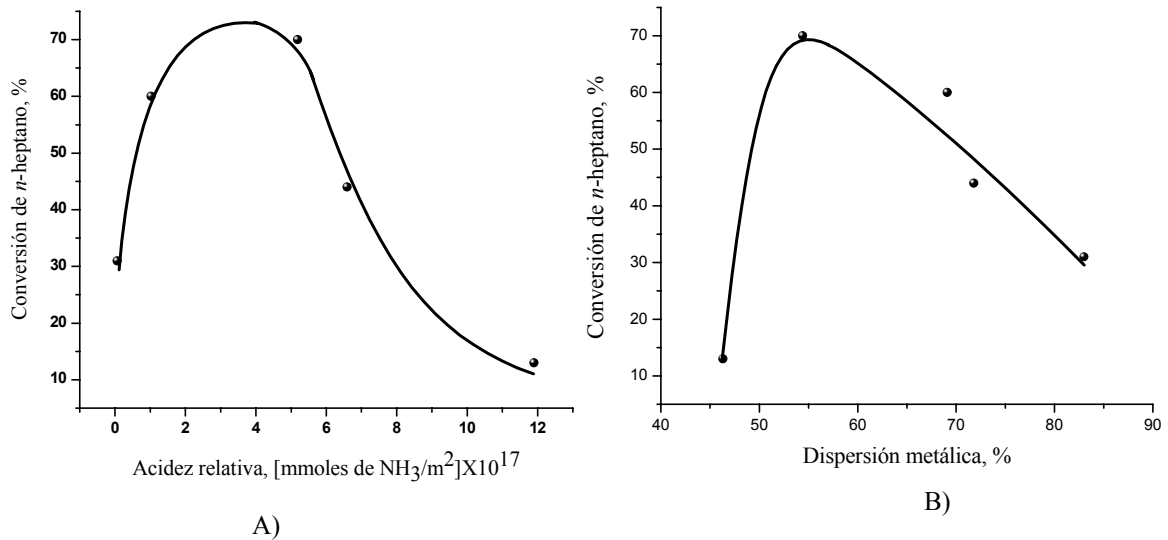


Figura 82. A) Acidez relativa contra actividad en catalizadores de Pt-Sn-1, obtenida mediante el modelo de Beltramini. B) Dispersión metálica contra actividad catalítica, obtenida experimentalmente.

V CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

A. CONCLUSIONES

- 1) En la presente investigación se encontró que la introducción de los diferentes cationes (Zr, Ti, La) arrojó un efecto importante en las propiedades físicas superficiales de los catalizadores, en sus propiedades químicas y en su desempeño catalítico en relación a su actividad, selectividad y su desactivación.
- 2) Del análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (ATG-ATD) se observó que todos los soportes sintetizados fueron químicamente estables a la temperatura de reacción y que presentaron diferencias estructurales entre cada uno de ellos.
- 3) Los análisis de reducción a temperatura programada (RTP) sugieren la existe de una interacción entre los metales Pt-Sn soportados entre 400 y 650°C.
- 4) La metodología seguida para la síntesis de los catalizadores fue aceptable, ya que nos proporcionó altas dispersiones metálicas, calculadas mediante quimisorción de hidrógeno.
- 5) Por medio de la estequiometría empleada (Pt:H, 1:1) en la quimisorción de hidrógeno, se obtuvieron tamaños de cristal metálico comparables con los alcanzados estadísticamente por microscopía electrónica de transmisión (MET).
- 6) Mediante MET se observaron ligeras diferencias en la textura de los soportes.
- 7) De los resultados de desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃) se observó que la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos de la alúmina se vió modificada por la introducción de un nuevo catión.
- 8) Las diferencias en propiedades químicas, especialmente la acidez y dispersión metálica de los catalizadores utilizados se vió reflejada directamente en la actividad, rendimiento y desactivación de los catalizadores debido a las diferencias en la interacción metal-soporte.
- 9) Los catalizadores Pt-Sn soportados en óxidos mixtos pueden ser una alternativa de aplicación en las unidades industriales de RC dado que poseen la acidez necesaria requerida en este proceso, evitando las adiciones de cloro.
- 10) Las formulaciones de los soportes ensayadas en esta investigación no fueron suficientes para concluir respecto, al tipo de óxido mixto y su contenido óptimo en el soporte.

-
- 11) El catalizador Pt-Sn/Al₂O₃-La₂O₃-10 fue el que mostró mejor desempeño catalítico. Mediante este catalizador se logró obtener conversiones iniciales del 70%, arrojando como producto principal al tolueno (56% de rendimiento), una alta conversión residual o remanente (48%) y la más baja desactivación (17% a 50 minutos de reacción) con respecto al resto de los catalizadores.
 - 12) La desactivación de los catalizadores es un fenómeno en el que están involucrados diversos aspectos como, la afinidad química de los productos y/o reactivos a la superficie catalítica, las propiedades texturales y químicas del soporte. Sin embargo, se observó que el proceso de desactivación de los catalizadores fue función de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos y la dispersión metálica.
 - 13) Los dos modelos de desactivación utilizados en este trabajo mostraron resultados con una alta bondad de ajuste permitiendo correlacionar sus parámetros cinéticos de desactivación con algunas propiedades de los catalizadores.
 - 14) Las diferencias en las tasa de desactivación (k_d) y los órdenes de desactivación (d) obtenidos mediante el método de Levenspiel, indicaron cambios en la cinética de desactivación por depósitos de coque como resultado de la composición química de los catalizadores.
 - 15) Mediante el parámetro de actividad relativa de los sitios ácidos (b) del modelo de Beltramini, fue posible dilucidar los efectos de la acidez de los catalizadores.
 - 16) Finalmente, es de importancia señalar que los objetivos del presente estudio fueron cubiertos.

B. COMENTARIOS

- 1) Las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados estuvieron en función de múltiples factores, por lo que creemos que es necesario continuar los estudios de los catalizadores Pt-Sn soportados en óxidos mixtos a diferentes relaciones molares, particularmente los de lantana.
- 2) Es necesario realizar experimentos que nos ayuden a dilucidar la causa de la aparición de señales exotérmicas en los óxidos mixtos a altas temperaturas. También es preciso determinar y cuantificar la formación el óxido mixto en los materiales y estudiar en detalle su química de superficie.
- 3) Es importante estudiar los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR) para confirmar y cuantificar la posible aleación entre el Pt y el Sn y con ello, entender mejor el comportamiento de cada sistema catalítico.
- 4) Es conveniente utilizar otro tipo de molécula sonda básica en los experimento de DTP-NH₃ que permita la adsorción y cuantificación selectiva de los diferentes tipos de sitios ácidos (Lewis o Brønsted).
- 5) Creemos que es necesario realizar técnicas apropiadas en las que podamos cuantificar la cantidad de coque depositado en la superficie de los catalizadores, para ellos, se sugiere realizar pruebas de oxidación a temperatura programada.
- 6) Finalmente, otro aspecto importante para los futuros trabajos a considerar, es un rediseño de los experimentos de desactivación, en los cuales se pueda cuantificar el coque producido en función del tiempo.

VI BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Compagnie Francaise de Raffinage; French Patent; 2031984, (1969).
- ² Carvalho, L.S.; Pieck, C.L.; Rangl, M.C.; Figoli, N.S.; Grau, J.M.; Reyes, P.; Perera, N.S.; Appl. Catal.; A: General; 269, (2004) 91.
- ³ Anstice, P.J.C.; Becker, M.; and Rochester, C.H.; Catal, lett.; 74, (2001) 1.
- ⁴ Liu, K.; Fung, S.C.; Ho, T.C.; Rumschitzki, D.S.; J. of Catal.; 206, (2002) 188.
- ⁵ Liu, K.; Fung, S.C.; Ho, T.C.; Rumschitzki, D.S.; J. of Catal.; 169, (1997) 455.
- ⁶ Speight, J.G.; The Chemistry and Technology of Petroleum, 3rd Ed.; Chemical Industries, Vol. 3; Marcel Dekker: New York, 1999.
- ⁷ Anuario estadístico; PEMEX refinación; (2003).
- ⁸ Antos, G.J; Aitani A.M.; Catalytic Naphtha Reforming, 2nd Ed.; Chemical Industries; Marcel Dekker: New York, 2004.
- ⁹ American Institute Research Project; 45, 16th, annual report, 1954.
- ¹⁰ Rossini, S.; Catal. Today; 77, (2003) 467.
- ¹¹ Gates, B.C.; Katzer, G.C.A.; Chemistry of Catalytic Process, 1st Ed.; Chemical Engineering; McGraw-Hill: New York, 1979.
- ¹² Beltramini, J.N.; Martinelli, E.E.; Churin, E.J.; Figoli, N.S.; and Parera J.M.; Appl. Catal.; 7, (1983) 43.
- ¹³ Liu, K.; Fung, S.C.; Ho, T.C.; Rumschitzki, D.S.; Ind. Eng. Chem. Res.; 36, (1997) 3264.
- ¹⁴ Stterfield, C.N.; "Heterogenous Catalysis in Industrial Practice"; 2nd Ed.; Krieger Publishing Company; Malabar, Florida (1996).
- ¹⁵ Moulijn, J.A.; Van Leeuwen, P.W.N.M.; Van Santen, R.A.; "An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis"; vol. 79; Elsevier Science Publisher B.V.; 2nd Ed.; (1995).
- ¹⁶ Beltramini, J.N.; Rimm, D.L.; Appl. Catal.; 31 (1987) 113.
- ¹⁷ Mills, G.A.; Heinemann, H.; Milliken, T.H.; Oblad, A.G.; Ind. Eng. Chem. 45, (1953) 134.
- ¹⁸ Sterba, M.J.; Haensel, V.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.; 15, (1976) 2.
- ¹⁹ Turkevich, J.F.; Bonner, D.O.; Schissler and Irsa A.P.; Discuss. Faraday Soc. 8, (1950) 352.
- ²⁰ Sinfelt, J.H.; Adv. Chem. Eng.; 5, (1962) 37.
- ²¹ Germain, J.E.; "Catalytic Conversion of hydrocarbons"; Academic, New York; (1969).
- ²² Corolleur, G.F.; Gault, D.; Juttard, G.; Maire and Muller J. M.; J. Catal. 27, (1972) 466.
- ²³ Wojciechowski, B.W.; Corma, A.; "Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and Kinetics"; Marcel Dekker: New York, (1986).
- ²⁴ Pines, ah.; And Wachter, R.R; J. Am. Chem. Soc. 68, (1946) 595.
- ²⁵ Weisz, P.B.; Adv. Catal.; 13, (1962) 137.
-

-
- ²⁶ Sinfelt, J.H.; Hurwitz, H.; Rohrer, J.C.; *J. Catal.* 1, (1962) 481.
- ²⁷ Coonradt, H.L.; Garwood, W.E.; *Ind. Ing. Chem. Proc. Des. Dev.*; 3 (1964) 38.
- ²⁸ Chu, H.Y.; Rosynek, M.P.; Lundsford, J.H.; *J. Catal.*; 178, (1998) 352.
- ²⁹ Iglesias, E.; Soled, D.G.; Kramer, G.M.; *J. Catal.*; 144, (1993) 77.
- ³⁰ Hattorio, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 77, (1993) 69.
- ³¹ Foger, K.; "Dispersed Metal Catalysts"; *Catalysis, Science and Technology*; Springer-Verlag, (1984).
- ³² Montoya, J.A.; Rodríguez, J.C.; Shilfter, I.; Manzón, A.; Viveros, T.; *Catalyst Deactivation*, Elsevier Sci. Pub. B.V., (1994).
- ³³ Vogel, R.F.; Marcelm, G.; Kehl, W.L.; *Appl. Catal.*; 12 (1984) 237.
- ³⁴ White, Y. H.; Walpole, A.; Trimm, D.L.; *Appl. Catal.*; 56, (1989) 1 77.
- ³⁵ Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*; 90 (1990) 33.
- ³⁶ Montoya, A.J.; Del Angel, P.; Viveros, T.; *J. Mater. Chem.*; 11, (2001) 944-950.
- ³⁷ Elaloui, E.; Pierre, A.C.; and Pajonk, G.M.; *J. Catal.*; 166 (1997) 340.
- ³⁸ Krishnan, B. and Richard, D.G.; *J. Catal.* 144, (1993) 395.
- ³⁹ López, T.; Herrera, L.; Gómez, R.; Zou, W.; Robinson, K. and González, R.D.; *J. Catal.*; 136, (1992) 621.
- ⁴⁰ Tanabe, K.; Sumiyoshi, K.; Kiyoura, T.; and Kitagawa, J.; *Chem. Soc. Jpn.*; 47, (1974) 1064.
- ⁴¹ Kataoka, T.; Dumesic, J.A.; *J. Catal.*; 112, (1988) 66.
- ⁴² Ward, A.D.; and Ko, I.E.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 34, (1995) 421.
- ⁴³ Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J.; Sumiyoshi, K.; and Tanabe, K.; *J. Chem. Soc. Jpn.*; 46, (1973) 2985.
- ⁴⁴ Rodenas, E.; Yamaguchi, T.; Hattori, H.; and Tanabe, K.; *J. of Catal.*; 69, (1981) 434.
- ⁴⁵ Rigge, R. J.; Graham, J.R.; and Steve, Y.J.; *European Patent Application*, 0339 640 A1, (1989).
- ⁴⁶ Lin, Y.S.; Chang, C.H.; Gopalan, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 33, (1994) 860.
- ⁴⁷ Dominguez, J.M.; Hernandez, J.L.; and Sandoval, G.; *Appl. Catal. A: Gen.*; 197, (2000) 119.
- ⁴⁸ Wrzyszczyk, J.; Zawadzki, M.; Trzeciak, A.M.; Tylus, W.; and Ziolkowski, J.J.; *Catal. Lett.*; 93, (2004) 85.
- ⁴⁹ Klein, J.; and Maier, W.F.; *Chem. of mat.*; 11 (9), (1999) 2584.
- ⁵⁰ Souza, V.M.; Aranda, G.D.; and Schmal, M.; *J. Catal.*; 204, (2001) 498.
- ⁵¹ Huang, S.J.; Walters, A.B.; Vannice, M.A.; *Appl. Catal. B: environmental*; 26, (2000) 101.
- ⁵² Zheng, X.; Yumin, L.; Zhang, J.; Chang, L.; Zhou, R.; Duan, Z.; *Appl. Catal. A: General*; 213, (2001) 65.
-

-
- ⁵³ Chen, Y.Z.; Liaw, B.J.; Lai, W. H.; Appl. Catal. A: General; 230, (2002) 73.
- ⁵⁴ Hench, L.L.; and West J.K.; Chem. Rev.; 90, (1990) 33.
- ⁵⁵ López, T.; García, J.; Gómez, R.; J. Catal.; 127, (1991) 75.
- ⁵⁶ Balakrishnan, K.; and González, R. D.; J. Catal.; 144, (1993) 395.
- ⁵⁷ Johnson, M. F. L.; J. Catal.; 123, (1990) 245.
- ⁵⁸ Dislich, H.; J. Non-Cryst. Solids; 57, (1983) 371.
- ⁵⁹ Yoldas, B.E; J. Non-Cryst. Solids; 63, (1984) 145.
- ⁶⁰ Yoldas, B.E; Sol-Gel Sci. & Tech; 1, (1993) 65.
- ⁶¹ Ward, D.A.; and Ko, E.I.; I & EC Research; 34, (1995) 421.
- ⁶² Livage, L.; and Sanchez, C.; J. Non-Cryst. Solids; 145, (1992) 11.
- ⁶³ Ascención, M. J.; Del Ángel, P.; and Viveros, G. T; J. Mater. Chem.; 11, (2001) 944.
- ⁶⁴ Calvin, H.B.; Appl. Catal. A: General; 212, (2001) 17.
- ⁶⁵ Moulijin, J.A.; Van Diepen, A.E.; Kapteijin, F.; Appl. Catal. A: General; 212, (2001) 3.
- ⁶⁶ Hughes, R.; "Deactivation of Catalysts"; 1st Ed.; Academic Press; London; (1984) 111.
- ⁶⁷ Beltramini, J.N; AIChE J.; 37 (6), (1991) 845.
- ⁶⁸ Matusek, K; Wootsch, A.; Zimmer, H.; Paál, Z.; Appl. Catal. A: General; 191, (2000) 141.
- ⁶⁹ Barbier, J.; Appl. Catal.; 23, (1986) 225.
- ⁷⁰ Beltramini, J.N.; Datta, R.; React. Kinet. Cata. Lett.; 44(2), (1991) 345.
- ⁷¹ Li, C.L.; Novaro, O.; Bokhimi, X.; Muñoz, E.; Boldú, J.L; Wang, J.A.; López, T.; Gómez, R.; and Batina, N.; Catal. Lett.; 65, (2000) 290.
- ⁷² Beltamini, N.; and Trimm, D.L.; Appl. Catal.; 32, (1987) 71.
- ⁷³ Perera, J.M.; "Catalyst deactivation"; Bartholomew, C.H.; Butt, J.B.; Eds.; Elsevier: Amsterdam; (1991) 103.
- ⁷⁴ Voorhies, A.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.; 37, (1945) 318.
- ⁷⁵ Beeckman, J.W.; and Froment, G.F.; Ind. Eng. Chem. Fund.; 21, (1982) 243.
- ⁷⁶ Beeckman, J.W.; and Froment, G.F.; Chem. Eng. Sci.; 35, (1980) 2805.
- ⁷⁷ Ostrovskii, N.M.; Kin. and Catal.; 42 (3), (2001) 317.
- ⁷⁸ Froment, G.F.; and Bischoff, K.B.; Chem. Eng. Sci.; 17 (1), (1962) 105.
- ⁷⁹ Ostrovskii, N.M.; Kinetics and Catal.; 42 (3), (2001) 326.
- ⁸⁰ Dorling, T.A.; Lynch; B.W.J.; Moss, R.L.; J. Catal. 20, (1971) 190; citado por referencia 8.
-

-
- ⁸¹ Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 60, (1938) 309.
- ⁸² Escobar, J.; De los Reyes, J.; Viveros, T.; *Avances en Ingeniería Química*; 6, (1996) 257.
- ⁸³ Sault, A.G.; Martino, A.; Kawola, J.S.; and Boespflug, E.; *J. Catal.*; 191, (2000) 447.
- ⁸⁴ Morán, M.; Frías, M.; Torrez, M.; Gómez, R.; y Castillo, S.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*; (2004) 2618.
- ⁸⁵ Pérez G.; “Actividad y desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania”; Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa; (1997).
- ⁸⁶ Guzmán, C.; Sánchez, A.; Torrez, G.; Del angel G.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*; (2004) 3706.
- ⁸⁷ González, D.; Martín, N.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*; (2004) 3293.
- ⁸⁸ Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 62, (1940) 1723.
- ⁸⁹ De Boer, J.H.; “The Structure and Properties of Porous Materials”; Butterworths, London; (1958) 68.
- ⁹⁰ Larese, C.; Campos-Martin, J.M.; and Fierro, J.L.; *Langmuir*; 16, (2000) 10294.
- ⁹¹ Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Helenda, P.P.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 73, (1951) 373.
- ⁹² Yao, N.; Xiong, G.; Zhang, Y.; He, M.; Yang, W.; *Catalysis Today*; 68, (2001) 97.
- ⁹³ Wang, J.A.; Valenzuela, M.A.; Salmones, J.; Vázquez, A.; García-Ruiz, A.; Bokhimi, X.; *Catal. Today*; 68, (2001) 21.
- ⁹⁴ Rodríguez, O.; González, F.; Bosch, P.; and Viveros, T.; *Catal. Today*; 14 (1992) 243.
- ⁹⁵ Escobar, J.; De los Reyes, J.A.; Viveros, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 39, (2000) 666.
- ⁹⁶ Ropp, R.C.; Carrol, B.; *J. Amer. Ceram. Soc.*; 63, (1980) 416; citado por la referencia 98.
- ⁹⁷ Matsudo, S.; Kato, A.; Mizumoto, M.; and Yamashita, H.; in *Proceedings, 8th Internacional Congreso on Catalysis*, Berlin; (1984); Verlag Chemie, Weinheim; citado por la referencia 98.
- ⁹⁸ Bettman, M.; Chase, R.E.; Atto, K.; Weber, H.; *J. Catal.*; 117, (1989) 447.
- ⁹⁹ Larese, C.; Campos-Martin, J.M.; and Fierro, J.L.G.; *Langmuir*; 16, (2000) 10294.
- ¹⁰⁰ Souza, V.M.; Aranda, D.A.G.; and Schmal, M.; *J. Catal.*; 204, (2001) 498.
- ¹⁰¹ Zhang, L.; Lin, J.; *J. Chem. Soc.; Faraday trans.*; 88, (1992) 497.
- ¹⁰² Xu, z.; Li, Y.; Zhang, J.; Liu, C.; Zhou, R.; and Duan, Z.; *Appl. Catal. A.*; 213, (2001) 65.
- ¹⁰³ Chen, Y.Z.; Liaw, B. J.; Lai, W.H.; *appl. Catal. A.*; 230, (2002) 73.
- ¹⁰⁴ Burch, R.; and De Angelis, R.J.; Davis, B.H.; *J. Catal.*; 106, (1987) 449.
- ¹⁰⁵ Nava, N.; Viveros, T.; *J. Radioanal. nucl. Chem.*; 243, (2000) 689.
-

-
- ¹⁰⁶ Balakrishnan, K.; and Schwank, J.; *J. Catal.*; 127, (1991) 287.
- ¹⁰⁷ Adkins, S. R.; and Davis, B.H.; *J. Catal.*; 89, (1984) 371.
- ¹⁰⁸ Sexton, B.A.; Hughes, A.E.; Folger, K.; *J. Catal.* 88 (1984) 1566.
- ¹⁰⁹ Pitchon, V.; Zins, J.F.; Hilaire, L.; and Marie, G.; *React. Kinet. Catal. Lett.*; 59 (2), (1996) 203.
- ¹¹⁰ Pieck, C. L.; Vera, C. R.; Parera, J. M.; Jiménez, G. N.; Serra, L. R.; Carvalho, L. S.; Rengel, M. C.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) 2271.
- ¹¹¹ Torres, G.C.; Ledesma, S. D.; Jablonski, E.L.; De Miguel, S.R.; Scelza, O.A.; *Catal. Today*; 48 (1999) 65.
- ¹¹² Bocanegra, S. A.; De Miguel, S. R.; Castro, A. A.; Maina, S. C.; Scelza, O.A.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) 2257.
- ¹¹³ Vázquez, A.; *Appl. Surf. Sci.*; 136, (1998) 62.
- ¹¹⁴ Gaidai, N. A.; Kazantsev, R. V.; Nekrasov, N. V.; Shaulga, Yu.M.; Ivleva, I. N.; and Kiperman, S. L.; *react. Kinet. Catal. Lett.*; 75 (1), (2002) 55.
- ¹¹⁵ Dulub, O.; Herbenstreit, W.; and Diebold, U.; *Phys. Rev. Lett.*;68, (2000)1.
- ¹¹⁶ Sinfelt, J.H.; “Catalysis Science and Technology”; Anderson, J. R.; Boudart, M.; Eds.; Vol. 1; Springer, Heidelberg; (1981) 1.
- ¹¹⁷ Adkins, S. R.; and Davis, B.H.; *J. Catal.*; 89, (1984) 371.
- ¹¹⁸ Iñarra, B.; González, M. P.; Guil, J. M.; y Gutiérrez, M. A.; *Acta XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) 1427.
- ¹¹⁹ Santiago, P.; Pérez, G.; Viveros, T.; *Acta XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (2004) 3254.
- ¹²⁰ Wagstaff, N.; and Prins, R.; *J. Catal.*: 59 (1979) 343.; citado por referencia 50.
- ¹²¹ Damyanova, S.; Grange, P.; and Delmo, B.; *J. Catal.*; 168, (1997) 421.
- ¹²² Baker, R.T.K.; Prestige, E.B.; and Garten, R.L.; *J. Catal.*; 59, (1979) 293.
- ¹²³ Del angel, G.; Bonilla, A.; Navarrete, J.; Figueroa E.G.; and Fierro, J.L.G.; *J.Catal.*;203, (2001) 257.
- ¹²⁴ Grau, J.M.; Seoane, X. L.; and Arcoya, A.; *Catal. Lett.*; 83, (3-4), (2002) 247.
- ¹²⁵ Wefers, K. and Bell, G.M.; Alcoa Research Labs.; E. St. Louis, 111; Tech. Paper N^o10; (1971) 43.
- ¹²⁶ Escobar, J.; “Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de ni soportado en Al₂O₃-TiO₂ sol-gel”; Tesis Doctoral; Universidad Autónoma Metropolitana (2001).
- ¹²⁷ Pompeo, F.; Nichio, N.N.; Ferretti, O.A.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida, Yucatán, (2004) 2430.
- ¹²⁸ Sobczyk, D.P.; Hensen, J.J.G.; Van Grondelle, J.; Schuring, D.; De Jong, A.M.; and Van Saten, R.A.; *Catal. Lett.*; 94,(1-2), (2004) 37.
- ¹²⁹ Masuda, T.; Fujikata, Y.; Mukai, S.R.; and Hashimoto, K.; *Appl. Catal. A: General*; 165, (1997) 57.
-

-
- ¹³⁰ Masuda, T., Fujikata, Y.; Ikeda, H.; Matsushita S.; and Hashimoto, K.; *Appl. Catal. A: General*; 162, (1997) 29.
- ¹³¹ Garetto, T.; y Borgan, A.; <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A2-067.pdf>, (2001) 67.
- ¹³² Knözinger, H.; and Ratnasamy, P.; *Catal. Rev. Sci. Eng.*; 17, (1978) 31.
- ¹³³ Van Veen, J.A.R.; Jonkers, G.; and Hesselink, W.H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 85,(1), (1989) 389.
- ¹³⁴ Guevara, F.; Robles, S.; Mela, J.; García, R.; Sandoval, J.; Navarrete, J.; Domínguez, J.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, Yucatán, (2004)* 3351.
- ¹³⁵ Tanabe, K.; “Solid Acid and Bases”, “Their Catalytic properties”; 1st Ed.; Academic Press Inc.; London, 1970.
- ¹³⁶ Ben Chaabene, S.; Bergaoui, L.; Gharbel, A.; Lambert, J.F.; Grange, P.; *Appl. Catal. A: General*; 268, (2004) 25.
- ¹³⁷ Montoya, A.; “Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al₂O₃-TiO₂”; Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana (1996).
- ¹³⁸ Cabello, F. G.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.; Collins, G.; Yori, J.C.; Parera, J.M.; Grau, J.M.; *Acta del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, Yucatán, (2004)* 3205.
- ¹³⁹ Lu, C.M.; Lin, Y.M.; and Wang, I.; *Appl. Catal. A: General*; 198, (2000) 223.
- ¹⁴⁰ Pérez, G.; Viveros, T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; *Procc. 12th Int. Cong. Cat.*; Corma A.; Melo, F.V.; Mendiore S.; Fierro, J.; eds; Elsevier, Amsterdam, (2000) 2501.
- ¹⁴¹ Foger, K.; Anderson, J.R.; *Appl. Catal.*; 23, (1986) 139.
- ¹⁴² Haller, G.L.; Resasco, D.; *Adv. Catal.*; 36, (1989) 173.
- ¹⁴³ Chica, A.; Corma, A.; *J. Catal.*; 187, (1999) 167.
- ¹⁴⁴ Borgna, A.; Garetto, T.F.; Apesteguía, C.R.; *Appl. Catal. A: General*; 197, (2000) 11.
- ¹⁴⁵ Díaz, L.; Viveros, T.; *Symposium on General Papers Presented Befote the Division of Patroleun chemistry; Inc.*; 220th National Meeting; American Chemical Society; Washington; DC; August 19-23, (2000).

A.1. Cálculo de la cantidad de metal reducida en los catalizadores de Pt-Sn en los diferentes soportes.

El aspecto cuantitativo de la reducibilidad de los materiales sintetizados se realizó mediante la reducción de 100 mg de CuO/SiO₂, variando la carga metálica entre 0.5 y 2% peso; con dicho experimento se pudo cuantificar el área bajo la curva del consumo de hidrógeno en la reducción completa del óxido de cobre, misma que se utilizó para llevar a cabo una curva de calibración de área contra mmoles de material reducido en la muestra.

Se encontró que la curva sigue el comportamiento de la siguiente ecuación:

$Y=1.739E^{-6}X+1.93E^{-3}$, con una $R^2= 0.9995$, donde X= área bajo la curva del espectro del RTP y Y= mmoles de materia reducida. En la figura A-1 se presentan los resultados del espectro de RTP de CuO (A) y su curva de calibración (B), respectivamente.

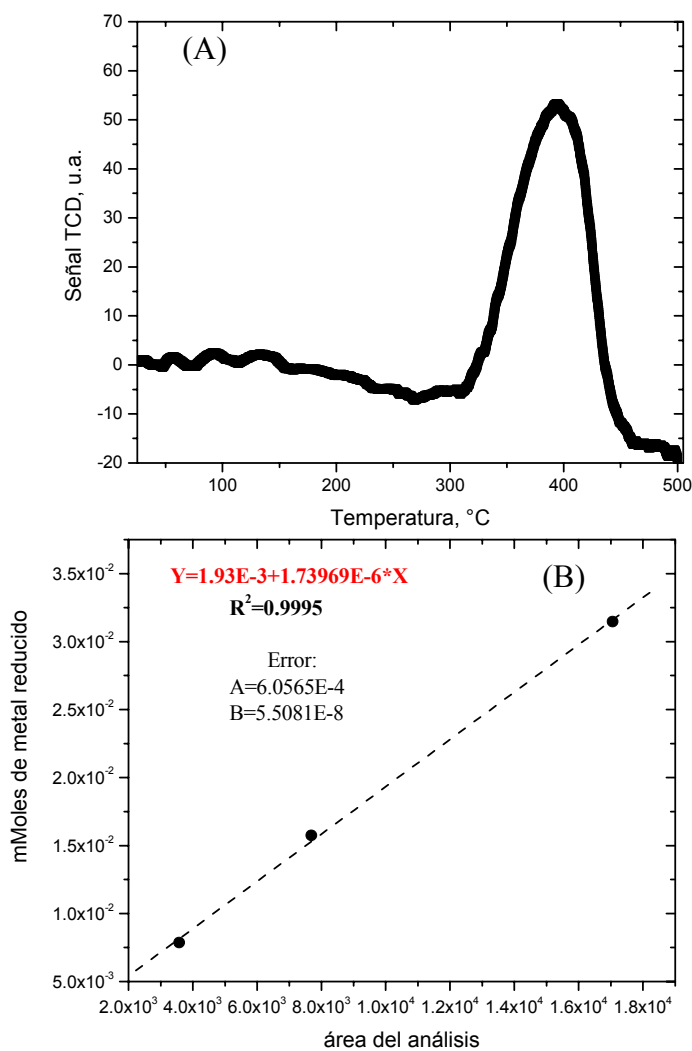


Figura A-1. (A) Espectro del análisis de RTP de 100 mg de CuO, (B) Curva de calibración de especies reducidas.

A.2. Quimisorción de hidrógeno

En esta técnica de caracterización se realizan dos procesos principalmente, en el primero se realiza una curva de adsorción de hidrógeno en donde se llevará a cabo tanto una adsorción débil (fisisorción) como una quimisorción H_2 en los sitios metálicos del soporte a temperatura ambiente. El segundo proceso es construir otra curva de adsorción de H_2 , en donde sólo se presente el fenómeno de fisisorción H_2 , para ello previamente se lleva a cabo una desgasificación a alto vacío a temperatura ambiente. Para realizar las curvas de adsorción se inyecta al distribuidor una presión conocida de H_2 , después se abre la válvula del sistema donde se coloca el material para el análisis y se espera a que el sistema alcance el equilibrio (la presión permanece constante), se sigue este procedimiento hasta obtener los puntos deseados de la curva. Para el presente trabajo se registran 4 puntos de equilibrio.

Una vez obtenidos los datos de presión inyectada (P) y de presión en equilibrio (P^*), se procede a calcular las moles de H_2 adsorbidas por el metal en cada inyección, utilizando las siguientes ecuaciones:

El volumen muerto del sistema (V_m) se calcula inyectando una presión conocida al distribuidor de un gas inerte (P_{He_1}) y una vez que se abre la válvula al sistema se registra la presión final P_{He_2} .

Entonces, se tiene que: $V_m = V_T - V_c$, donde V_T es el volumen total del sistema y V_c es el volumen calibrado ($V_c = 22.33 \text{ cm}^3$). El volumen total del sistema se puede conocer por medio de la siguiente expresión $P_{He_1} V_c = P_{He_2} V_T$.

Entonces las moles de H_2 adsorbidas en cada punto de inyección de la curva de adsorción se puede conocer mediante las siguientes expresiones:

$$\eta_{I_1} = \frac{P_1 V_c}{RT}; \eta_1^* = \frac{P_1^* V_T}{RT}; \eta_{Ad_1} = \eta_{I_1} - \eta_1^*$$

$$\eta_{I_2} = \frac{P_2 V_c}{RT} + \frac{P_1^* V_m}{RT} + \eta_{ad_1}; \eta_2^* = \frac{P_2^* V_T}{RT}; \eta_{Ad_2} = \eta_{I_2} - \eta_2^*$$

$$\eta_{I_j} = \frac{P_j V_c}{RT} + \frac{P_{j-1}^* V_m}{RT} + \eta_{ad_{j-1}}; \eta_j^* = \frac{P_j^* V_T}{RT}; \eta_{Ad_j} = \eta_{I_j} - \eta_j^*$$

Donde, η_{I_j} son los moles de H₂ inyectados al sistema en cada punto de la curva, η_j^* son los moles en el equilibrio y η_{Ad_j} son los moles que se adsorbieron en el metal.

Una vez conocidas las presiones de equilibrio y sus correspondientes moles de H₂ adsorbidos en el metal, podemos graficar las dos curvas de adsorción, en el eje de las abscisas a la presión de equilibrio y en el eje de las ordenadas a los moles de H₂ adsorbidos. Los moles de H₂ adsorbidos en la monocapa (MC) que corresponde al metal superficial, se calcula mediante la diferencia entre las dos curvas y extrapolando la presión de equilibrio a cero.

Una vez conocidas los moles de H₂ adsorbidos en la monocapa tomando una estequiometría de adsorción entre Pt:H (1:1) se pueden conocer los moles de Pt que fueron necesarios para la adsorción del H₂, la dispersión del metal, así como el diámetro del cristal.

Las fórmulas empleadas para estos cálculos fueron las publicadas por Mustard y Bartholomew¹ (1981) y son las siguientes:

$$\%D = \frac{H_m \times 2 \times E \times PA_{Pt} \times 100}{W_c \times X_{Pt_c}}$$
$$\phi_{cristal} = \frac{97.1}{\%D}$$

Donde:

H_m : Moles de H₂ adsorbidos en la monocapa (mol_{cat}^{-1}).

E : Estequiometría de adsorción Pt⁰/H =1.

PA_{Pt} : Peso atómico del Pt (195.09 g mol⁻¹)

W_c : Masa del catalizador (g)

X_{Pt_c} :Fracción de Pt en el catalizador.

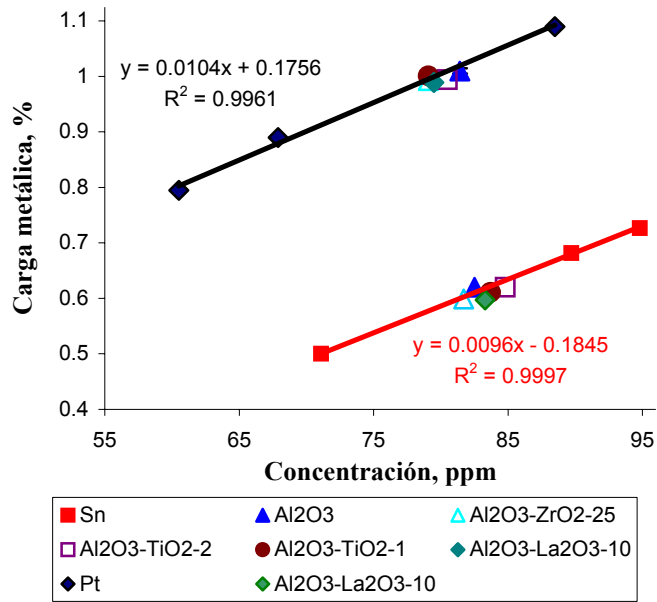
$\phi_{cristal}$: Diámetro de cristal (nm)

¹ Mustard, D.G.; and Bartholomew, R.B.; J. Catal.; 65, (1981) 186.

A.3. Curva de calibración de adsorción atómica

Para realizar la curva de calibración se utilizaron soluciones patrón de Pt (Baker) y Sn (Baker). Las soluciones patrón fueron diluidas a niveles de concentración de los metales en las muestras y fueron analizadas con un equipo ----- de la marca -----.

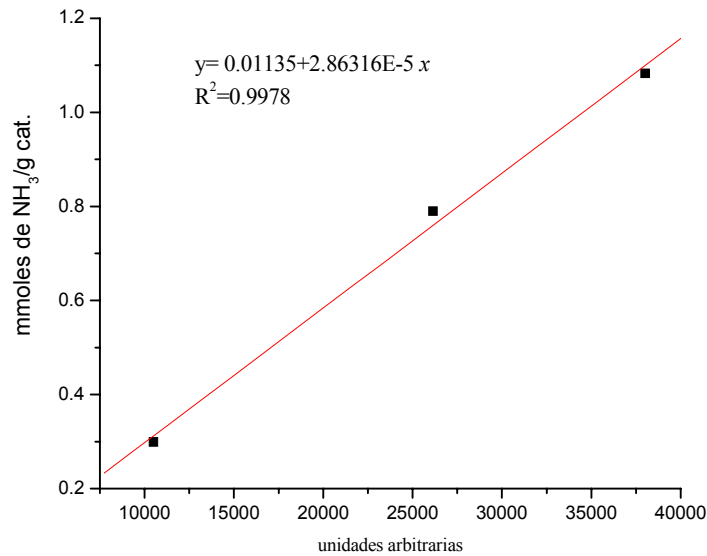
Los catalizadores fueron sometidos a un proceso de digestión empleando una solución de agua regia (ácido nítrico y ácido clorhídrico). Una vez disueltos los catalizadores fueron analizados. Los resultados de adsorción atómica son mostrados en la figura A.3.



A.3. Curva de calibración de adsorción atómica.

A.4. Curva de calibración para TPD-NH₃.

La cantidad de amoniaco adsorbido en los soporte de los catalizadores fue cuantificada mediante la curva de calibración de la figura A.4. Para realizar esta curva se inyectaron concentraciones conocidas de amoniaco al equipo del análisis. Éstas fueron analizadas por un detector de conductividad térmica. Las bandas de amoniaco fueron integradas para conocer su área bajo la curva y poder correlacionarla con la concentración de NH₃.



A.4. Curva de calibración de NH₃.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana y muy especialmente al personal al área de Ingeniería Química, de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería, por las facilidades que me brindaron a lo largo de mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado en esta universidad.

A mi asesor Dr. Tomás Viveros García, por su incólume y desinteresado apoyo tanto científico como económico, por permitirme ser parte de su importante grupo de investigación.

Al comité evaluador, que con sus contribuciones ayudaron al mejoramiento en la calidad de esta tesis de maestría:

Dr. Tomás Viveros García (Presidente)

Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua (Secretario)

Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal (Vocal)

DEDICO MI TRABAJO A ...

Mis queridos Padres:

Elías Contreras Ochoa y A. Eugenia Andrade Nájera, quienes a lo largo de mi vida me han guiado con cariño, me han apoyado en todas mis decisiones difíciles, y por las preocupaciones que les ha provocado mi interés a la ciencia.

A mis apreciados Hermanos:

Guadalupe Contreras, Gloria Contreras, Santiago Contreras, Elías Contreras y Bladimir Contreras, que siempre en todos los días de mi vida los tendré presente ya que en los momentos más duros de mi carrera han estado ahí para ayudarme a seguir hacia adelante.

A mis Sobrinos:

Daniela, Santiago, Fausto, Johnny, Lennin, Karen y Diana, para que sea una fuerza impulsora hacia la ciencia.

A mis Compañeros de Laboratorio:

Gustavo Pérez, Hugo Pastenes, Smith Santiago, y Sara Núñez, con quienes llevé a cabo interminables pláticas de las que tanto aprendí y por haberme brindado su amistad.

Finalmente dedico muy especialmente este trabajo a una persona que ocupa un lugar muy especial en mi corazón:

A mi adorable **Margarita Salazar**, por brindarme un constante apoyo incondicional que a lo largo de mis estudios, por su titánico amor, por su admirable amistad, por las infinitas jornadas de trabajo que hemos realizado juntos de las cuales, hemos aprendido muchísimo y por las tristezas que le he ocasionado.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Fecha : 27/01/2005
Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) del alumno IGNACIO CONTRERAS ANDRADE, matrícula 202384656, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintisiete de enero del 2005 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

ACTIVIDAD Y DESACTIVACION EN LA
REFORMACION CATALITICA DE
N-HEPTANO EN CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DE Pt-Sn SOPORTADOS
EN Al_2O_3 Y OXIDOS MIXTOS DE
 $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-TiO_2$ Y $Al_2O_3-La_2O_3$.

Cabe mencionar que la aprobación del Examen de Grado tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

APROBADO

JURADO

Presidente

Secretario

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

Vocal

DR. LUIS MIGUEL RODRIGUEZ OTAL

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México, D.F. 09340, Apdo. Postal 555-320-9000

Tels. 5804-4880 y 5804-4883 Fax 5804-4876