

**“PROPIEDADES TEXTURALES, ESTRUCTURALES Y CATALITICAS DE LOS  
CATALIZADORES Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: EFECTO DE LOS PRECURSORES  
METALICOS.”**

**TESIS QUE PRESENTA:**

**REBECA SILVA RODRIGO.**

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
(QUIMICA).**

**MEXICO, D.F.**

**AGOSTO DE 1999.**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA.**

**“PROPIEDADES TEXTURALES, ESTRUCTURALES Y  
CATALITICAS DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
EFECTO DE LOS PRECURSORES METALICOS.”**

**REBECA SILVA RODRIGO**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Agradezco profundamente al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades concedidas en el desarrollo del presente trabajo de investigación. En especial al Dr. Isaac Schifter por su apoyo en este proyecto.*

*A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo. De las cuales quiero mencionar: Armando Vázquez, Juan Navarrete, Pedro Salas, Emma García-Figueroa, Eduardo Casique y Aaron González que contribuyeron en la parte de caracterización y análisis, así como sus valiosos consejos. Al Dr. Ricardo Gómez por su valiosa contribución en el desarrollo de esta investigación.*

*La revisión del trabajo de tesis estuvo a cargo del Dr. Esteban López, Dra. Tessy López, Dr. Gabriel Aguilar, Dr. Maximiliano Asomoza y Dr. Dwight Acosta, a los que agradezco sus comentarios.*

*A mi directora de tesis y amiga Dra. Virineya Bertín por su contribución en el desarrollo de este trabajo.*

*A Lulú por su apoyo en la elaboración de los dibujos de esta tesis, así también a Guillermo y a Carlos por su constante apoyo.*

*A dios*  
*A mi padre*  
*A mi madre*  
*A mis hermanos*

*A mis amigos*

*Tú eres un éxito porque estás vivo en este momento.*

*Key Keyes*

*Nosotros vivimos por elección, no por azar;  
poder elegir es nuestra mayor libertad,  
nuestro más grande recurso de fortaleza.*

*Hal Urban*

*La mejor manera de amar la vida  
es amar muchas cosas.*

*Van Gogh*

## INDICE

INTRODUCCION	1
Objetivo de este estudio	4
CAPITULO 1	
1. ANTECEDENTES	6
1.1 Catalizadores bimetalicos de Pt-Sn preparados por métodos convencionales.	6
1.1.1 Preparación de los catalizadores bimetalicos.	7
1.1.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).	11
1.1.3 Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos-X	11
1.1.4 Espectroscopia Mösbauer	13
1.1.5 Difracción de Rayos-X (XRD).	14
1.1.6 Estructura Fina mediante el borde de Absorción de Rayos-X (EXAFS).	15
1.1.7 Microscopia Electronica de Transmision (TEM).	16
1.1.8 Adsorción de Hidrógeno, Oxígeno y Monóxido de Carbono.	17
1.1.9 Estructura de los catalizadores de Pt-Sn-Alúmina.	18
1.1.10 Deshidrociclización de alcanos con Pt-Sn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	21
1.2 Catalizadores bimetalicos de Pt-Sn preparados por el método sol-gel.	27
1.3 Bibliografía	30
CAPITULO 2	
2. PARTE EXPERIMENTAL	34
2.1 Preparación.	34
2.2. Técnicas de Caracterización.	44
2.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).	44
2.2.2 Análisis Textural.	44
2.2.3 Adsorción de Piridina por FTIR.	46
2.2.4 Adsorción y Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).	47
2.2.5 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR).	48
2.2.6 Análisis Térmicos.	49
2.2.7 Microscopia Electronica de Transmision.	50
2.2.8 Pruebas Catalíticas.	52
2.3 Bibliografía	57

## CAPITULO 3

### 3. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES MONOMETALICOS DE ESTAÑO 59

#### 3.1 Resultados y Discusión 59

3.1.1 Espectroscopía Infrarroja (IR)	59
3.1.2 Análisis Textural	63
3.1.3 Adsorción de Piridina por FTIR	68
3.1.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> )	73
3.1.5 Termorreducción Programada con Hidrógeno	76
3.1.6 Análisis Térmicos	78
3.1.7 Pruebas Catalíticas	81

#### 3.2 Bibliografía 85

## CAPITULO 4

### 4. CATALIZADORES BIMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO (PRECURSOR DE PLATINO: ACIDO CLOROPLATINICO) 86

#### 4.1 Resultados y Discusión 86

4.1.1 Análisis Textural	86
4.1.2 Adsorción de piridina por FTIR	89
4.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> )	91
4.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR)	93
4.1.5 Análisis Térmicos	94
4.1.6 Microscopía Electrónica	100
4.1.7 Pruebas Catalíticas	105

#### 4.2 Bibliografía 109

## CAPITULO 5

### 5. CATALIZADORES BIMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO (PRECURSOR DE PLATINO:DIAMINDINITRO PLATINATO) 110

#### 5.1 Resultados y Discusión 110

5.1.1 Análisis Textural	110
5.1.2 Adsorción de Piridina por FTIR	113
5.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> )	114
5.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR)	115
5.1.5 Análisis Térmicos	117

5.1.6 Microscopía Electrónica	120
5.1.7 Pruebas Catalíticas	126
5.2 Bibliografía	128
CAPITULO 6	
6. CATALIZADORES B IMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO (PRECURSOR DE PLATINO: ACETILACETONATO DE PLATINO)	129
6.1 Resultados y Discusión	129
6.1.1 Análisis Textural	129
6.1.2 Adsorción de piridina por FTIR	131
6.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> )	133
6.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR)	134
6.1.5 Análisis Térmicos	135
6.1.6 Microscopía Electrónica	139
6.1.7 Pruebas Catalíticas	144
6.2 Bibliografía	147
CONCLUSIONES GENERALES	148
ANEXOS	154



## I N T R O D U C C I O N

Los catalizadores metálicos se utilizan ampliamente en la Industria Química y Petroquímica<sup>1</sup>. El Pt soportado en gamma-alúmina utilizado como catalizador dió lugar a la primera gran revolución industrial del proceso de reformación de naftas. A fines de los años sesenta se dió la segunda revolución en la reformación de naftas al añadir Re al catalizador comercial de Pt, metal que proporcionó al catalizador gran resistencia a la desactivación y aumentó la selectividad a los productos aromáticos en comparación con los catalizadores tradicionales de platino<sup>2</sup>.

En los últimos años, ha sido necesario optimizar la calidad de las gasolinas, con el fin de mejorar y controlar la calidad del aire. Con las nuevas reglamentaciones en la especificación de este combustible se busca disminuir las emisiones contaminantes nocivas a la salud provenientes de los motores de combustión interna. Este requerimiento impactará notablemente la forma de elaborar las gasolinas, porque habrá que limitar los contenidos de hidrocarburos aromáticos, olefinas ligeras y butanos y, al ser estos hidrocarburos componentes de alto índice de octano, deberán ser sustituidos por otros, que evitando el golpeteo de los motores, produzcan emisiones menos dañinas a la salud. Tal es el caso de las isoparafinas, de los oxicompuestos, metil ter-butil éter (MTBE), ter-amil éter (TAME), metanol, alcohol etílico e hidrocarburos ramificados (alquilados)<sup>1</sup>.

Por estas razones la demanda creciente de gasolina en nuestro país, así como la producción de aromáticos, han provocado un aumento continuo y creciente en el consumo del catalizador utilizado en la reformación de naftas.

Todos los catalizadores en uso en el sistema de refinerías de México consisten en sistemas bimetálicos de Pt y otro metal soportando en alúmina (Tabla 1). Esta circunstancia requiere del dominio de toda la base tecnológica de este tipo de catalizadores para su uso correcto, por una parte y, la de su posible mejora y utilización por otra.

Tabla 1. Consumo de catalizadores de Reformación de Naftas del petróleo en México(1991).

Refinería/ Localización	Unidad	Catalizador** (% en peso)	Patente Fabricante	Cantidad de Catalizador en kg	Vida estimada en Barriles / kg
Cadereyta/ Cadereyta,N.L.	U-500	0.6 Pt-0.5 Sn	UOP	32653	662
Fco. I Madero/Cd. Madero,Tams.	U-700	0.3 Pt-0.3 Re	UOP	29025	772
Cangrejera/ Coatzacoalcos, Ver.	U-500	0.6 Pt-0.5 Sn	UOP	31066	662
	BTX	0.2 Pt-0.2 Re	EXXON/ENG.	171428	-
Gral. Lázaro Cardenas del Río/Minatitlán, Ver.	BTX	0.3 Pt-0.3 Re	UOP	50062	970
	RNP	0.3 Pt-0.3 Re	UOP	20487	882
Salamanca/ Salamanca, Gto.	RN-1	0.3 Pt	IFP	15964	904
	RR-2	0.6 Pt-0.5 Sn	UOP	31791	662
/Salina Cruz, Oax.	U-500	0.6 Pt-0.5 Sn	UOP	30868	662
Tula/Tula, Hidalgo	U-500	0.3 Pt-0.3 Re	IMP/ENG	100680	882*
<b>TOTAL</b>				514025	

\*valor supuesto \*\*todos soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La eficacia de los catalizadores metálicos se atribuye a que incrementan la rapidez de transformación de las moléculas reactantes por átomo superficial de la fase activa y por unidad de tiempo. Sin embargo, no es fácil definir con claridad la estructura y las propiedades de la fase activa, debido a que no se cuenta con una teoría unificada de los principios y de los postulados de la acción catalítica. Aunque se sabe que las propiedades catalíticas de un sólido dependen del conjunto de procedimientos involucrados en su preparación y posteriores tratamientos.

En la actualidad, los procesos de reformación de naftas se han modificado de muchas maneras, una de ellas, consiste en efectuar la regeneración continua del catalizador. En la práctica, se ha observado que los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen la enorme ventaja de que el procedimiento de regeneración-activación no es complejo, como sucede con los catalizadores de Pt-Re, lo cual ha motivado realizar diversos estudios, haciendo atractivo a los sistemas Pt-Sn para este proceso, ya que han demostrado un alto desempeño en la Reformación de naftas.

Sobre la base de estos estudios se ha argumentado que los componentes bimetálicos forman una aleación (la cual tendría mejores propiedades catalíticas que el Pt solo), mediante la cual se modifica la concentración de electrones en la banda d, cambiando así la selectividad y actividad<sup>3</sup>.

Pero, así mismo, los cambios de la selectividad y actividad pueden ser el resultado de la alta dispersión del componente activo (Pt) y la estabilización de la fase dispersa por el segundo componente<sup>4</sup>. En estos catalizadores, la formación de compuestos químicamente estables, como estano-aluminatos u óxidos de estaño se ha mencionado también, como responsable del alto desempeño de estos catalizadores<sup>5-12</sup>.

Otros autores<sup>13</sup> han mostrado que las aleaciones platino-estaño son inactivas. Y atribuyen la eficiencia catalítica de los catalizadores de Pt-Sn a la modificación de las

propiedades texturales y estructurales del soporte inducidas por el segundo metal, más que a la modificación de la fase metálica del Pt.

Sobre la base de las numerosas publicaciones que demuestran la gran importancia que tiene el método de preparación en el sistema bimetálico Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se propone en el presente estudio utilizar el método sol-gel como alternativa al uso del método tradicional (impregnación) de preparación de catalizadores bimetálicos de Pt-Sn, involucrando diferentes precursores de Sn y de Pt. Con este método el Sn se introduce en el soporte quedando en un estado oxidado, modificando así las propiedades del soporte. El uso de diferentes precursores de Sn se realizará buscando variar la cantidad de Sn introducido en la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fin de optimizar su efecto. Así mismo se usarán diferentes precursores de Pt, con el fin de mejorar su dispersión sobre los catalizadores alúmina - estaño.

El método sol-gel de preparación del catalizador de alúmina con estaño, se eligió para minimizar la formación de aleaciones Pt-Sn, las cuales disminuyen la actividad del catalizador Pt-Sn<sup>14</sup>.

#### **Objetivos de este estudio:**

1. Examinar el efecto de la adición de Sn sobre la acidez y las propiedades texturales de un gel de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en comparación a los efectos obtenidos por el método de impregnación.
2. Determinar si se producen variaciones de la acidez y propiedades texturales del gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al cambiar el tipo de compuesto de Sn, partiendo de un organometálico, un alcóxido y un cloruro de estaño, teniendo como referencia los sistemas impregnados.
3. Determinar el efecto del tipo de compuesto de Pt en la acidez del catalizador y en la dispersión del metal, impregnando los catalizadores de geles de Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabilizados

con compuestos de Pt clorados y no clorados: ácido hexacloroplatínico, diamin-dinitro platinato y acetilacetato de platino.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1 Catalizadores bimetálicos de Pt-Sn preparados por métodos convencionales.

En la última década los catalizadores bimetálicos se han utilizado en múltiples reacciones debido a su alta estabilidad y su resistencia a condiciones severas de operación<sup>15</sup>. De acuerdo a una patente, el estaño es uno de los promotores más efectivos del platino, tanto en la reformación de naftas como en la deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular<sup>16</sup>.

Como es conocido, en relación al proceso de reformación de naftas de petróleo, los catalizadores bimetálicos ofrecen actualmente las ventajas de gran resistencia a la desactivación y una alta selectividad hacia los productos aromáticos. Esta estabilidad mejorada puede ser atribuida a la formación de partículas bimetálicas aleadas<sup>17-21</sup> ó a otras causas como el tener un “óxido metálico” fuertemente asociado al soporte, formando un compuesto tipo espínela.

Se ha sugerido que el papel del segundo metal es dividir la superficie del Pt en pequeños aglomerados de átomos metálicos<sup>22</sup>. Por otra parte, como la formación de carbón coque es uno de los problemas en reacciones de reformación, tales como la deshidrogenación profunda de hidrocarburos, se ha notado la necesidad de formar grandes aglomerados de platino<sup>23</sup>. Sin embargo, no puede descartarse la posible formación de la aleación en los sistemas bimetálicos<sup>24</sup>, ocurriendo, en este caso, ambos efectos mencionados. En la aleación, en las reacciones demandantes como la hidrogenólisis y la deshidrogenación profunda, los sitios activos deben contener no sólo los átomos metálicos directamente involucrados en el enlace de la molécula reactante, sino también debe incluir a los átomos metálicos vecinos a los

que efectúen el enlace. Si estos átomos vecinos se sustituyen por un segundo metal, entonces se presentarán seguramente variaciones en las propiedades electrónicas de los átomos centrales.

Cuando se menciona que un metal le confiere a otro mayor estabilidad (caso del platino), se debe considerar en la explicación los factores más importantes que determinan esa propiedad y que son la dispersión inicial, la distribución del tamaño de cristalito, la carga de metal y la naturaleza del soporte. Se ha mencionado como una necesidad cada vez más urgente el efectuar una experimentación sistemática para determinar la influencia del soporte sobre la sinterización de catalizadores metálicos soportados.

### **1.1.1 Preparación de los catalizadores bimetálicos.**

En la preparación de catalizadores bimetálicos soportados por métodos convencionales se llevan al cabo las siguientes etapas:

1. Incorporación del metal sobre el soporte.
2. Secado.
3. Calcinación.
4. Reducción.

Las propiedades catalíticas de un sólido dependen del conjunto de procedimientos involucrados en su preparación. La sola composición química y estequiometría no son suficientes para predecir el comportamiento de un catalizador.

La selección del soporte en la preparación de catalizadores tiene gran importancia, debido a que las características de su superficie son determinantes para la selección del tipo de proceso de impregnación. Se sugiere alúmina del tipo gamma en la preparación de catalizadores de reformación por las características de esta.

Muchas publicaciones tratan de las propiedades ácido-básicas de la superficie de la alúmina. Tanabe<sup>25</sup> demostró la existencia de sitios ácidos tipo Bronsted y Lewis.

También probó la existencia de sitios básicos sobre la superficie de la alúmina<sup>26</sup>. Yamadaya señaló que las propiedades básicas de la alúmina se elevan cuando ésta se pone en contacto con agua<sup>27</sup>. En este caso los sitios ácidos de Lewis son transformados en sitios ácidos de Bronsted los cuales son muy débiles de acuerdo a Pines<sup>28</sup>.

Según J.B. Peri existen sitios básicos de diferente fuerza que dependen de los átomos que circundan a los iones de oxígeno cargados negativamente<sup>29</sup>. Santacesaria, considera que durante la manipulación y almacenaje de la alúmina, ésta adsorbe humedad que transforma los sitios ácidos de Lewis en sitios ácidos de Bronsted, sin afectar el número total de sitios ácido-básicos presentes en la alúmina<sup>30</sup>.

La preparación de los catalizadores puede llevarse al cabo por varios métodos como son: precipitación o coprecipitación, impregnación, adsorción o intercambio iónico. Los métodos convencionales de preparación de los catalizadores de Pt-Sn son los siguientes:

1. Impregnación del soporte con estaño primero y el sólido resultante se impregna con una solución acuosa de platino (impregnación secuencial).
2. Coimpregnación (los dos metales son mezclados al mismo tiempo con el soporte, en una solución acuosa).
3. Intercambio Iónico.

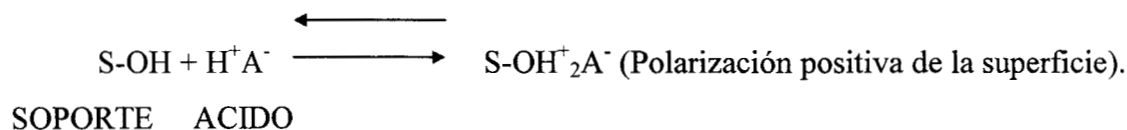
El método de precipitación consiste fundamentalmente en poner en contacto una solución acuosa con una sal metálica y un álcali en solución. La coprecipitación es una doble precipitación: de una mezcla del catalizador y el soporte, simultáneamente en solución<sup>31</sup>.



El método de impregnación de catalizadores sólidos soportados consiste en poner en contacto un soporte sólido poroso, con una solución que contenga iones de los metales activos. La solución penetra en los poros del soporte y los iones se adsorben en la superficie. Posteriormente, el soporte impregnado sufre un proceso de reducción con el fin de obtener partículas metálicas activas a partir de los iones inicialmente adsorbidos.

El método de intercambio iónico consiste en la fijación de un compuesto metálico en un soporte, por medio de un intercambio de iones con la superficie del soporte. Este intercambio puede ser catiónico y/o aniónico. Los siguientes esquemas de reacción los representan:

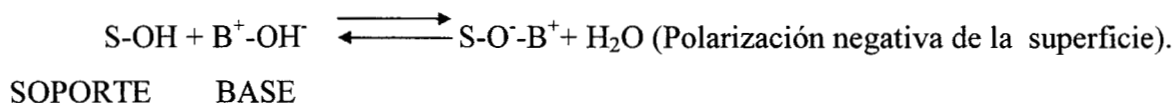
- a) Intercambio aniónico: En un medio ácido la superficie de la partícula tenderá a cargarse positivamente<sup>32</sup>.



Donde: S-OH Representa la superficie hidroxilada.

$\text{H}^+ \text{A}^-$  Representa los iones de un ácido responsable de la polarización.

- b) Intercambio catiónico: En un medio básico la partícula se carga negativamente y la polarización de la superficie puede ser ilustrada:



Donde:

S-OH Representa la superficie hidroxilada.

$\text{B}^+ \text{-OH}^-$  Representa los iones de una base responsable de la polarización.

Estudios de la impregnación del platino, utilizando como precursor el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sobre una alúmina, muestran que el platino se deposita en una capa adyacente a la superficie externa del soporte y no penetra hasta el centro del soporte<sup>33</sup>. Por otro lado, cuando a la solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se le agrega un ácido ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), existe una competencia entre éstos y el Pt por sitios de adsorción, observándose la penetración del metal hasta el centro de la pastilla.

Enseguida de la preparación se realizan una serie de operaciones de tipo físico, como son: filtrado, lavado y secado.

Estas operaciones de tipo físico son necesarias para obtener homogeneidad macroscópica (agitación), para que suceda una separación de los iones que no se intercambiaron (filtrado y secado) los cuales se movilizan rápidamente en la superficie y provocan que con la presencia del agua durante la reducción exista una migración de iones que facilitan la aglomeración del metal. En el secado se busca mantener la buena distribución microscópica obtenida por las reacciones de intercambio. Este tratamiento elimina el agua que permanece retenida en el soporte, la cual influye grandemente al transporte de iones en la superficie.

Después se procede a realizar la calcinación la cual es una de las etapas de activación del catalizador. Las condiciones de calcinación y reducción, tales como: temperatura, tiempo de tratamiento y el tipo de atmósfera, determinan en alguna forma el tamaño de partícula promedio, el área metálica y la dispersión.

La calcinación es un tratamiento que favorece las altas dispersiones si se efectúa correctamente. Se debe tener precaución en el cambio al proceso de reducción que le sigue, ya que se puede presentar el riesgo de explosión o calentamiento excesivo.

Otra de las etapas es la reducción de los iones metálicos adsorbidos sobre la superficie del soporte que tiene como fin convertir los iones en partículas metálicas.

Esta etapa debe efectuarse preservando la distribución microscópica obtenida en el proceso de intercambio. Los parámetros más importantes son la atmósfera y la temperatura de tratamiento. La aplicación inadecuada y/o severa de estos parámetros se traducirá en un aumento del tamaño de cristal y por consecuencia una pérdida del área activa.

### 1.1.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La Termorreducción Programada es uno de los métodos de análisis indirecto cuyos datos sugieren que el Sn no se reduce al estado de valencia cero <sup>10,12,20,22,34-36</sup>.

Burch <sup>22</sup> llegó a la misma conclusión por estudios de TPR para catalizadores de Pt-Sn, encontrando que una pequeña parte del Sn es reducido al estado metálico y este Sn(0) combinado con Pt forma “grupos aleados”, pero la mayor parte del Sn se reduce solo al estado Sn(II). Por otro lado, la cantidad de aleación aumenta con el incremento del contenido de Sn.

Varios autores que usaron la técnica de TPR para la caracterización del sistema bimetalico Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado mediante la técnica de impregnaciones sucesivas, concluyeron que se presentó el efecto de aglomerados de partículas bimetalicas <sup>37</sup>, así como la reducción del estaño catalizada por Pt <sup>38</sup>. Otros autores reportaron la interacción fuerte del estaño con la alúmina <sup>9</sup> y la formación de aleación Pt-Sn <sup>39-40</sup>.

Sexton y col. <sup>10</sup>, determinaron Sn(II) para el Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn(0) en el sistema Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>, los dos preparados por el mismo método.

### 1.1.3 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X.

La Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos-X (XPS) permite determinar el estado químico de un elemento, situado sobre la superficie de si mismo o de la de otro material diferente (soporte). De esta manera se puede saber si el Sn(0) está presente en forma metálica

ó formando una aleación, indicando solo si es posible una aleación, pero no puede ser usado para probar la presencia de una aleación en este caso de Pt-Sn.

Los resultados por XPS revelaron que el estaño esta presente solo en un estado oxidado<sup>10,12,20,22,34-36</sup>. Los cuales fueron consistentes con los obtenidos para los catalizadores bimetalicos de Pt-Re donde se observo el Re solo como compuesto oxidado.

Li y col., encontraron que una porción del estaño en sus catalizadores de Pt-Sn-Alúmina se presentó en el estado de valencia cero, estando también en la composición de la aleación Pt-Sn, esto es basado sobre la cantidad de Pt en los catalizadores y el Sn(0) detectado por XPS, aumenta con el incremento de la proporción Sn/Pt<sup>41-42</sup>.

Stencel y col., utilizaron la técnica de XPS junto con la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para seguir la interacción y migración del Cl en catalizadores de Pt, Rh y Pt-Sn. Encontraron que la reducción in-situ con hidrógeno disminuye la concentración superficial de cloruros pero aumenta la concentración interna de cloruros en partículas y extruídos<sup>43</sup>.

Subsecuentemente los tratamientos con oxígeno de los catalizadores reducidos provoca que la concentración superficial de cloruros aumente.

Sexton y col., prepararon por el método de impregnaciones sucesivas, los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizándolos mediante las técnicas de caracterización de XPS y TPR y concluyeron que el estaño estaba presente como Sn(II) en el sistema soportado en alúmina<sup>44</sup>.

Por otro lado Adkins y col., emplearon el método de coimpregnación para la preparación de sus catalizadores<sup>12</sup>. Los estudios de XPS revelaron para este sistema bimetalico la formación de compuestos tipo espínela SnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

El uso de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y SnCl<sub>2</sub> en la preparación de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el

método de impregnaciones sucesivas mostró la formación de estaño metálico mediante el uso de la técnica de XPS <sup>45</sup>.

#### 1.1.4 Espectroscopía Mösbauer.

Los datos del isótopo <sup>119</sup>Sn por Mösbauer proporcionan un diagnóstico global, este método ha sido utilizado en numerosos estudios <sup>46-60</sup>. Se obtuvo evidencias directas de la formación de la aleación Pt-Sn de los estudios de Mösbauer; sin embargo, muchos de estos sistemas tenían altos contenidos de metal (>0.5% peso) dando un espectro complejo, con la incertidumbre de asignar Sn(0) a la exclusión de fases del óxido de estaño, los sistemas Pt-Sn industriales tienen muy bajos contenidos de Pt y Sn (0.3 ~ 0.5 % peso).

Li y col., utilizaron en sus estudios de Mösbauer la misma serie de muestras analizadas por XPS. Obtuvieron que el estaño se presenta en varias formas, como SnO<sub>2</sub>, SnO, SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>2</sub>, Sn(0) y aleación PtSn teniendo como soporte alúmina<sup>61</sup>. Asumieron que la aleación Pt-Sn solo corresponde al tipo PtSn como se estableció por datos de Difracción de Rayos-X (XRD). Algunos de estos resultados se presentan en la Figura 1.1. Para relaciones bajas de Sn:Pt (menores que 5) las diferencias fueron pequeñas en la formación de aleación y la distribución de óxidos para bajas y altas áreas superficiales del soporte alúmina. A este respecto hay una concordancia general con los datos de los estudios más recientes de Mösbauer. Los datos que se presentan en la figura anterior muestran una tendencia similar en la formación de aleación para materiales soportados en alúmina.

La fracción presente de Pt como aleación aumenta con el incremento de la concentración de Sn y solamente se aproxima con la formación completa de la aleación a Sn:Pt ≥ ca. 5.

Para catalizadores de Pt soportados sobre un coprecipitado de óxido de estaño - alúmina, la formación de aleación ocurre en una proporción más pequeña que los materiales preparados por impregnación con complejos de cloruros de los dos metales. Desde luego las

formulaciones de catalizadores comerciales se basan en el uso de materiales soportados en estaño-alúmina por coprecipitación. En el uso de las técnicas de co-impregnación para el Sn y el Pt fueron interesantes pero no son factibles de aplicación a los catalizadores comerciales.

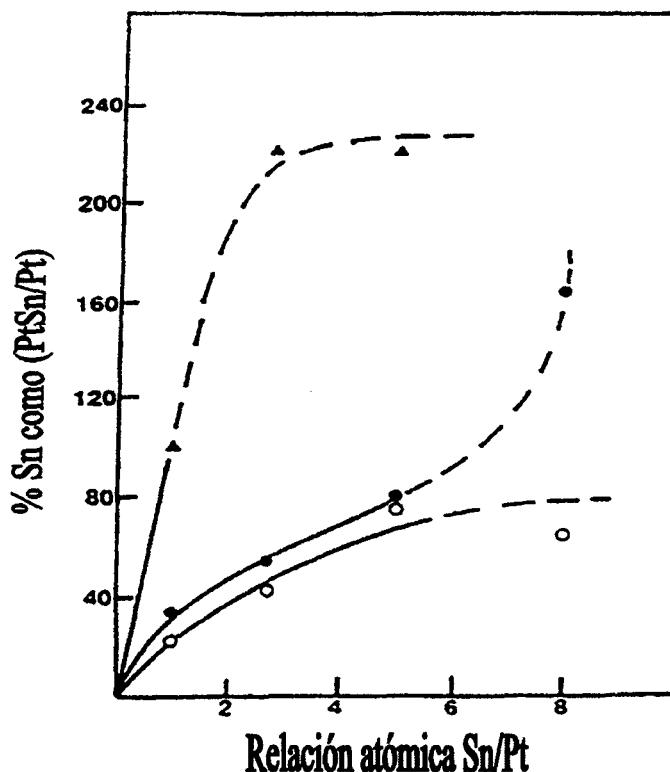


Figura 1.1 Cantidad de estaño calculado, presentado como PtSn aleado contra la relación Sn/Pt: ▲, soporte silica ●, soporte de área superficial baja; ○, soporte de área superficial alta. [Ref. No. 61]

### 1.1.5 Difracción de Rayos-X (XRD).

B.H. Davis <sup>62</sup> preparó un catalizador por impregnación con un óxido de aluminio Degussa C (alúmina no porosa con un área superficial de 110 m<sup>2</sup>/g) con una solución de cetona de Pt<sub>3</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>20</sub><sup>2-</sup>. Dos catalizadores, de 0.6% y 5% en peso de Pt respectivamente, se

redujeron in-situ en la cámara del aparato de XRD, por lo que el material no se expuso a atmósfera alguna antes del experimento de XRD <sup>63</sup>. Los análisis de Difracción de Rayos-X coinciden muy bien, ambos en posición e intensidad, reportaron aleación PtSn. En el catalizador de 5% de Pt, una pequeña fracción de Pt está presente como Pt cristalino lo cual no se presentó en el catalizador de 0.6% en peso de Pt.

Los estudios de XRD confirmaron por lo tanto la formación de aleación con estequiometría de Pt:Sn = 1:1. El Sn en exceso del necesario para la formación de la aleación, se detectó en forma de material amorfo por Rayos-X y se postula que está presente en una monocapa con una estructura similar al aluminato de estaño. En el mismo laboratorio se preparó una serie de catalizadores, conteniendo 1% en peso de Pt y variando su relación Sn:Pt en un rango de 1 a 8 usando alúmina de baja ( $110\text{m}^2/\text{g}$ ) y alta ( $300\text{m}^2/\text{g}$ ) área superficial <sup>38</sup>. Los estudios de XRD indicaron que independientemente de la razón Sn/Pt, la única fase cristalina detectada por XRD fue PtSn (1:1). La intensidad de las líneas de XRD para la fase aleada SnPt aumenta con el incremento de la relación Sn:Pt, indicando la presencia de Pt sin alear en las muestras conteniendo cargas bajas de Sn.

### 1.1.6 Estructura Fina mediante el borde de Absorción de Rayos-X (EXAFS).

El grupo de B.H. Davis obtuvo los espectros por EXAFS para una serie de muestras Sn/Pt sobre alúmina ó sílica <sup>64-65</sup>. Los datos sugieren la posibilidad de formación de aleación Pt/Sn, pero no lograron una prueba concluyente de esto.

G. Meitzner y col. <sup>66</sup>, estudiaron mediante EXAFS, a 140 K, junto al borde de absorción de rayos-X, un catalizador de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  expuesto previamente a hidrógeno a altas temperaturas (775-795 K). Para fines comparativos utilizaron una muestra de Pt-Sn/ $\text{SiO}_2$ .

El sistema Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró amplia coordinación de los átomos de platino al platino. La coordinación del Pt hacia átomos de estaño fué pequeña, siendo substancial su coordinación al oxígeno. La coordinación entre átomos de Sn fue despreciable. Los resultados

de EXAFS para el estaño, mostraron que el estaño no se presentó como  $\text{Sn}^{+4}$  ni como  $\text{Sn}^0$  sino como  $\text{Sn}^{+2}$ , no siendo significativa la interacción entre el platino y el estaño. El platino está altamente disperso sobre la alúmina, cuando el estaño estuvo presente.

Los datos de EXAFS para el sistema Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> muestran que la mayor parte del estaño tiene un estado de oxidación cero, predominando las entidades bimetalicas de Pt y Sn en sílica.

Otros estudios de EXAFS confirman estos resultados y muestran, además, que la interacción metal – soporte es mayor sobre alúmina que sobre sílice<sup>67</sup>.

### 1.1.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La técnica de microdifracción electrónica algunos autores la utilizaron para identificar el desarrollo de estructuras cristalinas en dos catalizadores de Pt-Sn-Alúmina<sup>8</sup>. Prepararon un catalizador por coprecipitación de óxidos de Sn y Al, calcinados e impregnados con ácido cloroplatínico, con una relación atómica Pt:Sn = 1:3. Y un segundo catalizador, se preparó por coimpregnación de Alúmina Degussa con una solución cetónica de ácido cloroplatínico y cloruro estánico con una relación Pt:Sn = 1:3. La aleación Pt-Sn no la detectaron por difracción de Rayos-X en el catalizador coprecipitado. En cambio en el catalizador coimpregnado encontraron evidencias de aleación PtSn. Obtuvieron datos de EDX para un cierto número de partículas metálicas presentes en los dos catalizadores. Detectaron tanto el Pt como el Sn metálicos ( $\text{Pt}^0$  y  $\text{Sn}^0$ ) en los catalizadores impregnados. La cantidad relativa de átomos de Pt y Sn presente en una partícula individual indica que la aleación dominante es Pt:Sn = 1:1 (Figura 1.2). Los datos de EDX para la coprecipitación de Sn y de óxidos de aluminio dan el contraste de resultados para los catalizadores impregnados. En estos últimos rara vez fue posible establecer que una partícula metálica contiene a la vez tanto Pt como Sn metálicos. Por lo que concluyeron que en la mayoría de los catalizadores, el Pt estuvo presente como Pt metálico y no en forma de aleación. Sugiriendo que el estaño se encontraría incorporado en el volumen de la muestra así como en la superficie.



Coq y col.<sup>68</sup>, mediante estudios de TEM determinaron la segregación selectiva topológica en catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por reacción superficial entre un hidruro de platino con compuestos organometálicos.

Por otro lado Handy y col.<sup>69</sup>, estudiaron catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por evaporación al vacío de películas de Pt-Sn, establecieron la formación de aleaciones y una fuerte interacción del estaño con la alúmina.

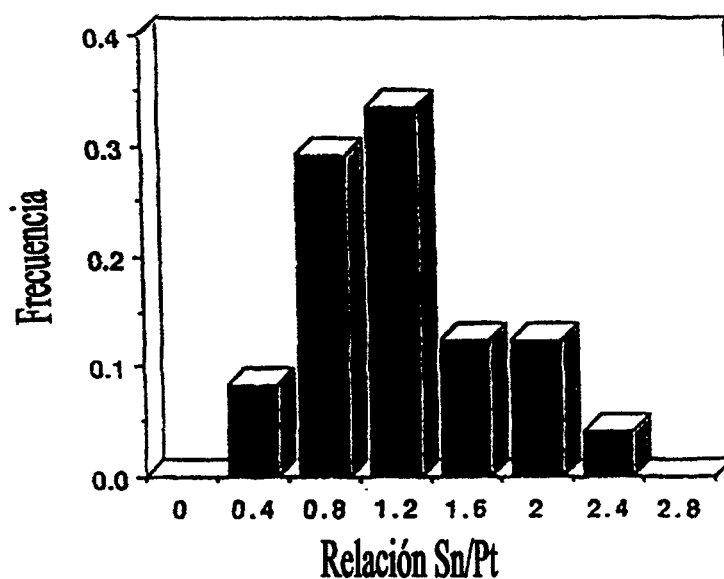


Figura 1.2 Distribución de frecuencia de la intensidad EDX incrementando la relación Sn/Pt.

[Ref. No. 7]

Por TEM y otras técnicas tales como XRD, EDS y microdifracción electrónica, Srinivasan y col.<sup>70</sup>, analizaron prototipos de Pt-Sn soportados en SiO<sub>2</sub> preparados por el método de coimpregnación, concluyendo que el estaño promueve la dispersión del platino, así como la formación de aleaciones Pt-Sn. Además detectaron la presencia de Sn(0).

### 1.1.8 Adsorción de Hidrógeno, Oxígeno y Monóxido de Carbono.

Diferentes autores<sup>9,71-75</sup> han empleado el método de coimpregnación en la preparación

de los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, detectando la formación de aleaciones Pt-Sn por diversas técnicas de caracterización como son la Adsorción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, XRD, XPS, TPR, Espectroscopia Mössbauer, Microdifacción Electrónica y reacciones tales como deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de metilciclopentano. Estableciendo la influencia del método de preparación usado, ya que es de suma importancia en este sistema bimetalico.

Mediante la quimisorción de hidrógeno se detectó la formación de agregados metálicos en los catalizadores preparados con ácido cloroplatínico durante la preparación de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coimpregnación<sup>76</sup>. Estudios por las técnicas de quimisorción de H<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub> y XPS en catalizadores coimpregnados de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron una fuerte interacción del estaño con la alúmina<sup>74</sup>.

### 1.1.9 Estructura de los catalizadores de Pt-Sn-Alúmina.

Con base en los estudios realizados por B.H. Davis<sup>37</sup> mediante las técnicas de caracterización XPS, XRD, XANES, EXAFS, TEM, EDX y otras, a los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método de co-impregnación y co-precipitación, se llega a las siguientes conclusiones sobre la estructura de los catalizadores de Pt-Sn-Alúmina:

- 1) Un simple modelo no describiría adecuadamente todos los datos referentes a la caracterización del catalizador, porque parece que los catalizadores “co-impregnados”, impregnados sucesivamente y “co-precipitados” difieren en su estructura por lo cual deben considerarse separadamente.
- 2) La distribución relativa tanto de las especies de Pt como las de Sn dependen de un gran número de factores, tales como el área superficial del soporte, temperatura de calcinación y reducción, relación Sn/Pt, etc.
- 3) En un catalizador “co-impregnado”, las especies dominantes tanto de Pt como de

Sn se localizan sobre la superficie del soporte alúmina. En el siguiente estudio solo se discutió el papel del área superficial del soporte, la concentración de metal y la relación Sn/Pt. Primero se consideró una serie de catalizadores con contenido constante de Pt pero con una relación variable de Sn/Pt.

La superficie del catalizador se representa esquemáticamente en la Figura 1.3. Los datos de caracterización directa e indirecta para el Pt indican que está presente, en un estado de valencia cero. Así mismo el Pt se distribuiría entre átomos metálicos de Pt (individuales), en pequeños agregados de Pt los cuales son más grandes que un átomo y agregados de PtSn

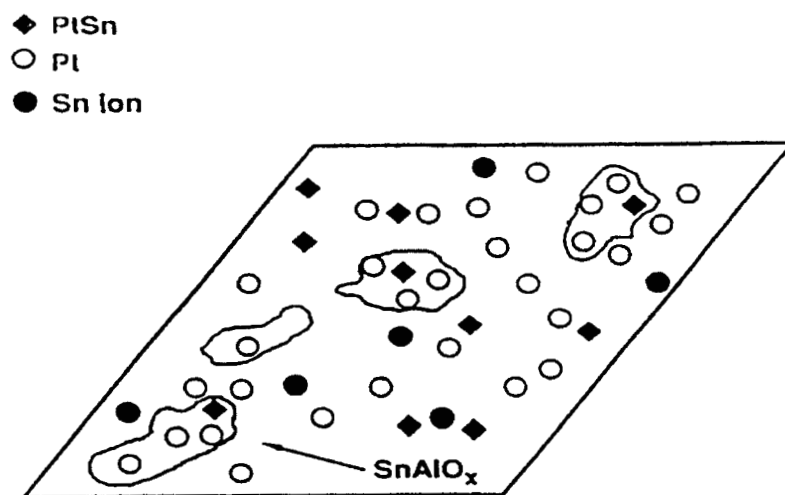
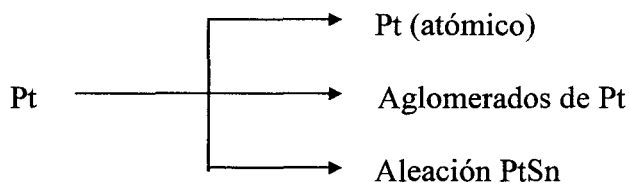


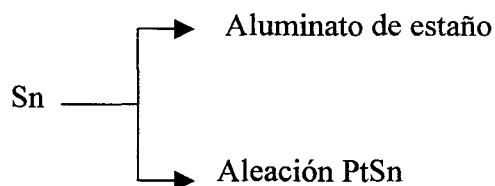
Figura 1.3 Esquema propuesto para la estructura superficial de un catalizador de baja relación (1:1) Pt/Sn-Alúmina. [Ref. No. 116]

(aleación Pt/Sn). Por lo tanto una descripción del estado del Pt en los catalizadores de Pt-Sn-alúmina implica determinar la fracción presente en cada uno de estos tres estados. Además, los métodos directos para determinar la composición de la aleación Pt/Sn, XRD y TEM, indicaron que solo se formaría la aleación PtSn = 1:1. Entonces, esos tres estados del Pt son representados esquemáticamente en la Figura 1.3.



Los estados posibles para el estaño en el catalizador, son más numerosos que para el Pt. Muchos investigadores han presentado fuertes evidencias de la existencia de los tres estados de valencias más estables para el estaño -  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^0$ , así como un sin número de óxidos de estaño antes de llegar al estaño metálico. Se han establecido que la relación del óxido a  $\text{Sn}^0$  varía con el área superficial del soporte y con la relación Sn/Pt. Se sugiere así una “capa superficial” de un compuesto de estaño que se asemeja al aluminato de estaño, sin embargo el óxido de estaño está presente también como  $\text{Sn}^{+2}$  o  $\text{Sn}^{+4}$ .

En catalizadores con contenidos Sn del 10%, mediante XRD no se detectó ninguno de los tres compuestos de estaño incluyendo el  $\text{SnO}_2$ . Además, con las técnicas utilizadas para determinar los compuestos químicos conteniendo estaño no se pudo diferenciar entre el óxido de estaño y el aluminato de estaño. Sin embargo, el estaño no formó especies correspondientes a una superficie de aluminato de estaño, el óxido de estaño está probablemente disperso. El anión dispersado deberá ser un óxido o posiblemente un ion cloruro, si los catalizadores contienen este elemento, y el óxido de estaño interactúa fuertemente con el soporte alúmina. Entonces, si el estaño no está presente en un compuesto específico de aluminato de estaño conteniendo tanto el  $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Sn}^{+4}$ , la estructura actual parecería un aluminato de estaño probablemente disperso sobre la superficie. Consideraron solo dos estados para el estaño: una especie superficial para el óxido de estaño, que es o se asemeja a un aluminato de estaño, y el  $\text{Sn}^0$  que está presente principalmente como la aleación  $\text{PtSn} = 1:1$ :



En los catalizadores impregnados, la fracción presente de la aleación PtSn crece con el aumento de la relación Sn/Pt, ocasionado por la carga del Pt. El incremento de la relación Sn/Pt no produce PtSn adicional a partir de un cierto valor. La relación Sn/Pt donde ocurre la limitación de la cantidad de aleación PtSn depende tanto de la carga del Pt como del área superficial del soporte. El área superficial más baja, así como la relación Sn/Pt más pequeña son necesarios para la producción de PtSn con un valor limitado. De esta manera la carga de Pt aumenta sobre un soporte conocido y es necesaria la relación Sn/Pt más baja para lograr una producción limitada de la aleación.

La situación es muy diferente en los catalizadores cuyo soporte se preparó por coprecipitación de una mezcla de estaño e hidróxido de aluminio. En este caso parece que una gran cantidad de estaño está presente en el interior del sólido y una parte localizada sobre la pequeña superficie existente. Por lo cual, cuando el Pt es adicionado sobre la superficie por impregnación, si la relación teórica Sn/Pt es del orden de 1 : 4, la relación real Sn/Pt en la superficie sería mucho más pequeña.

#### 1.1.10 Deshidrociclización de alcanos con Pt-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El sistema Pt-Sn ha sido ampliamente estudiado, tanto desde el punto de vista de su estructura en los catalizadores, como de la razón de su superioridad en sus propiedades catalíticas. David utilizó complejos de Pt-Sn, como el  $\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_2^{2-}$ , en un solvente orgánico, para la preparación de los catalizadores soportados<sup>62</sup>. Propuso que debido a la formación de la aleación PtSn su actividad sería superior<sup>34,77</sup>.

Burch y col.<sup>9,78-80</sup>, estudiaron el uso de catalizadores de Pt-Sn en la conversión de hidrocarburos. Concluyendo que en sus sistemas no hubo la formación de aleaciones de Pt y Sn, por lo que no se puede considerar que los cambios en las propiedades catalíticas se deban a la presencia del estaño metálico<sup>9</sup>. Por otro lado, Burch y Garla establecieron para sus catalizadores que: (i) el n-hexano es isomerizado por un mecanismo bifuncional, (ii) el benceno y el metilciclopentano se forman directamente del n-hexano en los sitios metálicos, y

(iii) la conversión del metilciclopentano requiere sitios ácidos <sup>78</sup>. También que los iones Sn(II) modificaron electrónicamente al Pt, reduciendo el autoenvenenamiento debido a los residuos hidrocarbonáceos.

Völter y col.<sup>76,81-87</sup>, estudiaron ampliamente el sistema catalítico de Pt-Sn, durante varios años. En un estudio reciente, se estableció que el estaño disminuyó tanto la adsorción de hidrógeno así como la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano, pero en cambio, aumentó la actividad de deshidrociclización del n-heptano <sup>81-82</sup>.

También han informado que los catalizadores bimetalicos pueden tener a la vez un cambio favorable y uno desfavorable, en su actividad y selectividad. El efecto desfavorable se asoció con las condiciones de reacción no severas y el efecto favorable con una desactivación severa de la reacción de aromatización. El papel del Sn en la deshidrociclización sería disminuir el envenenamiento por residuos carbonosos. Lank y col.<sup>83</sup>, obtuvieron resultados similares, en la conversión del n-hexano, usando un catalizador de Pt-Sn soportado en alúmina y uno sin soportar; así, atribuyeron el impacto del Sn a una interacción directa del Sn con la alúmina. Völter y Kürschner <sup>84</sup> determinaron que la adición del estaño provocó un aumento en la producción de benceno y de metilciclopentano y al mismo tiempo una disminución en la hidrogenólisis y en la desactivación, aunque la formación de coque no disminuyó, en los catalizadores de Pt-alúmina. Völter y Kürschner atribuyeron el efecto a la formación de la aleación de Pt-Sn. Paál y col., informaron evidencias de hexatrienos durante la conversión del n-hexano y que su producción fue notablemente alta sobre los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn ó Pt-Pb<sup>86</sup>. Lieske y col., reportaron que el estaño añadido incrementa el área de coquificación por el hexeno, pero al mismo tiempo gran parte del Pt permanece libre de carbón<sup>87</sup>. Explicaron esto por un efecto de remoción del estaño aleado: sobre Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los precursores del coque son fácilmente transferidos al soporte alúmina. Los estudios de conversión de hidrocarburos por Völter y col., se realizaron a presión normal.

Figueras y col., investigaron la actividad catalítica de los catalizadores de Pt-Sn en la conversión de hidrocarburos <sup>88-90</sup>. Los autores concluyeron que el estaño envenena los sitios

ácidos fuertes del soporte y parte del platino, en la conversión de n-heptano con Pt-Sn soportado sobre una alúmina no porosa Degussa; expresaron sorpresa porque los catalizadores basados en Pt-Sn tuvieran aplicaciones comerciales<sup>88</sup>. En la conversión de metilciclopentano, Coq y Figueras encontraron que el estaño proporciona un efecto de estabilización sobre el Pt y una disminución de la hidrogenólisis<sup>89-90</sup>. Se observó un incremento en la aromatización del metilciclopentano, cuando se aumentó la carga del estaño; la aromatización tuvo un máximo en cierto valor de Sn/Pt y después decreció con un aumento adicional en la relación Sn/Pt. La deshidrogenación del metilciclopentano a metilciclopenteno permanece sin cambio cuando se incrementa la relación Sn/Pt. Estos autores también realizaron sus estudios a presión normal.

Datzenberg y col., probaron cierto número de aleaciones Pt-Sn sin soportar, así como varios catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina<sup>91</sup>. La conversión del n-hexano se efectuó a presión atmosférica en los catalizadores aleados sin soportar y en algunos catalizadores soportados; otros estudios de catalizadores soportados se realizaron a 3 bar.

Sexton y col., examinaron la actividad para la deshidrogenación del ciclohexano y la conversión del metilciclopentano a una serie de catalizadores de Pt-Sn alúmina donde se varió la relación Sn/Pt<sup>10</sup>. Encontraron que la actividad disminuyó a medida que la razón Sn/Pt se incrementaba. La selectividad a la formación de benceno a partir del metilciclopentano alcanzó un máximo con concentración de 1.5 a 2.5% en peso de Sn (Sn/Pt = 4.9 a 8.2) y después declinó, estas conversiones se realizaron a presión normal.

Beltramini y Trimm utilizaron Pt, Sn y Pt-Sn soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la conversión de n-heptano a 773 K y 5 bar. Observaron que durante seis horas se depositó menos coque, por mol de heptano convertido en el catalizador de Pt-Sn-alúmina que sobre el de Pt-alúmina; sin embargo, la cantidad total de coque formado durante seis horas fue mucho más grande sobre Pt-Sn-alúmina que sobre Pt-alúmina<sup>92</sup>. La adición de estaño aumentó la selectividad de deshidrociclización. Puesto que la actividad de hidrogenación e isomerización permaneció alta a pesar de la formación de coque, concluyeron que no hay base para sugerir que el estaño envenena la mayoría de los sitios ácidos en el catalizador. Esos

investigadores también midieron la actividad, selectividad y el coque sobre algunos catalizadores soportados en alúmina: Pt, Pt-Re, Pt-Ir, Pt-Sn y Pt-Ge<sup>93</sup>. La formación de coque se redujo significativamente en los catalizadores bimetalicos comparados con los de Pt-alúmina, los resultados indicaron que no solo la cantidad sino la localización del coque es importante en la actividad del catalizador.

La eficiencia más alta de los bimetalicos se debió tanto a la cantidad de coque formado como a su localización.

Karpinski y Clarke compararon los resultados de conversión del n-heptano y el n-hexano sobre películas aleadas de PtSn y PtRh en el intervalo de temperaturas de 593-673 K (a 10 torr de presión aproximadamente con una relación  $H_2$  / hidrocarburo = 10/1). Encontraron que la relación de ciclización de 1,5 y 1,6 de  $S_5 / S_6$ , es menor que la unidad para Pt puro, alcanza un máximo y decrece a medida que la cantidad de aleación aumenta<sup>94</sup>.

Los autores concluyen que la formación de carbón sobre la superficie controla la relación de selectividad  $S_5 / S_6$  para Pt; a medida que se forman los carburos hay un cambio en la ciclización de 1,5 a 1,6. La adición de Sn disminuye la formación de carburos; a bajas relaciones de Sn/Pt aumenta la relación de selectividades  $S_5 / S_6$ . Los modelos de selectividad de ciclización de 1,5 son interpretados en términos del cambio en el número de sitios activos, con posible modificación por los carburos. La adición de estaño disminuye notablemente la hidrogenólisis. Clarke y col., presentaron datos preliminares obtenidos en un reactor de pulsos para catalizadores de Pt-Sn sobre sílica<sup>95-96</sup>.

Li y Klabunde utilizaron un reactor de pulsos (presión normal) para llevar al cabo las conversiones del n-heptano. El Pt y el Sn se evaporaron en un solvente a baja temperatura; después de la evaporación el solvente se calentó a temperatura ambiente donde una aglomeración de átomos en partículas coloidales dispersas, las que posteriormente fueron adicionadas al soporte de alúmina. Esos catalizadores se compararon con los convencionales de Pt-Sn- alúmina obtenidos por impregnación en la conversión del n-heptano. Propusieron la



presencia de cantidades pequeñas de  $\text{Sn}^0$  sobre la superficie del Pt que provocan a la vez un incremento en la actividad catalítica y una disminución en la hidrogenólisis <sup>97</sup>.

Margitfalvi y col., han utilizado como medio de preparación de catalizadores una reacción superficial controlada, en la cual un compuesto volátil de Sn(o Pt) se hace reaccionar con Pt(o Sn) ya presente sobre un soporte. Ellos emplearon las aproximaciones convencionales y de transitoriedad cinética para estudiar el mecanismo de la reacción del hidrocarburo sobre esos catalizadores; las conversiones se efectuaron a presión atmosférica o más bajas. Los autores encontraron una variedad confusa de patrones de actividad, dependiendo de la manera y la secuencia en la cual fue adicionado el Pt y el Sn <sup>98-101</sup>. Según las condiciones de preparación, la adición del estaño puede realzar o disminuir la actividad del Pt y aumentar o disminuir la selectividad de hidrogenólisis <sup>97</sup>.

Lin y col., reportaron que hay dos tipos de sitios sobre los catalizadores de Pt-Sn-alúmina: los sitios  $M_1$  adsorben hidrógeno que puede reaccionar con etileno mientras que el hidrógeno adsorbido sobre los sitios  $M_2$  no reaccionan con el etileno. La aromatización y la actividad a hidrogenólisis aumenta rápidamente con el incremento de sitios  $M_1$ , mientras la actividad de isomerización aumenta drásticamente con el incremento en sitios  $M_2$  <sup>102</sup>. Zhang y col., argumentaron que la adición de Sn reduce el carbón depositado sobre superficies metálicas <sup>106</sup>.

Gault y col., convirtieron hidrocarburos etiquetados como  $^{13}\text{C}$  sobre catalizadores con contenidos de Pt del 10% y cantidades variables de estaño (0.2 a 5% en peso) sobre alúmina a baja (5.5 torr) o a presión atmosférica. El soporte fue una alúmina inerte y aunque el catalizador contenía de 1 a 1.2%Cl, los autores no consideraron que el catalizador tuviera carácter ácido. Reportaron que el catalizador con 10% de Pt depositado, al cual se le adicionó pequeñas cantidades de Sn, presentó las mismas propiedades catalíticas que los catalizadores altamente dispersos <sup>104</sup>.

Sárkány y col., consideraron la formación de depósitos de carbón para hidrocarburos

usando presión normal. Concluyeron que disminuyen los depósitos de carbón por la adición del estaño, pero la velocidad de formación de depósitos de carbón aumentan con la adición del estaño a través de la ruta de un “polieno”<sup>105</sup>. Wilde y col., que también usaron condiciones normales de presión, enfatizaron que la alta actividad y selectividad de deshidrogenación y deshidrociclización para la ciclización de 1,6 se debe a los bajos depósitos de carbón<sup>106</sup>.

Todos estos datos de conversión de alcanos y cicloalcanos con catalizadores de Pt-Sn tuvieron lugar a presión atmosférica. En las operaciones de reformación comercial se utiliza una presión mucho más alta.

Davis comparó la conversión del n-octano a 1 atmósfera y a 200 psig determinando que el segundo metal cataliza la selectividad a la deshidrociclización, basándose en la distribución de isómeros de aromáticos C<sub>8</sub>, que resultó la misma a ambas presiones. Por lo tanto, para los catalizadores de Pt o Pt-Sn, el mecanismo dominante para producir aromáticos a través de la ciclización metálica catalítica fué el de ciclización 1,6 a pesar de que el soporte no tenía acidez para efectuar la isomerización<sup>107</sup>.

Posteriormente Davis propuso que ocurrieron con esos catalizadores tanto la trayectoria de ciclización 1,5 como la 1,6, sin embargo a presión atmosférica el camino de la ciclización a 1,5 condujo a la formación de coque mientras que a presiones altas la ruta de ciclización 1,5 llevo a la producción de isoalcanos C<sub>8</sub> a través de la hidrogenólisis de los ciclopentanos que se formaron a través de la ciclización 1,5. Cuando se usa una alúmina ácida como soporte, se pueden formar aromáticos por un mecanismo bifuncional. Además, el mecanismo bifuncional resultó más selectivo a la formación de aromáticos que el mecanismo de ciclización por el metal<sup>108</sup>.

Los autores anteriores utilizaron para la conversión de n-octano a 100 psig, una serie de catalizadores, conteniendo 1% en peso de Pt y con una relación de la relación atómica de 1 a 8 de Sn/Pt sobre un soporte ácido. Así los datos de la Figura 1.4 muestran claramente que la adición de estaño causa una disminución en la conversión del n-octano. Así mismo hubo una

disminución en la producción de aromáticos paralelo al decremento en la conversión total.

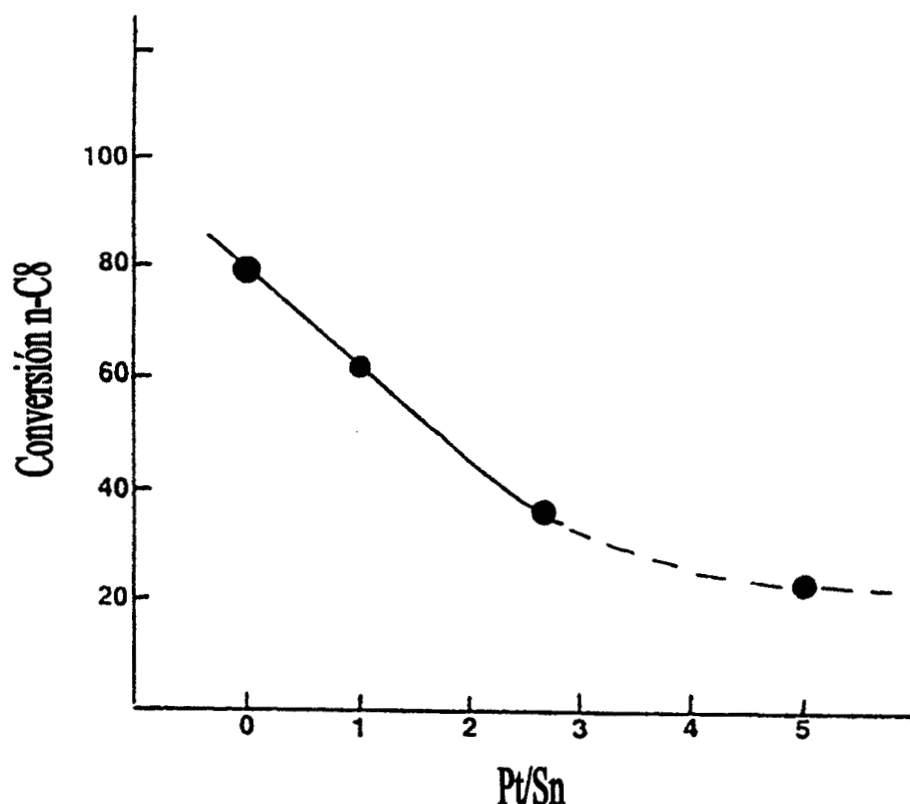


Figura 1.4 Conversión Total de n-Octano vs. el aumento de Pt/Sn a 482°C y 100 psig para catalizadores con Pt constante (1% en peso) el LHSV/g Pt~1.5..[Ref. No. 116]

## 1.2 Catalizadores bimetalicos de Pt-Sn preparados por el método sol-gel.

Los catalizadores bimetalicos generalmente se prepararon por impregnación del soporte alúmina con ácido hexacloroplatínico y cloruro de estaño<sup>109</sup>.

Pocos trabajos reportan el uso de precursores metálicos alternativos y especialmente se le ha dado poca importancia al papel del precursor de estaño sobre las propiedades catalíticas. En esta dirección Margitfalvi y col., usaron la reacción superficial controlada del tetra-etilo de estaño con hidrógeno preadorbido sobre catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina. Cuando los catalizadores se descomponen en hidrógeno se forma una gran cantidad de

partículas aleadas de Pt-Sn. Se ha visto, que en los tratamientos en oxígeno y aire se forma  $\text{SnO}_2$ . Tales resultados muestran que una alternativa del método de preparación es el uso de precursores de estaño diferentes, produciendo nuevos e interesantes catalizadores de Pt-Sn<sup>110-111</sup>. Por otro lado, la cogelación de un metal activo semejante al Pt o al Ru con alcóxidos de silicio ó titanio (método sol-gel) ha mostrado ser un método prometedor para la obtención de catalizadores mono o bimetálicos<sup>112-114</sup>.

La técnica más reciente de preparación de catalizadores bimetálicos es conocida como “sol-gel”, con la cual se consiguen una mayor pureza y homogeneidad del sistema catalítico. Es probable que con este método se genere una interacción metal-soporte, diferente a la conocida<sup>72,115</sup>.

R. Gómez y col., prepararon una serie de catalizadores de Pt-Sn-Alúmina por el método sol-gel. Los catalizadores se prepararon adicionando tetrabutilo de estaño a una solución homogénea conteniendo trisebutóxido de aluminio a un pH=9. Después de la gelación, los sólidos se secaron y se impregnaron con una solución de ácido hexacloroplatínico, manteniendo constante el contenido de platino en 0.3% en peso y variando el de estaño 0.3, 0.5 y 1.0% en peso. Utilizando las siguientes técnicas de caracterización: XRD, quimisorción de CO, titulación  $\text{H}_2\text{-O}_2$  y su evaluación catalítica mediante la conversión de n-heptano. Los resultados mostraron que la preparación por sol-gel de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un método prometedor. Se obtuvieron catalizadores altamente dispersos (90%) y selectivos hacia la producción de gasolinas, cuando se probaron en la deshidrociclización de n-heptano. La formación de benceno fue muy baja. Además presentaron una alta resistencia a la desactivación por la deposición de coque y una fuerte interacción Sn-Alúmina<sup>72</sup>.

En otro estudio de caracterización de la fase metálica de Gómez y col.<sup>14</sup>, se prepararon los catalizadores bimetálicos variando tanto el contenido de Pt como de Sn (0.3, 0.5 y 1.0% en peso), obteniendo platino altamente disperso por el método sol-gel, con la cogelación del trisebutóxido de aluminio y tetrabutilo de estaño y la subsecuente impregnación con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Los estudios de Difracción de Rayos-X mostraron que los parámetros de celda del platino puro no se modifican en los bimetalicos de Pt-Sn. Además, el análisis de los estudios de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX) detectó al platino y no al estaño en los catalizadores donde el estaño se incorporó por sol-gel, durante la coprecipitación del estaño y el aluminio. Se sugirió la incorporación del Sn en la red de la alúmina. Los resultados obtenidos por la Adsorción de O<sub>2</sub> y CO en bimetalicos de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método sol-gel o por impregnación, mostraron que en ambas preparaciones el platino está altamente disperso. Tales resultados se confirmaron por estudios de Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica. El tamaño de partícula obtenido por esas técnicas concordó con los valores de quimisorción, considerando que en el primer caso se obtuvo un volumen de tamaño de partícula y en microscopía electrónica se reportó un área de diámetro significativo. El efecto del estaño, entonces, en las preparaciones sol-gel se relaciona más con modificaciones de las propiedades del soporte, tales como: acidez o textura, que con la interacción del platino. Tal efecto debería modificar las reacciones paralelas como la dealquilación y la desactivación, las cuales ocurren en la reformación de naftas.

T. López y col., sintetizaron una serie de catalizadores de platino-estaño soportados en alúmina usando el método sol-gel. La gelación de tetrabutilo de estaño con trisecbutóxido de aluminio y ácido hexacloroplatínico dió como resultado catalizadores que se utilizaron en la reacción de deshidrociclización de n-heptano. En este estudio se varió el contenido de estaño de 0.3, 0.5 y 1.0% en peso y manteniendo constante el contenido de platino en 0.3% en peso (por contenido industrial establecido). Los sólidos se caracterizaron por los análisis TGA y DTA, los cuales indicaron que los catalizadores permanecen hidroxilados aún después de alcanzada la estabilidad térmica. Los tratamientos térmicos del gel en aire mostraron un cambio en el estado de oxidación y una posible estabilización de aluminatos de estaño en una atmósfera reductora. Sin embargo, bajo un flujo de hidrógeno, el platino se redujo produciendo un pico exotérmico intenso a temperatura ambiente <sup>115</sup>.

## 1.3 BIBLIOGRAFIA

1. Celestino Isaacs, Revista del IMIQ, Vol. 20, 1991, 8-17.
2. T. R. Hughes, Chevron Research Company, Richmond California U.S.A. Bimetallic Reforming Catalyst. *Sciencia and Technology* 1982, 672.
3. O. Beeck, *Discuss Faraday Soc.*, 8, 1950, 118.
4. Sinfelt, J.H., *Acc. of Chem. Res.*, 10, 1977, 15.
5. R. Srinivasan y B. H. Davis, *Plat. Met. Rev.*, 36, 1992, 151.
6. B. Coq. and F. Figueras, *J. Catal.*; 85, 1984, 197.
7. R. Srinivasan, L. A. Rice and B. H. Davis, *J. Catal.*, 129, 1991, 257.
8. R. Burch and L. C. Garla, *J Catal.*, 71, 1981, 348.
9. B. A. Sexton, A. E. Hughes and K. Forger, *J. Catal.*, 88, 1984, 466.
10. K. Balakrishman and J. Schwank, *J. Catal.*, 127, 1991, 287.
11. S. R. Adkins and B. H. Davis, *J. Catal.* 89, 1984, 371.
12. G. T. Baronetti, S. R. De Miguel, O. A. Scelza and A.A. Castro, *J. Mol. Catal.*, 24, 1986, 109.
13. R. Gómez, V. Bertin, P. Bosch, T. López, P. del Angel and I. Schifter, *Cataysis Letters*, 21 1993, 309-320.
14. P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar-Rios, C. Maldonado e I. Schifter, *J. Molec. Catal.*, 93, 1994, 67.
15. Gardner S. D., Houflud G. B., Davidson M.R., Shryer D. R., *J. of Catal.* 115, 1989, 132-137.
16. Hayes C. J., *Patente E.U.A.* 4,003, 1977, 852.
17. Freel J., *Preprints, Div. Of Petrol. Chem., ACS*, 18 (1), 1973, 10.
18. Weeb, A. N., *J. Catal.*, 39, 1975, 485.
19. Bolivar, C. Charcosset, H. Frety, R. Primet M., Tournneyan, L. Betizeau, C. Leclerq, G. and Maurel, R., *J. Catal.*, 39, 1975, 249, 45, 1976, 163, 45, 1976, 179.
20. Wagstaff, N. And Prins, R., *J. Catal.* 59, 1979, 434.
21. Biloen, P., *Helle, J. Catal.*, 63, 1980, 112.
22. Burch, R. *Platinum Metals Review*, 22, 1978, 57.
23. Clarke, J. K. A., *Chem. Rev.* 75, 1975, 291.
24. Fiedorow, R. M. J., Chahar, B. J., *J. Catal.*, 51, 1978, 193-202.
25. Tanabe, K., "Solid Acids Bases", Academic Press New York N. Y., 1970.
26. Shwab, G. M., Kral, H., *Proc. 3rd. Int. Congr., Paris*, 20, 1964.
27. Yamadaya, M. Shimamura, K., Hokida, H. *Shokubay (Tokio)* 7, 13, 1965, 313.
28. Pines, H. Mhassen J., *Adv. Catal.*, 16, 1960, 40.
29. Peri, J.B., *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, 220.
30. Santacesaria E., Carra S., Adami J., *Ind. Chem.* 164, 1977.
31. Anderson J. R. "Structure of metallic Catalyst", Academic Press, pag. 231, 1975.
32. H. Zenith P. J., Aguayo E., P. Bosch, *Memorias del VIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, La Rabida (Huelva), España*, 1982.
33. Pines H., Haag W.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1960, 2471.
34. B. H. Davis, *J. Catal.*, 46, 1977, 348.

35. J.H. Sinfelt, "Bimetallic Catalysis: Discoveries, Concepts and Applications". Wiley, New York, 1983.
36. G. Bolivar, M. Charcosset, R. Ferty, M. primit y L. Tournayan, *J. Catal.*, 37, 1975, 424.
37. F. M. Dautzenberg, J. N. Helle, P. Billoen y W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 63, 1980, 119.
38. R. Srinivasan, R. J. De Angelis and B. H. Davis, *J. Catal. Lett.* 4, 1990, 303.
39. S. R. De Miguel, G. T. Baronetti, A. A. Castro y O. A. Scelza, *Appl Catal.*, 45, 1988, 61.
40. R. Bacaud, P. Bussiere y F. Figueras, *J. Catal.*, 69, 1981, 399.
41. Y. X. Li, J. M. Stencel y B. H. Davis, *Reaction Kin. Catal. Lett.*, 37, 1988, 273.
42. Y. X. Li, J. M. Stencel y B. H. Davis, *Appl. Catal.*, 64, 1990, 71.
43. J. M. Stencel, J Goodman y B. H. Davis, *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, 3, 1988, 291.
44. B. A. Sexton, A. F., Hughes y K. Foger, *J. Catal.*, 88, 1984, 466.
45. Y. Zhou y S. M. Davis, *Cat. Lett.*, 15, 1992, 51.
46. R. Bacaud, P. Bussiere y F. Figueras, *J. Catal.*, 69, 1981, 399.
47. V. H. Berndt, H. Mehner, J. Völter y W. Mesie., *Z. anorg. allg. Chem.*, 429, 1977, 47.
48. R. Bacaud, P. Bussiere y F. Figueras y J.P. Mathieu, *C. R. Acad. Sci, Paris Ser. C.*, 281, 1975, 159.
49. R. Bacaud, P. Bussiere y F. Figueras, *J. Phys. Colloq.*, 40, 1979, C 2-94 .
50. J. S. Charlton, M. Cordey-Hayes y I. R. Harris, *J. Less-Common Met.*, 20, 1970, 105.
51. Y. X. Li, Y. F. Zhang y K. J. Klabunde, *Langmuir* 4, 1988, 385.
52. K. J. Klabunde, Y.X. Li y K. F. Purcell, *Hyperfine Interact.*, 41, 1988, 649.
53. L. Lin, R. Wu, J. Zang y B. Jiang, *Acta Petrol Sei. (China)*, 1, 1980, 73.
54. N. A. Pakhomov, R. A. Buyanov, E. N. Yurchenko, A. P. Cherynshev, G.R. Kotel'nikov, E. M. Moroz, N. A. Zaitseva y V. A. Patanov, *Kinet. Katal.*, 22, 1981, 488.
55. V. I. Kuznetsov, A. S. Belyi, E. N. Yurchenko, M.D. Smolikov, M. T. Protesora, E. V. Zatolokina y V. K. Duplyakin, *J. Catal.*; 99, 1986, 159.
56. P. R. Gray and F. E. Farha in " Mössbauer Effect Methodology (I.J. Grunerman and Seidel, Eds.), Vol. 10, 1976, p. 47, Plenum, New York.
57. E. N. Yurchenko, V. I. Kuznetsov, V. P. Melnikova and A. N. Startsev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 23, 1983, 137.
58. P. Zhang, H. Shao, X. Yang and L. Pang, *Ciuhua Xuebao*, 5, 1984, 101.
59. Y. X. Li, Y. F. Zhang and Y. - F. Shia, *Cuihua Xuebao*, 5, 1985, 311.
60. S. Zhang, B. Xie, P. Wang and J. Zhang. *Cuihua Xuebao*, 1, 1980, 311.
61. Y. X. Li, K. J. Klabunde and B. H. Davis, *J. Catal.*, 128, 1991, 1.
62. B. H. Davis, "Bimetallic Catalyst Preparation", U.S. Patent, 3, 840, 475, October 8, 1974.
63. R. Srinivasan, R. J. De Angelis and B. H. Davis, *J. Catal.*, 106, 1987, 449.
64. Y. X. Li, N. S. Chiu, W. -H. Lee, S. H. Bauer and B. H. Davis, "Characterization and Catalyst Development. An Interactive Approach.", *ACS Symp. Series*, 411, 1989, 328.
65. N. S. Chiu, W. - H. Lee, Y.- X Li, S. H. Bauer and B. H. Davis, "Advances in Hydrotreating Catalyst", ( M. L. Occelli and R. G. Anthony, Eds.), Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1989, pp. 147-163.
66. G. Meitzner, G. H. Via, F. W. LyHe, S.C. Fung and J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* 92, 1988, 2925.
67. S. D. Jackson, J. Willis, G.D. McLellan, G. Webb, M.B.T. Keegan, R.B. Moyes, S. Simpson, P.B. Wells and R. Whyman, *J. Catal.* 139, 1993, 191.
68. B. Coq, A. Chaqroune, F. Figueras y B. Nuri, *Appl. Catal. A: General*, 82, 1992, 231.

69. B. E. Handy, J. A. Dumesic, R. D. Sherwood y R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 124, 1990, 160.
70. R. Srinivasan y B. H. Davis, *Appl. Catal. A: General*, 87, 1992, 45.
71. A. G. T. M. Bastein, F. J. C. M. Toolenaar y V. Ponc, *J. Catal.*, 90, 1984, 88.
72. R. Gómez, V. Bertin, M. A. Ramirez, T. Zamudio, P. Bosh, I. Shifter y T. López, *J. Non-Cryst. Sol.*, 147, 1992, 748.
73. H. Lieske y J. Völter, *J. Catal.* 90, 1984, 96.
74. A., Sachdev, Tesis Doctoral, The University of Michigan, 1989.
75. S. B. Kogan, N. M. Podkletnova, O. M. Oranskaya, V. Semenskaya y N. M. Bursian, *Kinet. Katal.*, 22, 1981, 663.
76. J. Völter, G. Lietz, M. Uhlemann and M. Hermann, *J. Catal.*, 68, 1981, 42.
77. B. H. Davis, G. A. Westfall, J. Watkins and J. O. Pezzanite, *J. Catal.*, 42, 1976, 246.
78. R. Burch and L.C. Garla, *J. Catal.*, 71, 1981, 368.
79. R. Burch and A. J. Mitchell, *Appl. Catal.*, 6, 1983, 121.
80. R. Burch, L. C. Garla and J. S. Hennessy, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 28 (2), 1983, 451.
81. H. Berndt, H. Mehner, J. Völter and W. Meisel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 429, 1977, 47.
82. J. Völter, H. Lieske and G. Lietz, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16, 1981, 87.
83. H. D. Lanh, G. Lietz, H. S. Thoang and J. Völter, *React. Kinet. Catal. Lett.* 21, 1982, 429.
84. J. Völter and U. Kürschner, *Appl. Catal.*, 8, 1983, 167.
85. A. Palazov, Ch. Boner, D. Shopov, G. Lietz, A. Sarkany and J. Völter, *J. Catal.*, 103, 1987, 249.
86. Z. Paál, M. Dobrovosky, J. Völter and G. Lietz, *Appl. Catal.* 14, 1985, 33.
87. H. Lieske, A. Sarkany and J. Völter, *Appl. Catal.*, 30, 1987, 69.
88. R. Baccud, P. Bussiere, F. Figueras and J. P. Mathieu, "Preparation of Catalysts" (B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet, eds.) Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1976, pp 509-523.
89. B. Coq and F. Figueras, *J. Mol. Catal.*, 25, 1984, 87.
90. B. Coq and F. Figueras, *J. Catal.*, 85, 1984, 197.
91. F. M. Dautzenberg, J. N. Helle, P. Biloen and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 63, 1980, 119.
92. J. Beltramini and D. L. Trimm, *Appl. Catal.* 31, 1987, 113.
93. J. Beltramini and D. L. Trimm, *Appl. Catal.* 32, 1987, 71.
94. Z. Karpinski and Clarke, *J. Chem. Soc., Trans. Faraday Soc.*, II, 71, 1975, 893.
95. J. K. A. Clarke and J.J. Rooney *Adv. Catal.*, 25, 1975, 125.
96. J. K. A. Clarke, I. Manninger and T. Baird, *J. Catal.*, 54, 1978, 230.
97. Y. X. Li and K. J. Klabunde, *J. Catal.*, 126, 1990, 173.
98. J. Margitfalvi, M. Hegedüs, S. Göbölös, E. Kern-Tálas, P. Szedlacsek, Szabö and F. Nagy, *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Vol II, 1984, pp 903-914.
99. J. L. Margitfalvi, P. Szedlacsek, M. Hegedüs, E. Tálas and F. Nagy, *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, 1988, pp1283-1290.
100. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs and E. Tálas, *J. Mol. Catal.*, 51, 1989, 279.
101. E. Kern-Tálas, M. Hegedüs, S. Göbölös, P. Szedlacsek and J. Margitfalvi in "Preparation of Catalysts. IV", (B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs and P. Poncelet, eds.) Elsevier, Amsterdam 1986, pp 689-700.
102. L. Lin, J. Zang, R. Wu, C. Wang and H. Du, *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Vol. IV, 1984, pp 565-576.



103. T. Zhang , J. Zang and L. Lin, “ Catalyst Deactivation 1991” (C.H. Bartholomew and J. B. Butt, eds. ) Elsevier, Amsterdam, 1991, pp 143-150.
104. F. G. Gault, O. Zahraa, J. M. Dartigues, G. Marie, M. Peyrot, E. Welsang and P. A. Engelhardt, Proc. 7th Int. Congr. Catal., (T. Seiyama and K. Tanabe, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1981, pp 199-210.
105. A. Sárkány, H. Lieske, T. Szilágvi and L. Toth, Proc. 8th Int. Congr. Catal., Vol. II, 1984, pp 613-621.
106. M. Wilde, R. Feldhaus, K. Anders and H. D. Neubauer, Z. Phys. Chemie. Leipzig, 271, 1990, 919.
107. B. H. Davis, J. Catal., 42, 1976, 376.
108. B.H. Davis, Preprint, Am. Chemic. Soc., Div. Pet. Chem., 28, 1983, 420.
109. G. Del Angel, F.Tzompantzi, R. Gómez, G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Castro:React. Kinet. Catal. Lett., 42, 1990, 67.
110. J.L. Margitfalvi, E. Talas, S. Gobolos: Catal. Today, 6, 1989, 3.
111. Cs. Vertes, E. Talas, Y. Czako-Nagy, J. Ryczkowski, S. Gobolos, A. Vertes, J.L. Margitfalvi: Appl. Catal., 68, 1991, 149.
112. T. López, P. Bosch, R. Gómez : React.Kinet.Catal. Lett., 41, 1990, 217.
113. T. López, R. Gómez, E. Romero, Y. Schifter: React. Kinet. Catal. Lett., 49, 1993, 95.
114. R. Gómez, P. Bosch, M. Morán, R. Gómez: React. Kinet. Catal. Lett., 52, 1994, 65.
115. T. Lopez, M. Asomoza, R. Gómez, Materials Letters 19, 1994, 193-198.
116. Burtron H. Davis, Am.Chem. Soc., Capítulo 8, 1993, 109-126.

## C A P I T U L O 2

### P A R T E E X P E R I M E N T A L

#### 2.1 Preparación.

Los primeros estudios sobre el sistema bimetálico Pt-Sn demostraron que la adición de estaño al catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta la estabilidad y modifica su selectividad hacia aromáticos en las reacciones de deshidrociclización. Además, mostraron la necesidad de modificar el método de preparación el cual resulta determinante en este sistema.

Los informes de resultados muestran que el grado de reducción del estaño no depende del método de preparación<sup>1</sup>. Sexton y col., concluyeron que con el uso de una impregnación secuencial, el estaño esta presente como SnO en la superficie, después de la reducción<sup>2</sup>. En este estudio se concluye que el estaño modifica la superficie y no actúa como promotor electrónico.

Lieske y col., prepararon los catalizadores impregnando la alúmina con cloruro de estaño, calcinaron e impregnaron con platino<sup>3</sup>. Determinaron que el estaño se reduce totalmente y se presenta la formación de aleación Pt-Sn, la reducción del estaño es catalizada por el platino.

S.R. Miguel y col. , utilizaron cloruros metálicos como precursores, por el método de coimpregnación. Se formaron complejos de Pt-Sn resultando una fuerte interacción entre metales. Por lo contrario el método de impregnación secuencial da especies de Pt (IV) y Sn (IV) y una débil interacción entre metales<sup>4</sup>.

Srinivasan y col., relacionaron el papel del estaño a la formación de agregados de aluminato de estaño, los cuales modifican las propiedades de la alúmina, entre otras su acidez<sup>5</sup>.

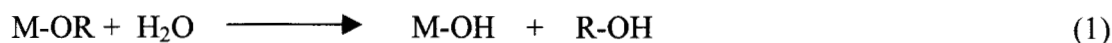
En artículos recientes<sup>6-7</sup>, se muestran modificaciones importantes de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las que se alcanzan cuando el soporte se preparó por la cogelación de tetrabutilo de estaño y el butóxido de aluminio (método sol-gel). En estas preparaciones mejora la selectividad hacia tolueno en la deshidrociclización de n-heptano y la velocidad de desactivación es baja. La cogelación de la alúmina y los compuestos de estaño es entonces un método prometedor para obtener mejores catalizadores de reformación.

Vemos que el método de preparación determina el funcionamiento de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en este trabajo se empleo el método sol-gel, el cual es un método que actualmente se emplea en la síntesis de alúminas. Este permite sintetizar componentes muy dispersos y molecularmente homogéneos, de estructura porosa y cristalinidad definidas<sup>8-9</sup>, usando alcóxidos del metal como precursores. La habilidad de los alcóxidos de formar soluciones homogéneas con una gran variedad de solventes y en presencia de otros alcóxidos ó derivados metálicos, hace posible conseguir homogeneidad a nivel molecular. La fácil purificación por volatilización o cristalización y la fácil hidrozabilidad han contribuido también a su mayor empleo como precursores en el proceso sol-gel<sup>10</sup>.

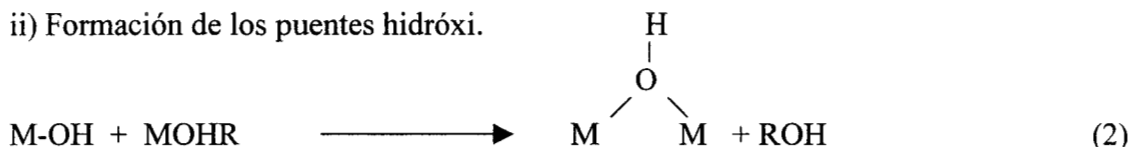
Reacciones químicas del método sol-gel.

La química del método sol-gel que conduce a la obtención de catalizadores puede ser representada por las siguientes reacciones:

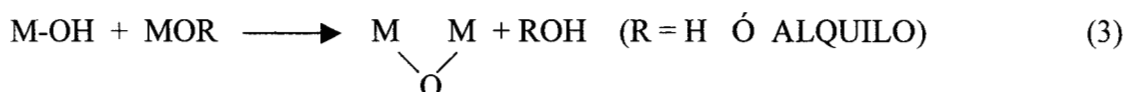
i) Hidrólisis del alcóxido de metal.



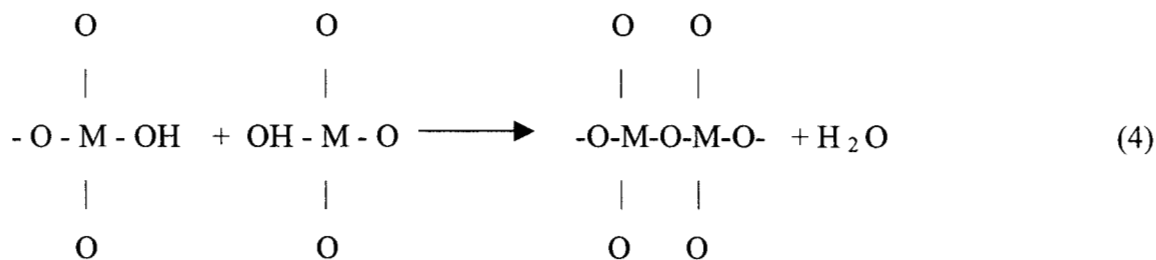
ii) Formación de los puentes hidróxi.



iii) Formación de los puentes de oxígeno.



Estas reacciones son adiciones o sustituciones nucleofílicas y electrofílicas, las cuales pueden ser fácilmente catalizadas por ácidos o bases. El medio ácido contribuye a la forma polimérica del gel con cadenas ramificadas como intermediarios. La gelificación ocurre mediante el entrecruzamiento de las partículas coloidales de acuerdo a la siguiente reacción:



Los factores que afectan las reacciones de hidrólisis- polimerización son: el grado de hidrólisis,  $h = (\text{H}_2\text{O}) / (\text{M}(\text{OR})_n)$ : con  $h < n$  se forman fibras y cadenas y con  $h > n$  se forman geles y polímeros tridimensionales, la naturaleza del metal y la polaridad del enlace M-O-C; n, el número de grupos alcoxi, disminuyendo la velocidad con un incremento de n, la naturaleza del grupo alcoxi R, el pH, el solvente y su dilución, y la temperatura.

Cabe mencionar, que todos estos procesos que se mencionaron con anterioridad son prácticamente simultáneos.

Las tablas 2.1 y 2.2 muestran la nomenclatura empleada, así como los compuestos de estaño y de platino usados en la síntesis de los catalizadores monometálicos de estaño y bimetalicos de platino-estaño. Después se describe cada una de las series de los catalizadores que se prepararon en el presente trabajo.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los catalizadores  $\text{SnOx-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnOx/Al}_2\text{O}_3$ , alúmina y compuestos de estaño utilizados.

<i>Clave Catalida or</i>	<i>Precursor e Estaño</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3$ SG	*
<i>Sn - I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetrabutilo e Estaño (Sn(But)<sub>4</sub>)</i>
<i>Sn - II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetrateramilóxi o e Estaño (Sn(t-Am)<sub>4</sub>)</i>
<i>Sn - III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetracloruro e Estaño (SnCl<sub>4</sub>)</i>
** <i>Sn-I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetrabutilo e Estaño Sn(But)<sub>4</sub></i>
** <i>Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetrateramilóxi o e Estaño (Sn(t-Am)<sub>4</sub>)</i>
** <i>Sn-III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Tetracloruro e Estaño (SnCl<sub>4</sub>)</i>

\* = Alúmina sol-gel      I,II, III = Precursor de estaño  
\*\* = Catalizadores impregnados

#### Primera serie: Catalizadores Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los catalizadores por sol-gel se prepararon adicionando 49.96 ml de triseebutóxido de aluminio (Productos Alfa, 99%), los cuales se someten a reflujo con 100 ml de etanol (Baker, 99.9%) durante 10 min, luego se adicionan 0.33 ml de tetrabutilo de estaño (Baker, 99%) para el catalizador Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( en la preparación del catalizador Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se adicionan 0.43 ml de tetra-ter-amilóxido de estaño (Baker 99%) y en la del catalizador Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se adicionan 0.118 ml de tetracloruro de estaño (Baker 99%) en lugar del tetrabutilo de estaño y se continúa el reflujo hasta homogeneizar las disoluciones, posteriormente se realiza la hidrólisis

adicionando 2.35 ml de agua gota a gota. La solución continúa en reflujo con agitación constante hasta que se forma el gel, el cual se seca a 70 °C durante 24 h, y se calcina en aire por 4 h a 500 °C. La reducción se realizó en un reactor, en flujo de hidrógeno, a 450 °C por 3 horas. Los sólidos resultante se calculo tuviesen un contenido de 0.3% en peso de estaño tanto para el catalizador Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como para el Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Figura 2.1 presenta el diagrama del proceso de preparación para los catalizadores de estaño. La Tabla 2.1 muestra la nomenclatura utilizada para la alúmina sol-gel y los catalizadores de estaño, así como los precursores de estaño usados en la preparación de estos por el método sol-gel.

Segunda serie: Catalizadores de \*\*Sn-I/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \*\*Sn-II/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y \*\*Sn-III/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para los catalizadores impregnados se sintetizó la alúmina sol-gel<sup>42</sup>. Posteriormente se estabilizó térmicamente durante 4 h, a 400 °C realizándose la impregnación vía húmeda con cada uno de los precursores de estaño. Los sistemas se secaron a 70 °C, con una agitación vigorosa y se calcinaron en aire durante 4 h, a 500 °C.

Luego se procedió a reducirlos en un reactor a 450 °C, con flujo de hidrógeno durante 3 h. La cantidad de estaño fue calculada para obtener 0.3% en peso. La nomenclatura empleada se presenta en la tabla 2.1 y el diagrama del proceso de preparación de estos se muestra en la figura 2.2.

Tercera serie: Catalizadores bimetalicos de Pt-Sn-I, Pt-Sn-II y Pt-Sn-III impregnados con Ácido Hexacloroplatínico (A).

10 g de Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (primer serie), previamente calcinados a 300 °C durante 4 h, se mezclaron con 50 ml de agua y 0.063 g de ácido hexacloroplatínico. La suspensión se colocó en un rotavapor a una temperatura de 70 °C hasta que toda el agua se evaporó. El sólido se secó a una temperatura de 70 °C durante 24 h después se calcino a 500 °C durante 12 h y se redujo en flujo de hidrógeno durante 2 h a 450 °C. Los catalizadores se prepararon con las cantidades adecuadas de platino para obtener 0.3% en peso. El mismo procedimiento se

empleó para los catalizadores Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo los catalizadores Pt-Sn-I/A, Pt-Sn-II/A y Pt-Sn-III/A.

Tabla 2.2 Nomenclatura de los catalizadores bimetalicos y precursores de Pt empleados.

Catalizadores	Precursor de Platino
Pt-Sn-I/A	Ácido Cloroplatínico H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Pt-Sn-II/A	
Pt-Sn-III/A	
Pt-Sn-I/B	Diamindinitro Platinato
Pt-Sn-II/B	
Pt-Sn-III/B	
Pt-Sn-I/C	Acetilacetonato de Platino
Pt-Sn-II/C	
Pt-Sn-III/C	

*I, II, III = Precursor de estaño      A, B, C = Precursor de platino*

Cuarta serie: Catalizadores bimetalicos de Pt-Sn-I, Pt-Sn-II y Pt-Sn-III impregnados con Diamindinitro platinato II (B).

Se mezclaron 10 g de Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (primera serie), previamente calcinados a 300 °C durante 4 h, con una solución acuosa conteniendo diamindinitro platinato II durante 2 h, y el exceso de agua se evaporó. Los contenidos de platino se calcularon para obtener 0.3% en peso. Después los catalizadores impregnados se secaron a 70 °C y se calcinaron a 500 °C durante 12 h. Se redujeron enseguida en flujo de H<sub>2</sub> durante 2 h, a 450 °C. De la misma forma se prepararon los catalizadores de Pt-Sn-II/B y Pt-Sn-III/B utilizando los soportes correspondientes Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El contenido de platino para ambos catalizadores fue 0.3% en peso, según las cantidades adecuadas que se calcularon.

Figura 2.1 Diagrama de flujo del proceso de preparación de los catalizadores de Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - sol-gel.

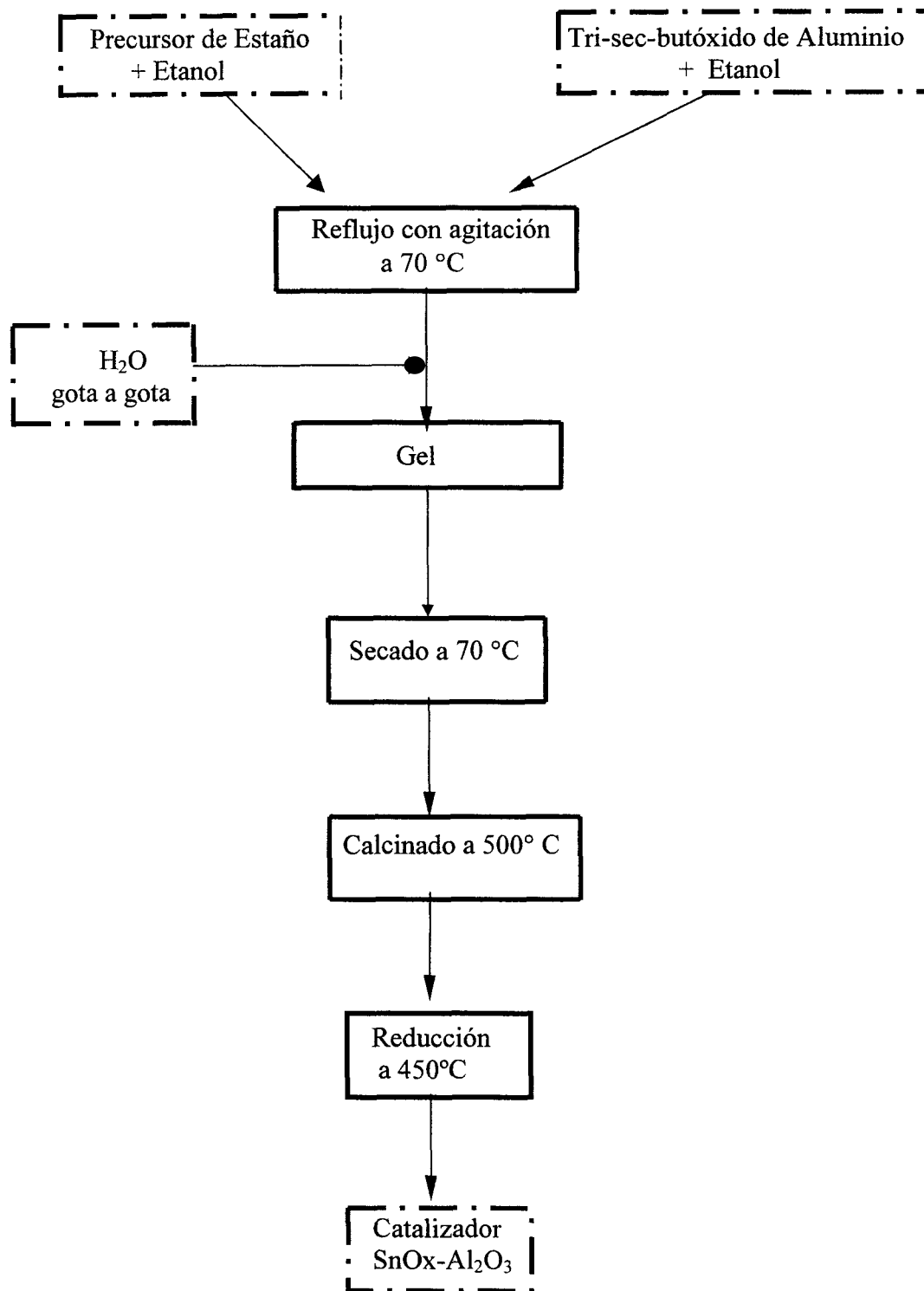
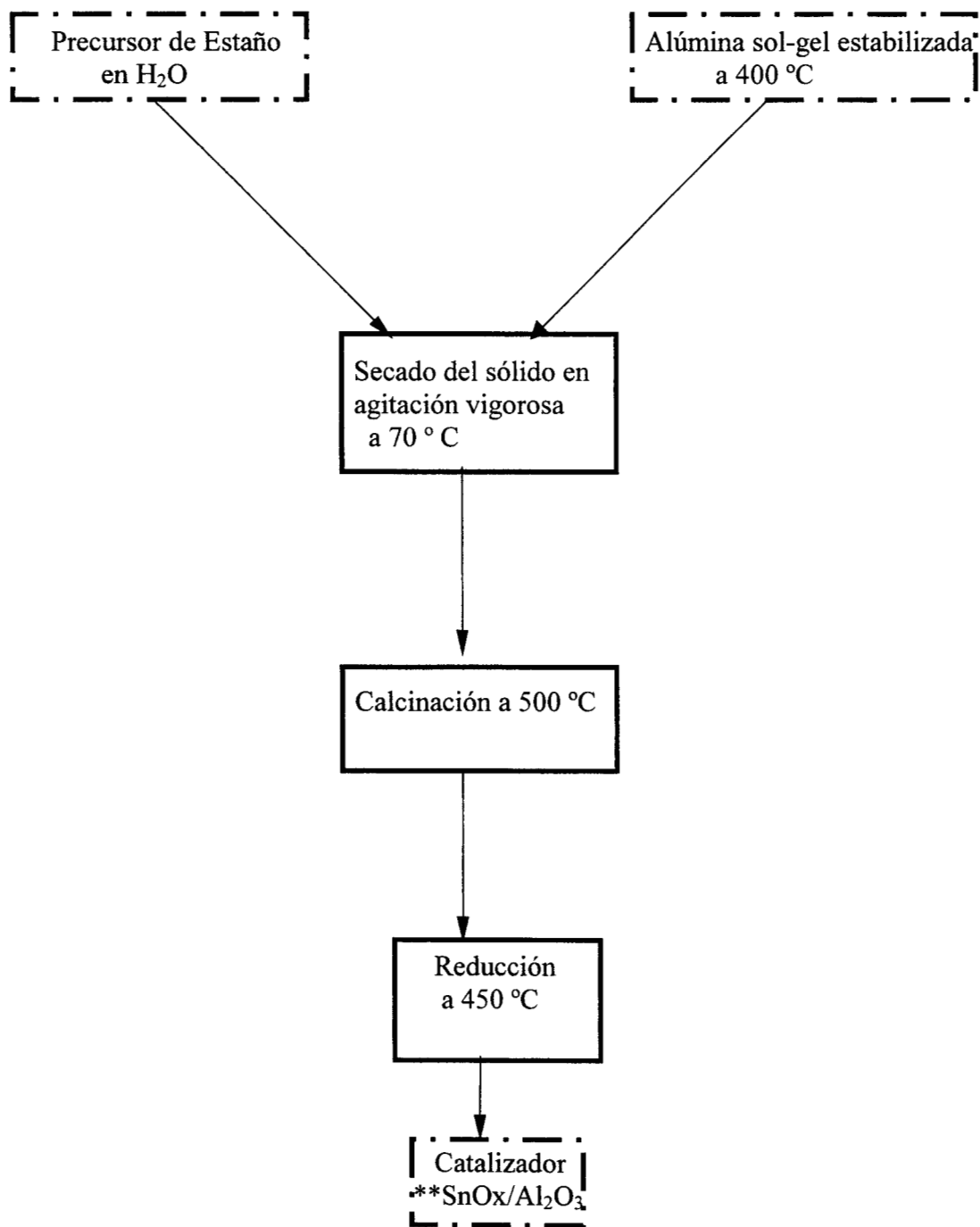




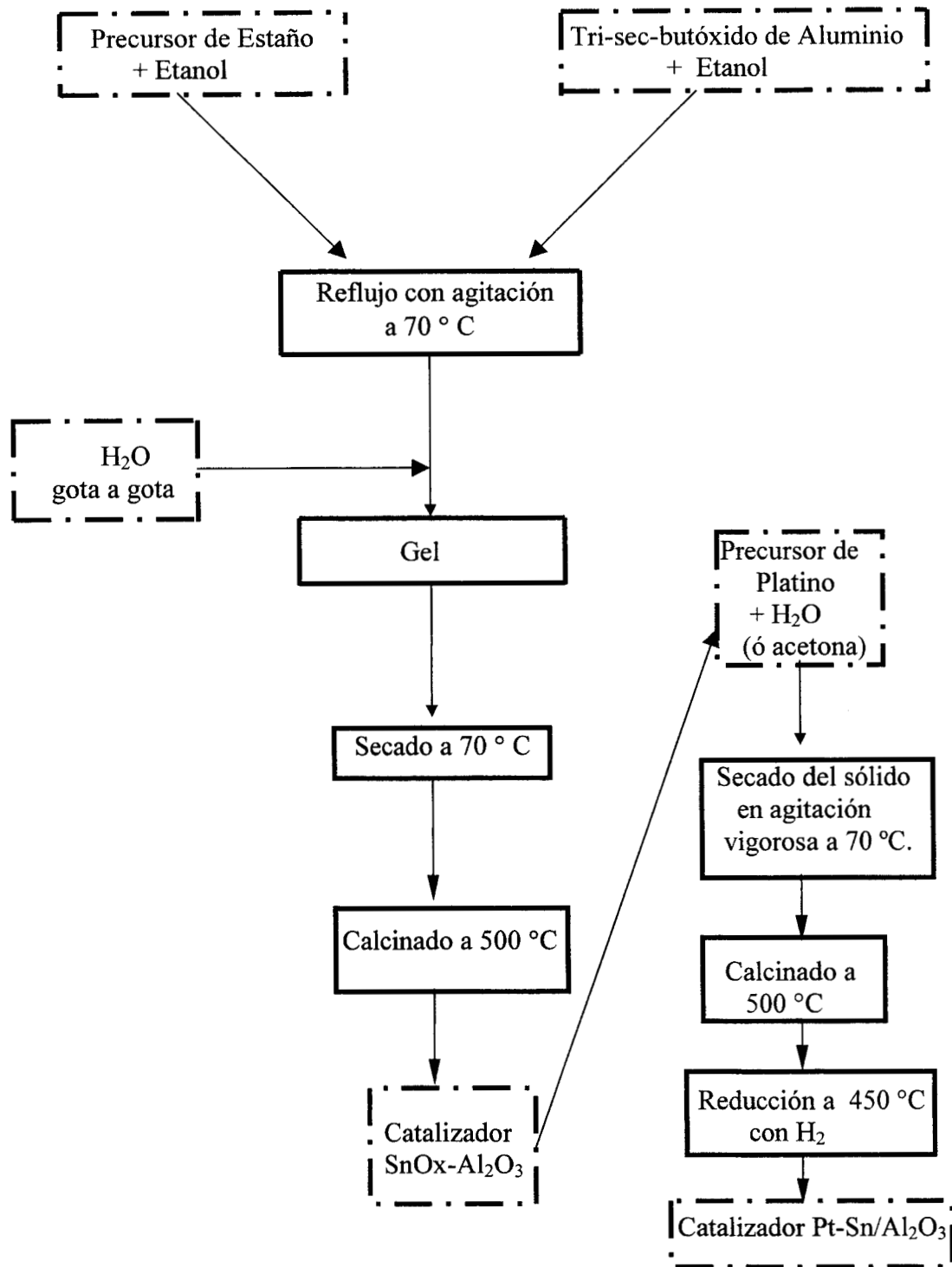
Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores monometálicos de estaño preparados por impregnación de la alúmina sol-gel.



Quinta serie: Catalizadores bimetálicos de Pt-Sn-I, Pt-Sn-II y Pt-Sn-III impregnados con Acetilacetato de platino (C).

10 g de Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (primera serie), previamente calcinados a 300 °C durante 4 h, se mezclaron en agitación con una solución de acetilacetato de platino en acetona, durante 2 h. La suspensión se colocó en un rotavapor a una temperatura de 70°C hasta que se evaporó todo el líquido. El sólido se secó a 70 °C y se calcinó a 500 °C durante 12 h, enseguida el sólido se redujo en flujo de hidrógeno durante 2 h, a 450 °C. El contenido de platino es fue 0.3% en peso, según las cantidades calculadas. El mismo procedimiento se siguió para la impregnación de los soportes Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la obtención de los catalizadores Pt-Sn-II/C y Pt-Sn-III/C ambos con un contenido final de platino de 0.3% en peso. La figura 2.3 representa el diagrama del proceso de preparación para este sistema bimetálico. Y en la tabla 2.2, se muestra la nomenclatura de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como el precursor de platino usado en la preparación de éstos por el método sol-gel.

Figura 2.3 Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -sol-gel.



## 2.2 Técnicas de caracterización.

A continuación se describen las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo.

### 2.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

La espectroscopia infrarroja se aplica comúnmente en catálisis para identificar especies adsorbidas y para estudiar la forma en la cual esas especies están quimisorbidas.

La caracterización espectroscópica por FTIR (Fourier Transform IR) se realizó en un equipo marca Nicolet, modelo 710 para las muestras sol-gel y en un Perkin-Elmer 1600, para las impregnadas. Se usaron pastillas transparentes, a dos temperaturas, frescas (70 °C) y calcinadas (500 °C), con el propósito de investigar el comportamiento de las bandas estructurales de los sólidos.

Las muestras secadas a 60 °C por 24 h se humedecieron en solución acuosa de KBr (2% en peso) y pastilladas aplicando alrededor de 5 toneladas de presión. La pastilla se montó en una celda de vidrio pyrex acoplada a una línea de vacío, equipada con ventanas de CsI y termopares desde temperatura ambiente (25 °C), hasta 500 °C.

### 2.2.2 Análisis Textural.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas, son una de las herramientas más importantes para la caracterización de las propiedades texturales de los materiales.

Se generan los datos de adsorción del gas, midiendo en el equilibrio, el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa ( $P/P_0$ ), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $P_0$  la presión saturada en el equilibrio. La forma de la gráfica

$V_{ads}$  o  $V_{des}$  versus  $P/P_0$  varia en la forma (pendientes) y el tamaño, dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

En la literatura se tiene el registro de un gran número de isothermas de adsorción, en una amplia variedad de sólidos. La mayoría de estas isothermas puede ser agrupada en cinco grupos que se clasifican como tipo I, II, III, IV y V. Esta clasificación fue originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) aunque más comúnmente es llamada Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Algunas de las isothermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción dando lugar a la formación de los llamados rizos de histéresis que representan las cantidades obtenidas por la adición o desorción progresiva del sistema. De acuerdo a Ramsay<sup>12</sup> las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente puede ampliar la estructura interna del sólido o colapsarla, al aumentar la coordinación de las partículas.

La porosidad, vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, se desarrolla, debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella, cuando la estructura reticular del gel se endurece lo suficiente para resistir las fuerzas compresivas de la tensión superficial.

Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases. Los poros individuales pueden variar grandemente en tamaño y forma dentro de un sólido dado y entre un material y otro. Una característica importante de los poros es su amplitud o ancho del poro. La clasificación de poros presentada a continuación fue propuesta por Duvinin y ha sido oficialmente aceptada por la IUPAC:

- ◆ Microporos      Poros de menos de 20 Å
- ◆ Mesoporos      Poros entre 20 y 500 Å
- ◆ Macroporos      Poros mayores de 500 Å

En los microporos, el potencial de interacción es significativamente más alto que en los poros anchos, debido a la proximidad de las paredes y a la cantidad de adsorbato adsorbida a una presión dada.

En los mesoporos, tiene lugar la condensación capilar con su característico rizo de histéresis, mientras que en el intervalo de macroporos, los poros son tan amplios que es imposible dibujar la isoterma en detalle debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

En el presente trabajo se realizó la caracterización de las propiedades texturales mediante la adsorción física de nitrógeno, en un equipo automático Micromeritics ASAP 2000, empleando helio para la determinación del volumen muerto y nitrógeno como gas activo.

Se obtuvo la caracterización de las propiedades texturales de los materiales tales como el área superficial, el volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro, utilizando el método BET (válida en el intervalo  $P/P_0$  de 0.05 - 0.35) en el cálculo<sup>13</sup>. Las muestras se desgasificaron previamente en un vacío de  $5 \times 10^{-3}$  mmHg, a 350 °C, antes de la determinación, la cual se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido. En todos los casos la determinación se efectuó tanto para la rama de adsorción como para la de desorción.

### 2.2.3 Adsorción de Piridina por FTIR.

Los estudios para la determinación de sitios ácidos Bronsted y/o Lewis se hicieron por adsorción-desorción de piridina en muestras calcinadas y reducidas. Utilizando alrededor de 0.015 g de muestra. Las muestras preparadas se ponen en un portamuestra de acero inoxidable el cual se coloca en una celda de vidrio pyrex con ventanas de  $\text{CaF}_2$  acoplada a una línea de vacío. Es necesario darles un pretratamiento a las muestras para desorber el agua que hidrata a la muestra. Este consistió en un tratamiento térmico realizado a 450°C, a una presión de  $1 \times 10^{-5}$  mmHg, in situ, hasta que las bandas características de agua ( $3450$  y  $1640 \text{ cm}^{-1}$ )

desaparecen por completo. A continuación las muestras se sometieron a atmósfera de piridina por 15 min, a temperatura ambiente, incrementándose posteriormente a 500 °C con velocidad programada. La termodesorción de piridina se inicia manteniendo las muestras en vacío de  $1 \times 10^{-3}$  mmHg a temperatura ambiente por una hora, para eliminar el exceso de la misma. Después la temperatura se incrementó a 50°C y se sigue aumentando de 50 °C en 50 °C hasta los 500 °C, tomando los espectros correspondientes a cada etapa, graficando la absorbancia integrada de las bandas contra la temperatura. Los análisis se efectuaron utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Nicolet modelo FTIR 170-SX en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La zona 1700-1300  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros infrarrojo es la región más interesante para el análisis de la distribución de sitios ácidos, cuyas bandas características pertenecen a las vibraciones de alargamiento del anillo aromático piridínico. De éstas, las bandas en la región 1700-1550  $\text{cm}^{-1}$  evolucionan durante los tratamientos, de acuerdo a las bandas que aparecen. La banda a 1546  $\text{cm}^{-1}$  es debida a interacciones tipo Bronsted. Se produce una banda intensa centrada a 1490  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a efectos de sitios Bronsted y Lewis quimisorbidos, esto es, como una especie de acidez total. Esta banda es menos intensa cuando no se tiene la presencia de sitios ácidos Bronsted.

#### 2.2.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).

Amenomiya y col.<sup>14</sup>, desarrollaron la técnica de termodesorción programada en 1963, como una extensión a los sólidos pulverizados, de la técnica de desorción flash, desarrollada por Erlich<sup>15</sup> para el estudio de la desorción de gases de filamentos metálicos, calentado a alto vacío.

La desorción térmica de moléculas básicas de la superficie de los materiales es un método simple, ampliamente usado para medir la acidez total de los materiales. El experimento consiste en la adsorción de la molécula prueba en el sólido de interés mientras se

purga la superficie con un flujo de gas inerte, aplicando una rampa lineal de temperatura y midiendo con un detector la cantidad de base desorbida durante el proceso.

La medición cuantitativa de la cantidad de base desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción, dan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas del material. La temperatura máxima de la banda de desorción está relacionada a la fuerza ácida de los sitios (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva indica la cantidad de sitios ácidos presentes (acidez extrínseca).

La molécula prueba usada en los experimentos de TPD es el amoníaco, debido a que por sus características (base fuerte, tamaño pequeño, etc.) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes y débiles) y aún con aquellos de alto impedimento estérico.

En el presente trabajo los sólidos catalíticos reducidos se activaron in situ en flujo de helio. Luego se saturaron (por pulsos) con amoníaco, a 200 °C y se barrieron en flujo de helio seco, mientras la temperatura se elevaba en forma programada de 50 en 50 °C. La desorción del amoníaco por el sólido fue monitoreada por un conductímetro (detector de conductividad térmica), obteniéndose así el cromatograma de la desorción mediante un procesador de señal.

### **2.2.5 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR).**

Es una técnica sensible, y se utiliza para medir el consumo de hidrógeno, en procesos de reducción, en función de la elevación de la temperatura a una velocidad de calentamiento programada<sup>16</sup>.

En principio permite distinguir la posible formación de diferentes especies superficiales, la reducibilidad del sólido respecto a la temperatura y el consumo de hidrógeno. Los experimentos de TPR se inician a -50 °C con una velocidad constante de calentamiento de 10 °C/min constante, haciendo pasar por el sólido una corriente de 4% $H_2$  + 96%Ar. La señal cromatográfica del consumo de hidrógeno se envía a la unidad procesadora, integrándose las



áreas de los picos y reportándose los micromoles de hidrógeno consumidos por gramo de catalizador. Los sólidos son previamente tratados a 500 °C en vacío de  $1 \times 10^{-6}$  mmHg.

### 2.2.6 Análisis Térmicos.

El análisis térmico gravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”) mide la variación de la masa de la muestra, en función de la temperatura, la cual varía en forma continua y programada. Generalmente se programa que la temperatura varíe linealmente con el tiempo. Este análisis se conoce también como termogravimetría dinámica, ya que es un método rápido que permite esencialmente analizar la estabilidad térmica de un sólido al aumentar la temperatura aplicada<sup>17-18</sup>.

El método termogravimétrico es cuantitativo por naturaleza ya que los cambios de masa se pueden determinar con precisión. Sin embargo, los intervalos de temperatura donde ocurren los cambios de masa son bastantes cualitativos ya que dependen del aparato y de las características de la muestra.

El análisis térmico diferencial (DTA, “Differential Thermal Analysis”) mide las diferencias de temperaturas entre la muestra analizada y una referencia. La referencia de nuestro trabajo fue  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Permite saber si hubo cambios de fase al detectar pérdidas de calor<sup>19</sup>.

Estos análisis se realizaron con un aparato DTA-TGA Shimadzu DT-30. Las muestras frescas se ponen en una celda y posteriormente calentados en un flujo de nitrógeno seco (10 ml/s), la velocidad de calentamiento fue de 10° C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Algunos análisis de TGA se realizaron en un equipo TGA 7 marca Perkín Elmer tanto en atmósfera de nitrógeno como en aire.

### 2.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Esta técnica da información sobre el tamaño y distribución de partículas pequeñas, se puede conocer su morfología y por análisis de EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy) así como el análisis elemental de zonas muy pequeñas. Por ejemplo este análisis permite determinar el tipo y concentración de partículas monometálicas de los diferentes metales presentes, respecto de las verdaderas partículas bimetálicas (o trimetálicas, etc.).

En el sistema Pt-Sn se ha discutido siempre si existe la formación de aleación o en que estado se encuentra el estaño, enseguida citaremos algunos trabajos que hablan de las características que deben estar presentes para que pueda ser posible la formación de aleación.

Según Barret<sup>20</sup> para que exista algún tipo de aleación entre los metales y exista una solución sólida completa en todas sus proporciones los dos elementos deben tener la misma estructura cristalina y radios atómicos similares, cuando los radios atómicos difieren menos del 15%, el factor del tamaño es favorable para la formación de una solución sólida. Un factor de tamaño desfavorable (radios atómicos difiriendo en más del 15%) restringe la solubilidad de los metales. Esto es, mientras más grande es la diferencia en tamaño de los radios atómicos, más limitada es la solubilidad. Esto es un resultado de los estudios empíricos de Hume-Rothery<sup>20-21</sup> de los requerimientos para obtener soluciones sólidas. Dichos estudios se basaron en aleaciones de cobre y plata, y postularon reglas generales concernientes al alcance preliminar de la solubilidad de los sólidos que se esperan sobre aleaciones. Estas reglas de Hume-Rothery se refieren a la diferencia entre el radio atómico relativo de los elementos participantes, sus valencias relativas y sus diferencias electroquímicas. Y estas reglas se es pueden resumir como sigue:

1. El tamaño, es difícil que se formen soluciones sólidas si los radios atómicos de los elementos participantes A y B difieren más del 15%.

2. La probabilidad de formación de una fase particularmente estable en un sistema aleado podría ser relacionada a la diferencia electroquímica entre los elementos participantes y ésta aumenta cuando uno de los elementos tiende a ser más electronegativo y el otro más electropositivo, es probable que tales compuestos formen soluciones sólidas.
3. La mutua solubilidad de los sólidos de dos elementos dados esta relacionada con sus respectivas valencias, la cantidad de la solución sólida en el elemento de más baja valencia existente. Parece ser que esta regla es válida para elementos monovalentes, cuando ambos elementos son polivalentes, la regla de la valencia relativa resulta ser menos general.

Uno de los efectos principales de los elementos aleados de valencia diferente viene del cambio en la concentración electrónica. Hume-Rothery fijo primero su atención en la importancia del promedio de la concentración electrónica determinando cambios estructurales en ciertos sistemas aleados.

A continuación se presentan las características del sistema Pt-Sn (Ref. Tabla Periódica):

<i>Metal</i>	<i>Tipo de Estructura</i>	<i>Número Atómico</i>	<i>Peso Atómico</i>	<i>Número de Coordinación</i>	<i>Electronegatividad</i>	<i>Valencia más estable</i>	<i>Radio Atómico</i>
<i>Platino</i>	<i>Fcc</i>	<i>78</i>	<i>195.09</i>	<i>12</i>	<i>2.2</i>	<i>4</i>	<i>1.38</i>
<i>Estaño</i>	<i>tetragonal</i>	<i>50</i>	<i>118.69</i>	<i>12</i>	<i>1.7</i>	<i>4</i>	<i>1.62</i>

La diferencia entre radios atómicos en por ciento es 14.8% de manera que se tiene la posible formación de una solución sólida ya que los radios atómicos difieren menos del 15%.

Las microfotografías de los catalizadores fueron tomadas en un microscopio JEOL-100 CX con una entrada lateral operando a 100 Kv. Cada muestra fue suspendida en alcohol isopropílico, dispersando dentro de un baño ultrasónico por 10 minutos y luego depositada en una gradilla de cobre de 200 mallas <sup>22</sup>. La identificación de pequeñas partículas y la determinación de sus tamaños fueron llevados a cabo por medición directa sobre cada placa en una caja iluminada usando lentes de aumento calibrado.

El microscopio fue calibrado contra estándares de oro, las interpretaciones fueron hechas de placas de campo claro y oscuro con los métodos citados en la literatura <sup>23-25,48</sup>, los datos fueron registrados como el número total de partículas teniendo diámetros en intervalos particulares.

### 2.2.8 Pruebas Catalíticas.

Uno de los parámetros cinéticos de interés es el grado de conversión ( $X_A$ ) el cual se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas, es decir, para un cierto compuesto A se tendría:

$$X_A = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \quad (1)$$

Donde :

$N_{Ao}$ ,  $N_A$  = número de moles de A a la entrada y salida del reactor

Otro parámetro es la selectividad de una reacción hacia un producto determinado ( $x$ ) está dada por la relación de moles de producto obtenido ( $N_x$ ) entre el número de moles del reactivo límite transformadas. Así la selectividad hacia un cierto producto  $x$  con respecto a un reactivo A ( $S_x/A$ ), estará definida por:

$$Sx/A = \frac{(Nx)}{NA_0 - NA} \quad (2)$$

De suma importancia es también el establecimiento del régimen en el que se trabaja. Ya que un microrreactor tubular continuo puede ser operado en régimen diferencial o integral. El primero corresponde a la región de bajas conversiones; a medida que aumenta esta última se incursiona en el régimen integral de evaluación.

Las evaluaciones cinéticas se efectúan en régimen diferencial principalmente por las siguientes razones:

- a) Se minimizan efectos de transporte de materia y energía.
- b) Dado que la conversión es baja, se considera que la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose el reactor como tipo continuo de mezcla completa, lo que nos permite acceder fácilmente a la velocidad de reacción.

Para definir las fronteras entre los regímenes diferencial e integral se hace un barrido de masa-tiempo ( $\tau$ ), que consiste en variar la relación masa de catalizador/flujo volumétrico total de alimentación ( $m/v_0$ ) y medir el grado de conversión ( $X_A$ ) alcanzado en cada caso. Los valores así obtenidos se vierten en una gráfica de grado de conversión contra masa-tiempo; el comportamiento diferencial queda definido bajo la zona donde la función anterior es una línea recta que pasa por el origen. La ecuación de esta recta se obtiene aprovechando el comportamiento de reactor continuo de mezcla completa mostrado por el reactor diferencial, por lo que la rapidez específica de reacción ( $-r_A$ ) podemos obtenerla como sigue:

$$(-r_A) = \frac{1}{m} FA_0 X_A \quad (3)$$

con:

$m$  = masa del catalizador (g)

$F_{A0}$  = Flujo molar entrante de reactivo (mol/s)

$(-r_A)$  = rapidez específica de reacción (mol/g s)

sabiendo que:

$$F_{A0} = C_{A0} v_0 \quad (4)$$

donde:

$C_{A0}$  = concentración del reactivo entrante (gmol/l)

$v_0$  = flujo volumétrico total (l/s)

se obtiene:

$$X_A = \left( \frac{-r_A}{C_{A0}} \right) \frac{m}{v_0} \quad (5)$$

Esta ecuación describe el comportamiento del reactor en régimen diferencial. La ecuación (3) define la rapidez específica de reacción para sistemas gaseosos, en un sistema de microrreacción continuo a presión constante y próxima a la atmosférica, el flujo molar de reactivo por unidad de masa de catalizador (masa-velocidad), se calcula a partir de la ley de los gases ideales de la manera siguiente:

$$F_{A0} = \frac{1}{m} \times \frac{P_s v_0 Y_{A0}}{R T_a} \quad (6)$$

Donde:

$v_0 Y_{A0}$  = flujo volumétrico del reactivo límite (l/s)

$P_s$  = presión interna del sistema (mm Hg)

$T_a$  = Temperatura ambiente (K)

$R$  = constante de los gases ideales (l mmHg/ g mol K)

Descomposición del 2-propanol y del n-butanol.

Las reacciones químicas modelo permiten caracterizar la acidez de un sólido y verificar su interés como catalizador. Estas deben ser simples y tener una velocidad fácil de medir con precisión. Existen muchas publicaciones sobre reacciones catalíticas para probar la acidez y la fuerza ácida de diversos catalizadores<sup>26-34</sup>.

En el presente trabajo se estudió la descomposición del 2-propanol y del n-butanol, las cuales dan gran información acerca de la acidez del catalizador.

La selectividad en la descomposición del 2-propanol se ha visto desde hace mucho tiempo, como una de las reacciones típicas para la investigación de las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de los óxidos metálicos<sup>35-37</sup>. De esta manera los catalizadores pueden clasificarse según su selectividad hacia la actividad de deshidratación o deshidrogenación a propeno o propanona, respectivamente. Desde el punto de vista mecanístico<sup>38-44</sup>, muchos autores asumieron que la deshidratación del 2-propanol es catalizada por un sitio ácido, mientras que la deshidrogenación es catalizada por sitios ácidos y básicos por medio de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación es vista como una medida de la acidez y la velocidad de deshidrogenación en relación con la deshidratación, como de la basicidad.

Por otro lado, la deshidratación de 1-butanol se ha utilizado en la caracterización de propiedades ácido-base de los catalizadores, como complemento a la información obtenida de las pruebas de descomposición de otros alcoholes. Se ha empleado ampliamente en el estudio de alúminas puras y modificadas<sup>45-46</sup>, las cuales dieron sólo 1-buteno y éter dibutílico, cuando presentaban sólo acidez Lewis. Cuando los catalizadores tienen acidez Bronsted se obtienen como productos *cis*- y *trans*-2-butenos. Dadas estas propiedades de la reacción de deshidratación, se efectuaron las pruebas correspondientes con nuestros catalizadores, con la finalidad de poder caracterizar la naturaleza de los centros activos.

Las pruebas catalíticas se llevaron al cabo en un reactor diferencial de lecho fijo, donde el reactivo es alimentado por medio de un gas de arrastre mediante su paso por un saturador (el gas de arrastre para el 2-propanol y para el n-butanol fue nitrógeno). Los productos de reacción del 2-propanol y del n-butanol se analizaron por medio de un cromatografo de gases. El sistema cromatográfico se compone de: Un cromatografo de gases Shimadzu modelo GC-8A, con un detector de ionización de flama, una columna de acero inoxidable de 1/8 pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE al 30% sobre Chromosrb W. La presión parcial del reactivo en el saturador fue de 22.31 torr para el 2-propanol y de 3.24 torr para el n-butanol a una temperatura de 14 °C. La temperatura del reactor a la cual se llevo la reacción fue de 200 °C. La reacción se efectuó a presión atmosférica, manteniéndose una conversión inferior al 10%.

Deshidrogenación de ciclohexano y aromatización de n-hexano.

La actividad catalítica de las muestras se determinó en un reactor de flujo a presión atmosférica. El hidrógeno subsecuentemente se alimentó al reactante por medio de un sistema de saturación.

La deshidrogenación de ciclohexano se considera como una reacción insensible. Se efectuó usando una relación molar  $H_2$ /hidrocarburo de 14 y una temperatura de reacción de 300°C. En el caso de la conversión de n-hexano la relación molar  $H_2/n-C_6$  fue igual a 6 y la temperatura de reacción fue 450°C.



## 2.3 BIBLIOGRAFIA.

1. R. Burch, *J. Catal.*, 71, 1981, 348.
2. B.A. Sexton, A.E. Hughes and K. Forger, *J. Catal.*, 88, 1984, 466.
3. H. Lieske and J. Volter, *J. Catal.*, 90, 1984, 46.
4. S.R. De Miguel, G. T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, *Appl. Catal.* 45, 1988, 61.
5. R. Srinivasan, L.A. Riu and B.H. Davis, *J. Catal.*, 129, 1991, 257.
6. R. Gómez, V. Bertin, P. Bosch, T. López, P. Del Angel and I. Schifter, *Catalysis Letters*, 21, 1993, 309-320.
7. R. Gómez, V. Bertin, M. A. Ramírez, T. Zamudio, P. Bosch, Y. Schifter and T. López, *J. Non-Cryst. Sol.* 147/148, 1992, 748.
8. Mackenzie J., *J. Non-Cryst Solids*, 100, 1988, 162.
9. R.C. Mehrotra, *J. Non-Cryst Solids*, 100, 1988, 1.
10. Tanabe, K., "Solids Acids Bases", Academic Press New York, N.Y., 1970.
11. W. W. Coblenz, *J. Franklin Inst.*, 172, 1911, 309.
12. J.D.F. Ramsay and R.G. Avery, *Br. Ceram. Proc.* 38, 1986, 275.
13. J.L. Figueredo, F. Ramôa Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 1989, 89.
14. Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, 144.
15. G. Ehrlich, *Adv. Catal.*, 14, 1963, 256.
16. Jenkins, J.W., McNicol, B.D. and Robertson S. D., *CHEMTECH*, May., 1977, 31 .
17. Coats, A. W., Redfern, J. P. *Analyst* 88, 1963, 906.
18. Lorenzo Razo M., Max Asomoza P., "Introducción al Análisis Térmico" Depto. Instrumentación y Talleres, UAM, 1975.
19. Miguel Angel Valenzuela Zapata, Tesis Doctoral, "Catalizadores Bimetálicos Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", UAM-Iztapalapa, 1994.
20. Charles Barret and TB Massalski; *Structure of Metals*, 3rd revised edition, Crystallographic Methods, Principles and Data. Editorial Pergamon, 1980, pag 343.
21. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 1966.
22. M. Von Heimendahl, *Electron Microscopy of Materials*, Academic Press, New York, 1980.
23. Doppe, W.L., Smith, J. Eastlake and R.L. Moss, *J. Catal.*, 22, 1971, 72.
24. S. Sawruk, A.C. Rohrman and G.T. Kokotailo, *J. Catal.*, 56, 1979, 390.
25. Baker, R.T.K., Prestridge, E.B. and Garten R.L., *J. Catal.*, 59, 1979, 293.
26. A. Gervasini and Aline Auroux, *J. Catal.*, 131, 1991, 190-198.
27. P. Berteau and B. Delmond and J.L. Dallons and A. Van Gysel, *Applied Catal.*, 70, 1991, 307-323.
28. R. Miranda, D.J. Collins and B.H. Davis, *J. of Catal.*, 88, 1984, 542-545.
29. L. Nondek and J. Sedláček, *J. of Catal.*, 40, 1975, 34-39.
30. Z.G. Szabó, B. Jóvér and R. Ohmacht, *J. of Catal.*, 39, 1975, 225-233.
31. E. Licht, Y. Schâter and Herman Pines, *J. of Catal.*, 38, 1975, 423-429.
32. S. Bernal and J.M. Trillo, *J. of Catal.*, 66, 1980, 184-190.
33. I. Carrizosa and G. Munuera, *J. of Catal.*, 49, 1977, 174-188.
34. Mamoru Ai., *J. of Catal.*, 40, 1975, 318-326.

35. Cunningham, J. Hodnett, B.K., Ilyas, M., Leahy, E.L. and Fierro, J.L.G., Faraday Disc. UUS. Chem. Soc., 72, 1981, 283.
36. Ai, M., Bull Chem. Soc. Jpn., 50, 1979, 2579.
37. Nollery H., and Ritter G., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1 , 80, 1984, 275.
38. Ai, M., Bull, Chem. Soc. Jpn., 49, 1976, 1328.
39. Ai, M., J. Catal., 40, 1975, 318.
40. Ai, M., J. Catal., 40, 1975, 327.
41. Ai, M., and Ikawa, T., J. Catal., 40, 1975, 203.
42. Ai, M., and Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1974, 3074.
43. Ai, M., and Suzuki S., J. Catal., 30, 1973, 362.
44. Ai, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 1977, 355.
45. P. Berteau, S. Ceckiewicz and B. Delmon, Appl. Catal., 31, 1987, 361.
46. P. Berteau and B. Delmon, Catalysis Today, 5, 1989, 121.
47. R. H. Perry and D.W. Green, Perry's Chem. Eng. Handbook sixth edition, 1984, 3-63.
48. Yacaman M.J. and Ocaña T., Phys. Stat., Solids, 42, 1977, 571.

## CAPITULO 3

CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES  
MONOMETALICOS DE ESTAÑO.**3.1 Resultados y Discusión.****3.1.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).**

Los espectros se observan en las Figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4. Los espectros vibracionales se analizaron en el infrarrojo medio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). La Figura 3.1 muestra los espectros de los catalizadores  $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (impregnados) sin calcinar. En los cuales se puede apreciar que todos los catalizadores presentan una banda de absorción fuerte entre  $3440 - 3459 \text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a vibraciones de alargamiento (stretching) del O-H<sup>1</sup> en  $\text{AlO}(\text{OH})$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Es decir de aquellos grupos enlazados con la red de alúmina además de los correspondientes al OH del agua y etanol ocluidos.

En el intervalo de  $2080 - 2090 \text{ cm}^{-1}$  aparece una pequeña banda atribuida a una vibración de alargamiento del C-H, perteneciente a los grupos etoxi que no reaccionaron en el curso del proceso de gelificación. A  $1633 \text{ cm}^{-1}$  existe una banda debida a la vibración de flexión (bending) del enlace OH del agua ocluida en el gel y en la región de  $1520 - 1397 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales<sup>2-3</sup>. En los espectros encontramos además una banda a  $1069 \text{ cm}^{-1}$ , característica a una vibración de alargamiento del enlace Al-O<sup>3</sup>.

Las bandas en la región del espectro de  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  son generadas por las vibraciones de alargamiento y flexión del enlace Al-O. Es conocido que en esta región del espectro aparecen las bandas que definen la estructura del sólido.

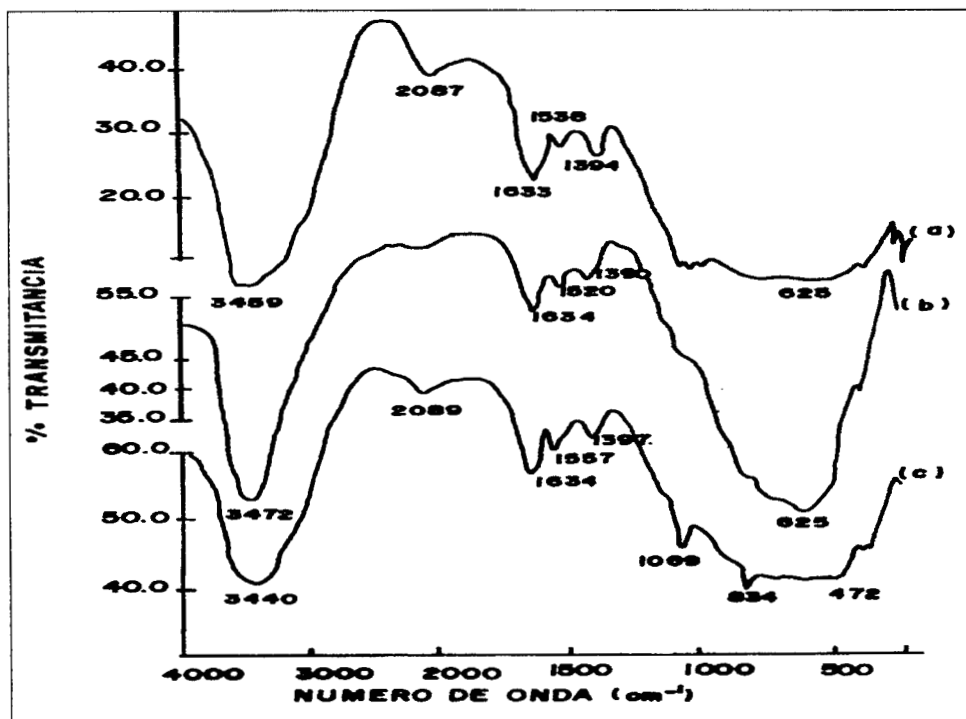


Figura 3.1 Espectros de IR de los catalizadores  $**\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (impregnados) sin calcinar, donde a)  $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b)  $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y c)  $**\text{Sn-III}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 3.2, se presentan los espectros de las muestras  $**\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ya calcinadas así también el de la alúmina (sol-gel). En la cual podemos observar en el intervalo de  $3459 - 3625 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas correspondientes a las vibraciones de alargamiento (stretching) de los grupos hidroxilo. Entre  $1634 - 1652 \text{ cm}^{-1}$  las bandas vibracionales de flexión del OH y en el intervalo de  $1557 - 1417 \text{ cm}^{-1}$  las correspondientes a las vibraciones de los enlaces CH de los residuos orgánicos, estas bandas desaparecen cuando las muestras son tratadas a  $600^\circ\text{C}$  (cuando los grupos etoxi, butoxi son desorbidos totalmente). Las vibraciones de alargamiento y flexión en el intervalo de  $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$  son originadas por el enlace Al-O. Los espectros infrarrojos de las muestras frescas y las calcinadas no son marcadamente distintos entre sí, es decir, después de calcinado el sólido permanece altamente hidroxilado y los OH enlazados al soporte son ácidos <sup>4-6</sup>. El hecho de que los grupos OH permanezcan en esta etapa indica que, en este tipo de sistemas sol-gel, los grupos hidroxilo son muy estables.

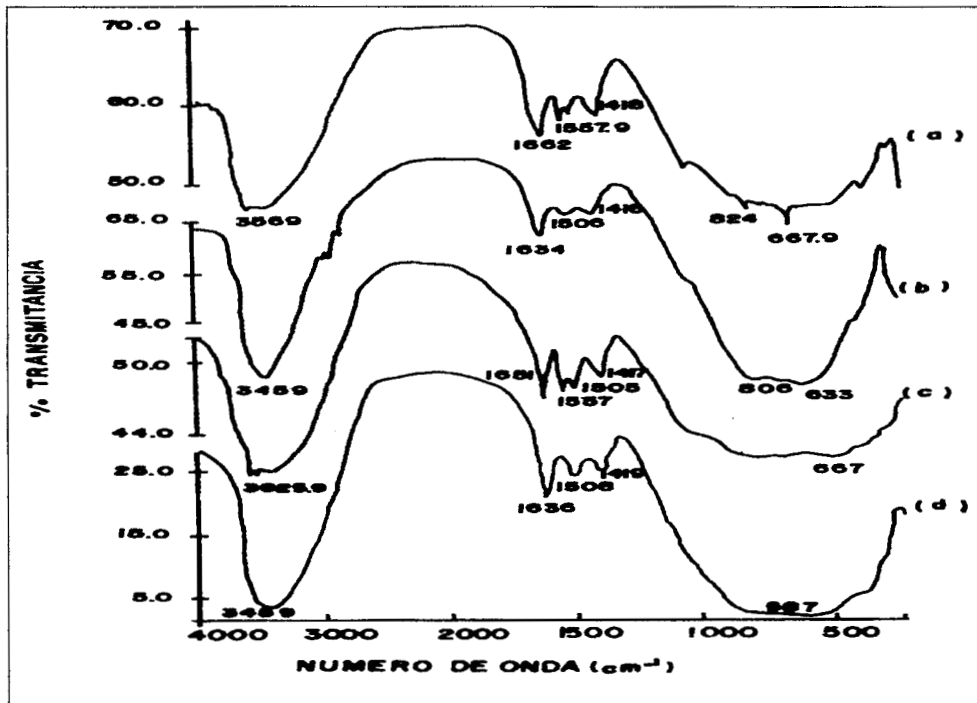


Figura 3.2 Espectros de IR de los catalizadores  $**\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (impregnados) calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , donde: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ ; b)  $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; c)  $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y d)  $**\text{Sn-III}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La Figura 3.3 presenta los espectros correspondientes a los catalizadores  $\text{Sn-Al}_2\text{O}_3$  (en estos el precursor de estaño fue incorporado a la alúmina durante el proceso de gelificación, como se describió en el Capítulo 2). Los espectros de las muestras sin calcinar presentan entre  $3480 - 3626 \text{ cm}^{-1}$  una banda ancha poco pronunciada debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH enlazados a la red de la alúmina, además de los OH correspondientes a los grupos residuales de agua y etanol. Estas mismas bandas, en las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  (Figura 3.4), disminuyen su intensidad notoriamente, ensanchándose más. La banda localizada entre  $1445 - 1506 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración de alargamiento del enlace Al-O. Como se observa en la Figura 3.4, estas últimas vibraciones se siguen manifestando aún después de la calcinación.

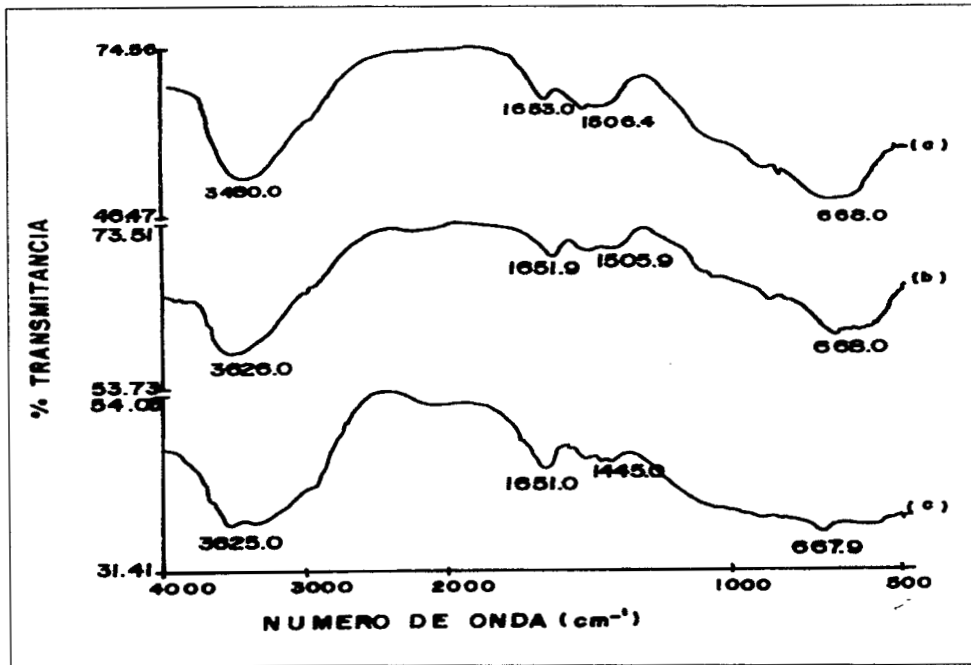


Figura 3.3 Espectros de IR de los catalizadores Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sol-gel) sin calcinar, siendo: a) Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

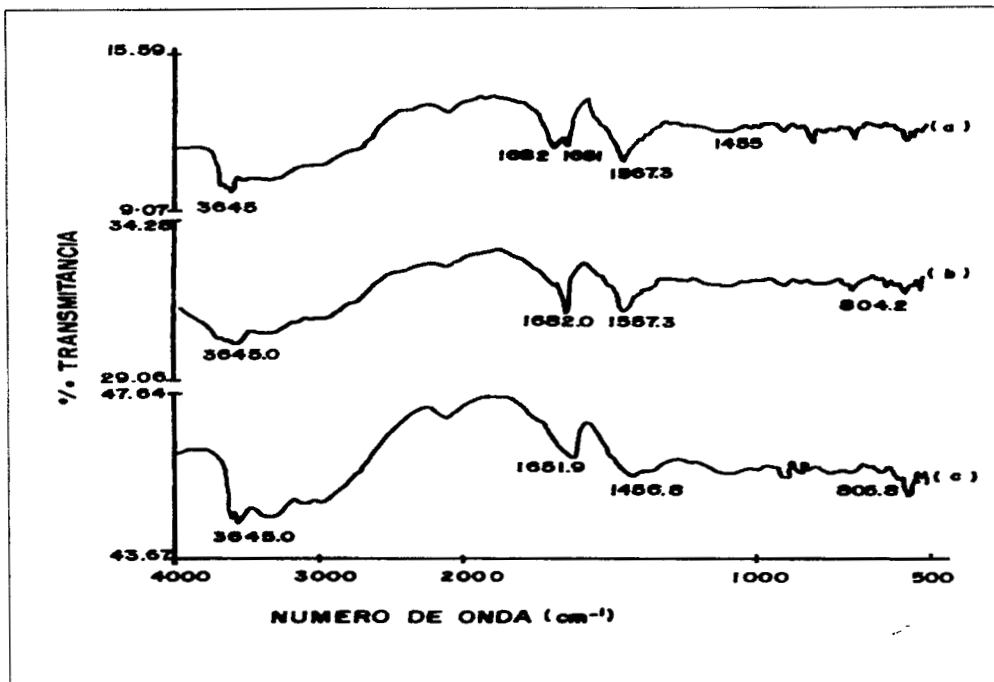


Figura 3.4 Espectros de IR de los catalizadores Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sol-gel) calcinados a 500°C, siendo: a) Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como es de notarse, los catalizadores obtenidos por sol-gel a diferencia de los impregnados, presentan una menor hidroxilación, que puede ser atribuida a la presencia del estaño durante el proceso de gelificación, teniendo inclusive una apreciable deshidroxilación de la superficie después de la calcinación, cosa que no ocurre en los catalizadores impregnados sobre la alúmina sol-gel.

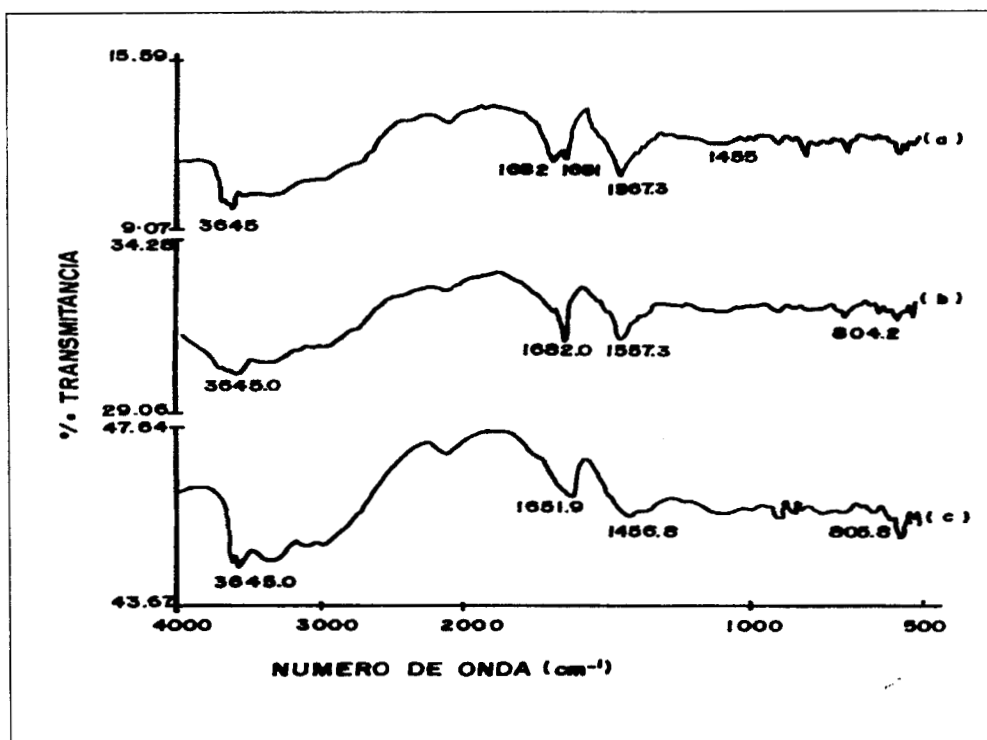


Figura 3.4 Espectros de IR de los catalizadores Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sol-gel) calcinados a 500°C, siendo: a) Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.2 Análisis Textural.

La Figura 3.5 presenta las isotermas de los catalizadores \*\*Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (impregnados) en los cuales se utilizaron diferentes precursores de estaño como el tetrabutilo de estaño (\*\*Sn-I), tetra-ter-amilóxido de estaño (\*\*Sn-II) y el tetracloruro de estaño (\*\*Sn-III), así como el de la alúmina sol-gel, estableciendo que corresponden a isotermas del tipo II.

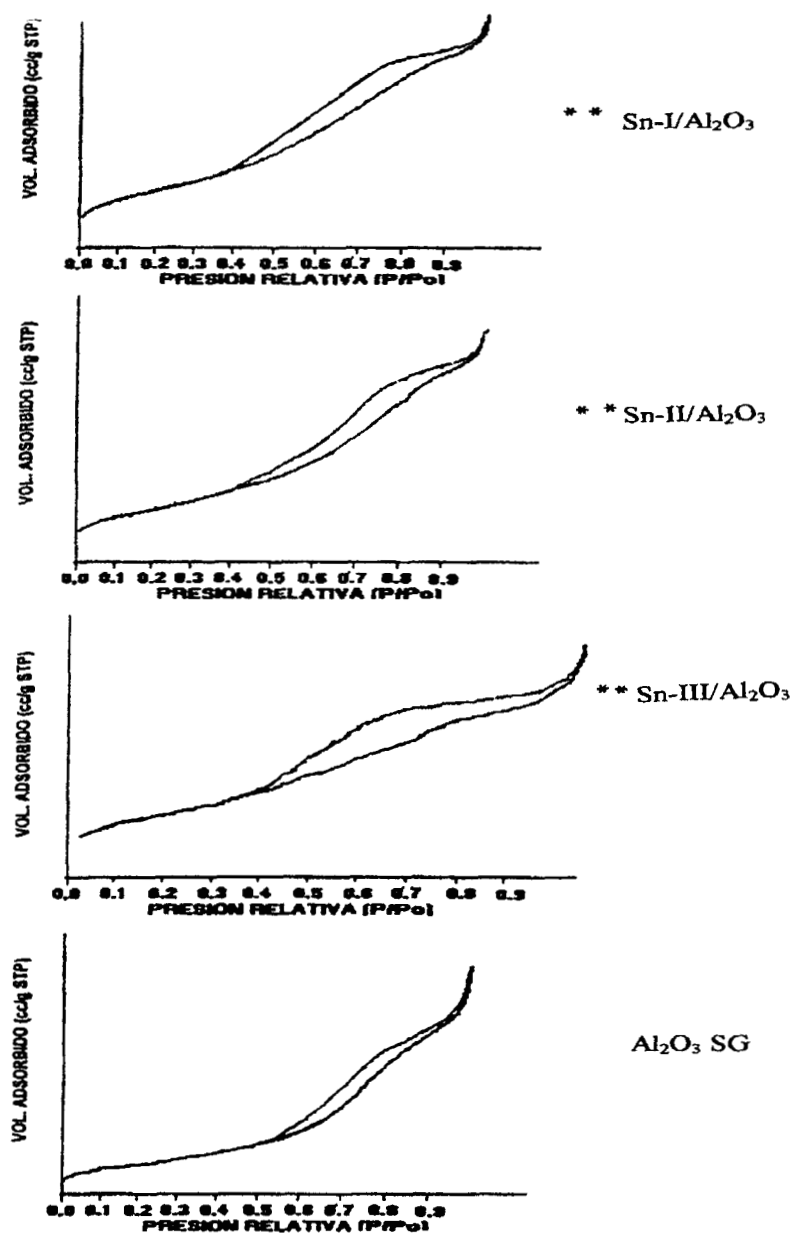


Figura 3.5 Isothermas de adsorción–desorción de los catalizadores de \*\*Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnadas, calcinadas a 500°C.

En las isothermas del tipo II el lazo de histéresis muestra que sus poros son lisos y cilíndricos, dada la suavidad del lazo de desorción nos indica la uniformidad en los poros <sup>7</sup>. Esto último se corrobora en la Figura 3.6, en donde tenemos la distribución de tamaño de poro



promedio de los catalizadores obtenidos por impregnación observándose la uniformidad de estos mesoporos (intervalo entre 20 y 200 Å).

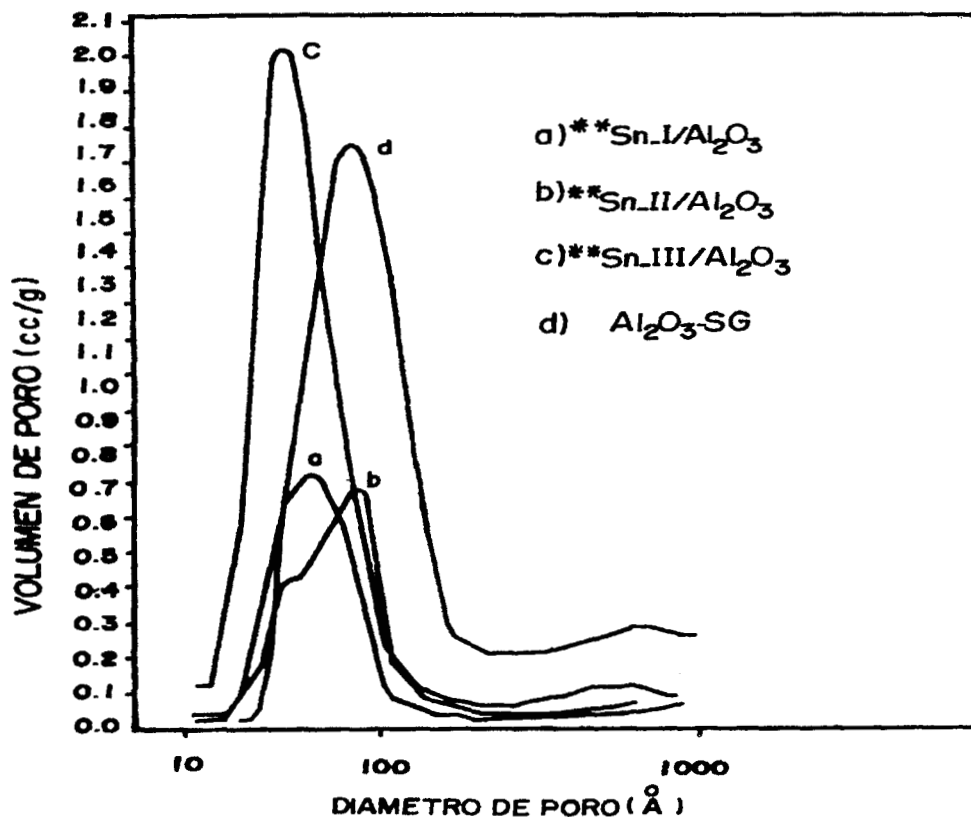


Figura 3.6 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores de **\*\*Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** impregnados y calcinados a 500°C.

Sin embargo, a pesar de que todas las muestras presentaron mesoporos, de la figura anterior también se observó que el sólido catalítico en el que se empleó como precursor de estaño el tetra-ter-amilóxido de estaño (**\*\*Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**), presentó cierta tendencia a una distribución bimodal del tamaño de poro, esto debido a la presencia de un pequeño hombro en su distribución, esto no se confirmó a través de su isoterma, ya que aparentemente se tiene un solo tipo de poro según el lazo de histéresis.

En la Figura 3.7 se muestran las isothermas de los catalizadores obtenidos por sol-gel utilizando como precursores de estaño: a) tetrabutilo de estaño (Sn-I), b) tetra-ter-amilóxido de estaño (Sn-II) y c) tetracloruro de estaño (Sn-III), así como el de la alúmina pura, las isothermas de los primeros son del tipo IV y la de la alúmina es del tipo II. En las isothermas del tipo IV el lazo de histéresis es atribuible a la existencia de cavidades en los poros. Según la clasificación hecha por Boer <sup>8</sup> con respecto a la forma de la histéresis en este tipo de isothermas, los poros tienen la forma de un embudo invertido (ink-bottle), la cual se interpreta como una contracción de los poros cilíndricos.

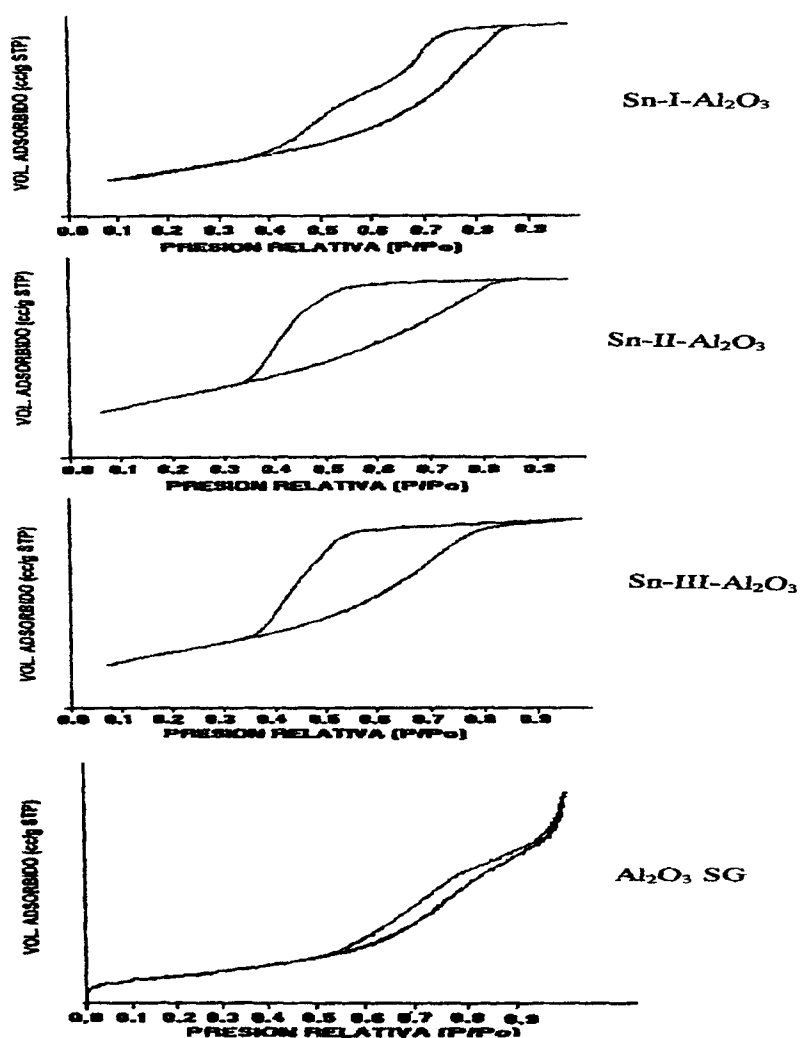


Figura 3.7 Isothermas de adsorción – desorción de Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, calcinadas a 500°C.

En la Figura 3.8 se presenta la distribución de tamaño de poro de los catalizadores sol-gel y de la alúmina, los cuales presentan mesoporos. Siendo notoria la distribución bimodal que presenta el catalizador cuyo precursor de estaño fue el tetrabutyl-estaño (Sn-I), con lo cual se puede decir que predominan dos tamaños distintos de poros lo que se observa desde la histéresis de su isoterma (Figura 3.7).

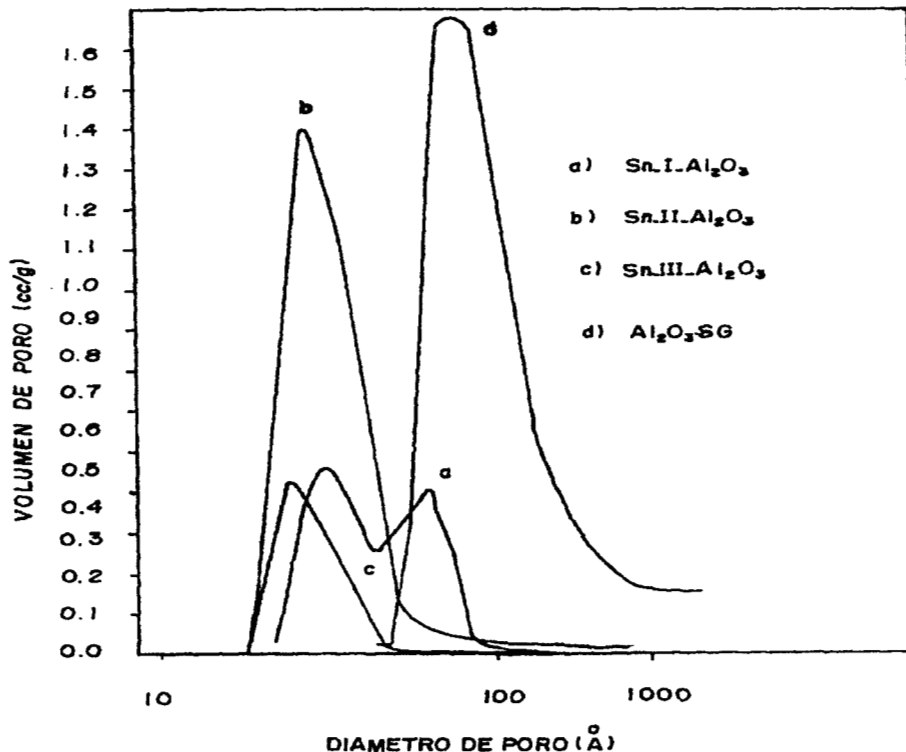


Figura 3.8 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores de Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, calcinados a 500°C.

Esta diferencia en las isotermas puede ser interpretada como una compactación mayor del gel durante el proceso de secado de los catalizadores sol-gel, siendo una evidencia de la mayor interacción del estaño con la red del sólido, que la obtenida por el método de impregnación es notable además la diferencia obtenida con el precursor de tetrabutyl-estaño en los catalizadores sol-gel, observada en la doble distribución de tamaño de poro, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.1.

La Tabla 3.1 se presentan los valores de área BET, comparando estos con la alúmina sol – gel utilizada como blanco, se observó modificaciones importantes para los catalizadores preparados por sol-gel se tienen áreas BET de 91, 112 y 189 m<sup>2</sup>/g, teniendo su origen posiblemente en la modificación de la velocidad de hidrólisis/condensación del tri-sec-butóxido de aluminio en presencia de compuestos de estaño, dando también esto evidencia de una fuerte interacción del estaño con la red del sólido. En los catalizadores preparados por impregnación no se tuvo el mismo efecto, en estos no fue tan significativo el cambio en los valores de área BET.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los catalizadores impregnados y sol-gel.

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET</i> (m <sup>2</sup> /g)	<i>Volumen Total de poros</i> (cc/g)	<i>Díametro Promedio de poro</i> (Å)
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	256	0.70	108
<i>**Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	217	0.39	72
<i>**Sn-I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	229	0.37	64
<i>**Sn-III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	235	0.36	54
<i>Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	189	0.24	50
<i>Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	112	0.07	56
<i>Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	91	0.16	70

### 3.1.3 Adsorción de piridina por FTIR.

Se han empleado varios métodos para medir la acidez incluyendo el uso de indicadores. Uno de los métodos más exactos y eficaz es la adsorción - desorción de piridina o amoníaco a diferentes temperaturas, mediante la espectroscopía de infrarrojo<sup>9-12</sup>. Distinguiendo entre sitios ácidos Brønsted (acidez protónica), y los sitios ácidos de Lewis (acidez aprotónica).

En nuestros catalizadores se adsorbió piridina la cual es una base muy fuerte que posee un  $pK_b = 9$ . El objetivo de este estudio es el distinguir los sitios ácidos de Brönsted de los sitios ácidos de Lewis. Los centros más fuertes serán los que retengan la base a temperaturas más elevadas lo cual se ve reflejado en altas intensidades de banda, dando idea de la densidad de sitios ácidos integrando bajo la curva la banda adecuada nos dará el valor de la absorbancia relativa de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

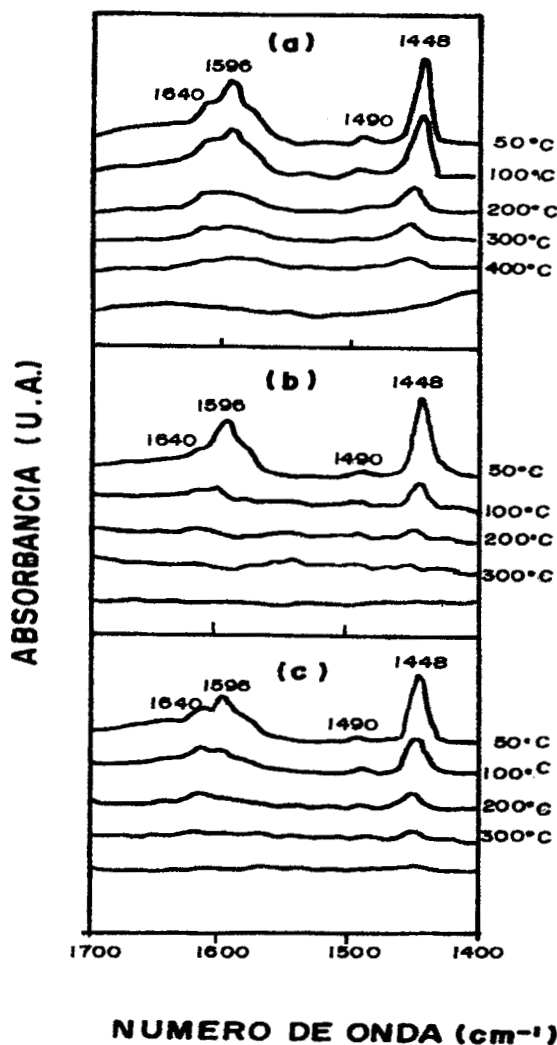


Figura 3.9 Espectros de FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores impregnados:

a) \*\*Sn-I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) \*\*Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) \*\*Sn-III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura 3.9(a) muestra el espectro infrarrojo del catalizador  $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$  cuyo precursor fue tetrabutil - estaño, en la región de  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , se ve una primera banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $1448\text{ cm}^{-1}$  siendo esta última asignada a sitios ácidos Lewis fuertes. A  $1596\text{ cm}^{-1}$  se observó esta banda característica de sitios ácidos Lewis débiles<sup>13</sup>. La banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , se asigna al número total de sitios ácidos presentes. La banda a  $1448\text{ cm}^{-1}$ , involucra una vibración de flexión del enlace  $\text{N}^+ - \text{H}$  y su intensidad relativa fue de 4.88 (Figura 3.10), la que disminuye con la temperatura, la acidez se pierde alrededor de los  $400^\circ\text{C}$  las demás bandas desaparecen a una temperatura similar, es decir, los sitios ácidos presentaron alta resistencia térmica.

Nuevamente se observó la banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , pero mucho menos intensa y desapareciendo arriba de  $100^\circ\text{C}$  (Figura 3.9 (b)) en el espectro del catalizador que tuvo como precursor tetra-ter-amil-óxido de estaño ( $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Así mismo, aparecen las bandas a  $1596$  y  $1448\text{ cm}^{-1}$  típicas de sitios ácidos de Lewis, siendo la más intensa la última, que tiene una intensidad relativa similar a la anterior 4.59 (Figura 3.10), pero con la diferencia que esta

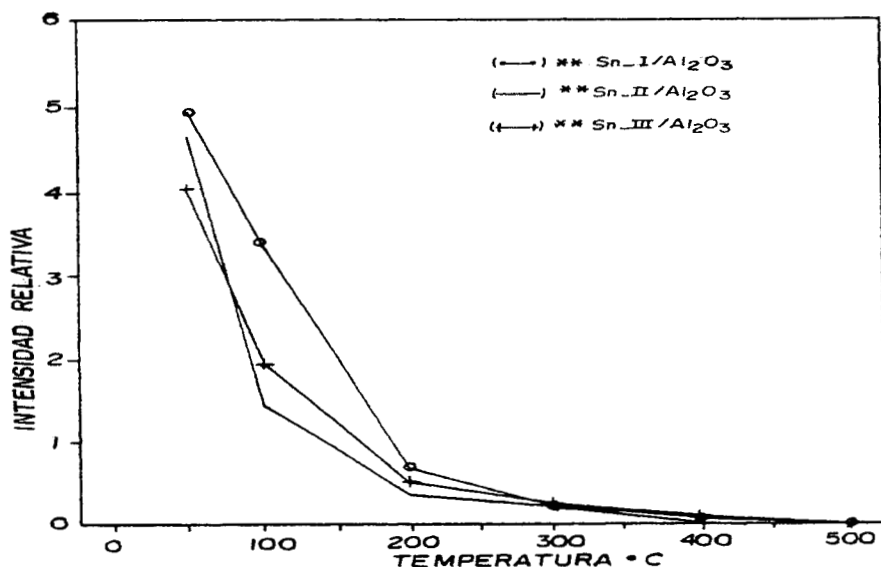


Figura 3.10 Comparación de Intensidades Relativas de la Vibración a  $1448\text{ cm}^{-1}$  (Lewis)

(○)  $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (□)  $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (+)  $**\text{Sn-III}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

desaparece arriba a de los 300°C, y las otras a más bajas temperaturas, por lo tanto en esta muestra la fuerza ácida fue ligeramente más débil. La banda a 1490  $\text{cm}^{-1}$ , también estuvo presente.

Las mismas bandas se tuvieron en la Figura 3.9 (c) la cual corresponde al catalizador donde se empleó como precursor de estaño al tetracloruro de estaño, sin embargo las intensidades de estas fueron menores que las anteriores, lo que indica que tiene menor cantidad de sitios ácidos Lewis, aunque estos presentan una mayor fuerza ácida, como se observa en los espectros ya que aún a altas temperaturas las bandas están presentes.

Posteriormente se hace una comparación de intensidades relativas en la Figura 3.10, la banda a 1448  $\text{cm}^{-1}$  que es la característica de los sitios ácidos Lewis. Donde se observa que es mayor la cantidad de sitios en el catalizador que tuvo como precursor al tetrabutyl-estaño, seguido por el catalizador en el que se empleó como precursor al tetra-ter-amilóxido de estaño, presentando sitios ácidos débiles en comparación con los demás dado que son desorbidos a menor temperatura, y por último el catalizador donde se usó como precursor de estaño al tetracloruro de estaño (\*\*Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sus sitios ácidos presentan una mayor densidad que el anterior.

Para la alúmina sol-gel se muestra el espectro de infrarrojo cuando se adsorbe piridina en la Figura 3.11, se tiene una primera banda a 1608  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es característica de acidez Lewis, esta tiende a disminuir con el incremento de la temperatura.

Las bandas presentes a 1592  $\text{cm}^{-1}$  y 1576  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos Lewis débiles, ya que con el incremento de la temperatura tienden a desaparecer. A 1488  $\text{cm}^{-1}$  existe otra banda y a 1440  $\text{cm}^{-1}$  otra que se relaciona a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte, correspondiendo a sitios ácidos Lewis fuertes.

Los espectros de infrarrojo de adsorción de piridina para los catalizadores sintetizados por el método sol-gel se muestran en la Figura 3.12. Para el catalizador Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en que el

precursor de Sn fue el tetrabutilo de estaño se observa en la Figura 3.12(a) que presenta en la región de  $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ , una primera banda a  $1612\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica de acidez Lewis, esta banda desaparece rápidamente con la temperatura. Las bandas a  $1592$  y  $1576\text{ cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos Lewis débiles y a  $1522\text{ cm}^{-1}$  también a acidez Lewis de fuerza variable. Hay otras bandas a  $1482$  y  $1444\text{ cm}^{-1}$ , esta última se relaciona a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte<sup>13</sup>.

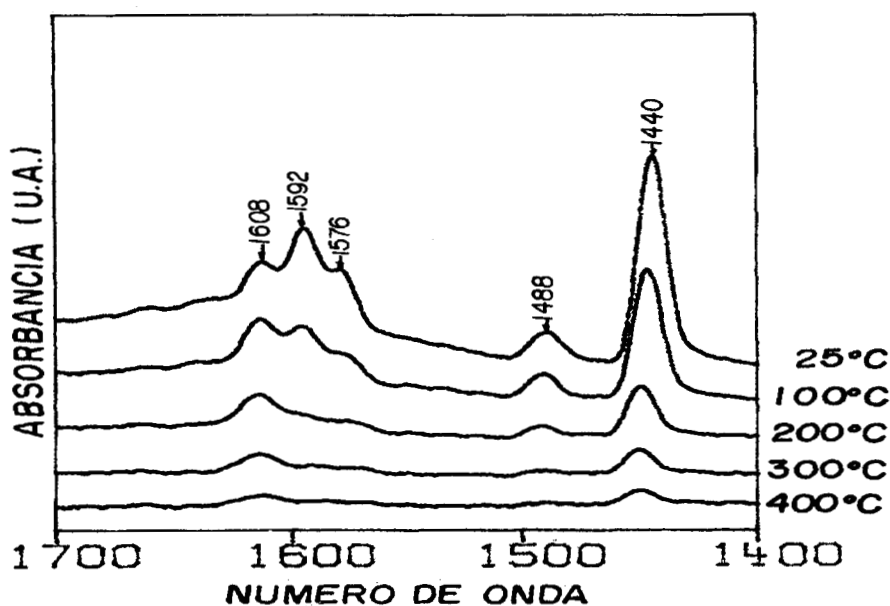


Figura 3.11 Espectro de FTIR de adsorción de piridina de la alúmina sol – gel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SG).

En el catalizador donde se empleó como precursor de estaño el tetra-ter-amil-óxido de estaño (Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) su espectro se muestra en la Figura 3.12(b), se observó una banda a  $1593\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos Lewis débiles y otra a  $1444\text{ cm}^{-1}$  la cual se asigna a sitios ácidos Lewis fuertes. Para el catalizador Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (precursor de estaño tetracloruro de estaño) una banda a  $1612\text{ cm}^{-1}$  la que corresponde a acidez Lewis (Figura 3.12(c)). A  $1594\text{ cm}^{-1}$  y  $1575\text{ cm}^{-1}$  aparecen otras bandas las que se asignan a sitios ácidos Lewis débiles y una a  $1444\text{ cm}^{-1}$  corresponde a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte.



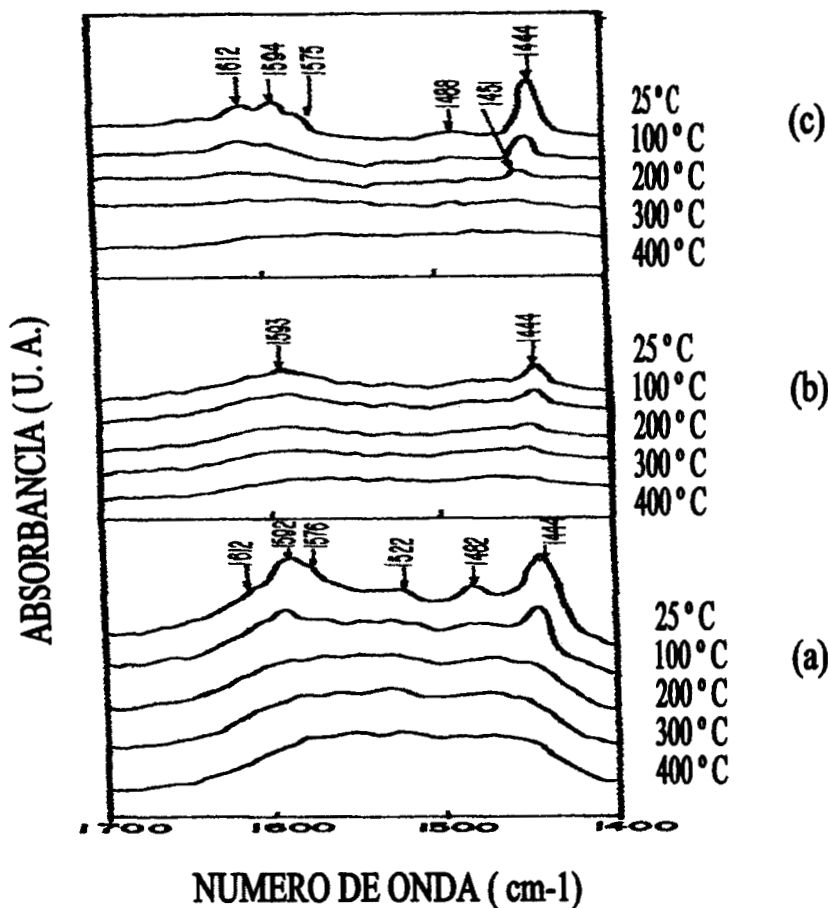


Figura 3.12 Espectros de FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores sol-gel:

a) Sn-I/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Sn-II/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; y c) Sn-III/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ).

Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla 3.2, mostrando que el de mayor acidez fue el catalizador \*\*Sn-II/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $335.58 \mu\text{mol NH}_3/\text{g cat}$  a pesar de no contener cloro el precursor de estaño empleado, el cual fue tetra-ter-amil-óxido de estaño, y la menor acidez fue para el catalizador \*\*Sn-III/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $262.98 \mu\text{mol NH}_3/\text{gcat}$  en este se empleó como precursor de estaño al tetracloruro de estaño, siendo la alúmina pura la de más baja acidez con  $254 \mu\text{mol NH}_3/\text{g cat}$ .

La Figura 3.13 muestra los termogramas de desorción para estos sólidos de donde podemos decir que el catalizador  $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor de estaño: tetra-ter-amil-óxido de estaño) es el que presenta una mejor distribución de sitios ácidos, de fuerza ácida más fuerte [Figura 3.13 (b)], que el catalizador en el cual se utilizó como precursor de estaño al tetrabutilo de estaño ( $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Siendo el catalizador  $**\text{Sn-III}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor de estaño: tetracloruro de estaño) el cual se observa en la Figura 3.13 (c) y la alúmina sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ ) Figura 3.13(d) los que presentan una distribución de sitios de fuerza ácida débil y similar, según sus termogramas.

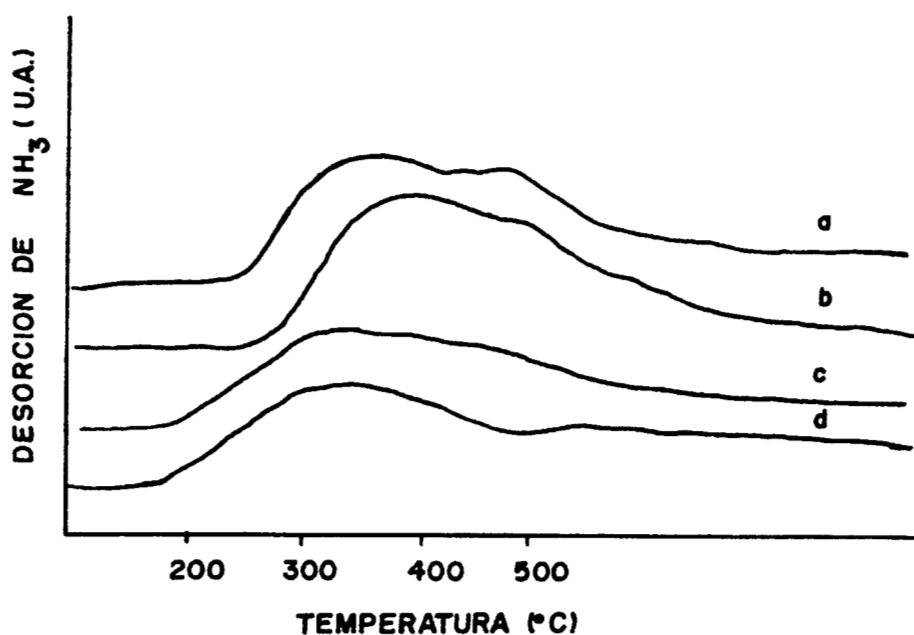


Figura 3.13 Termogramas de Amoníaco de los catalizadores impregnados:  
a)  $**\text{Sn-I}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $**\text{Sn-II}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $**\text{Sn-III}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y d)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ .

En la Tabla 3.2 también se presentan los valores de acidez total para los catalizadores preparados por el método sol-gel, teniendo que la alúmina sol-gel los supera en acidez a estos ya que presento un valor de  $254 \mu\text{mol NH}_3/\text{gcat}$  y el catalizador que presentó la más alta acidez fue  $\text{Sn-II-Al}_2\text{O}_3$  con  $195 \mu\text{mol NH}_3/\text{g cat}$  y el más pobre en acidez fue el catalizador cuyo precursor de estaño fue el de tetrabutíl-estaño con tan solo  $66 \mu\text{mol NH}_3/\text{g cat}$ .

La Figura 3.14 presenta los termogramas de desorción de amoníaco para estos catalizadores, de donde se observó que la  $Al_2O_3$ -SG mostró una distribución de sitios de fuerza ácida más débil que los catalizadores sintetizados por el método sol-gel y el catalizador Sn-III- $Al_2O_3$  fue el que mostró una distribución de sitios de fuerza ácida más fuerte que los otros sólidos.

Tabla 3.2 Acidez total determinada por la Termodesorción Programada de Amoníaco.

<i>Catalizadores</i>	<i>Acidez</i> ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	<i>Acidez/Área</i> ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$ )
<i><math>Al_2O_3</math> SG</i>	254	0.99
<i>**Sn-II/<math>Al_2O_3</math></i>	262	1.11
<i>**Sn-I/<math>Al_2O_3</math></i>	314	1.37
<i>**Sn-III/<math>Al_2O_3</math></i>	355	1.63
<i>Sn-I-<math>Al_2O_3</math></i>	66	0.72
<i>Sn-II-<math>Al_2O_3</math></i>	122	1.08
<i>Sn-III-<math>Al_2O_3</math></i>	195	1.05

Según estos resultados se observa la influencia del método de preparación ya que en este caso refiriéndonos a los preparados por el método sol-gel se observa que el precursor de estaño tiene gran influencia ya que abate la acidez total de estos, afectando también sus propiedades texturales.

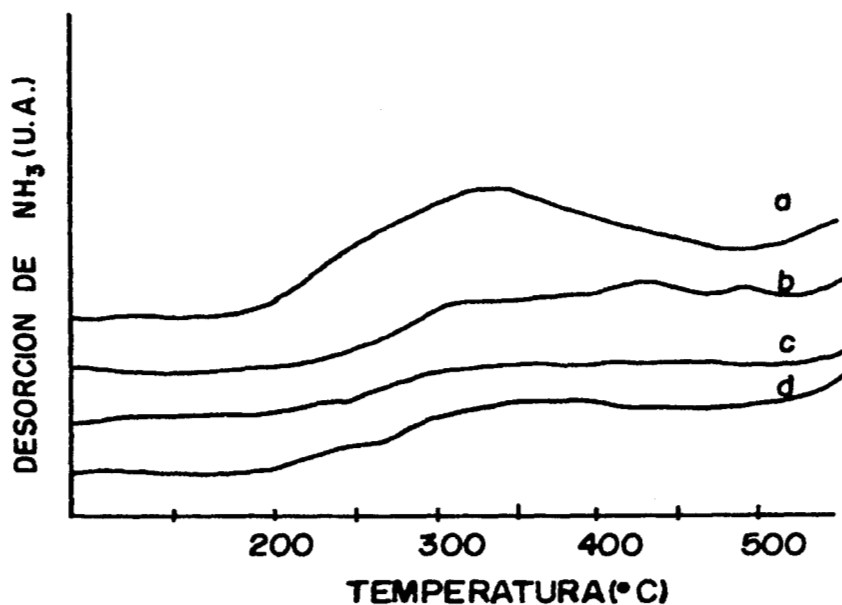


Figura 3.14 Termogramas de Amoníaco de los catalizadores sol-gel: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ , b)  $\text{Sn-II-Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{Sn-III-Al}_2\text{O}_3$  y d)  $\text{Sn-I-Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.5 Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno (TPR).

La Figura 3.15 muestra los termogramas de los catalizadores monometálicos de  $\text{SnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se observa que tanto el catalizador  $\text{Sn-I-Al}_2\text{O}_3$  (precursor de estaño: tetrabutilo de estaño) el cual su termograma de TPR se muestra en la Figura 3.15(a) y el del catalizador  $\text{Sn-III-Al}_2\text{O}_3$  en la Figura 3.15(c) cuyo precursor de estaño fue tetracloruro de estaño, son los que presentan una mayor. La Figura 3.15(b) muestra el termograma de TPR del catalizador  $\text{Sn-II-Al}_2\text{O}_3$ , el cual fue el que se reduce menos. En el termograma del catalizador  $\text{Sn-III-Al}_2\text{O}_3$  se observa la posible presencia de varias especies de óxidos de estaño ya que presenta varios pequeños picos en su termograma. También se observa en la Figura 3.15 que los catalizadores no llegan a reducirse totalmente, ya que quizás el estaño se reduzca a temperaturas más altas o requiera un tiempo más prolongado. La tabla 3.3 muestra los valores del consumo de hidrógeno para cada uno de estos sólidos.

Tabla 3.3 Consumo de hidrógeno de los catalizadores sol – gel.

Catalizadores	Consumo de Hidrógeno ( $\mu$ mol/g cat)
<i>Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	165
<i>Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	108
<i>Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	141

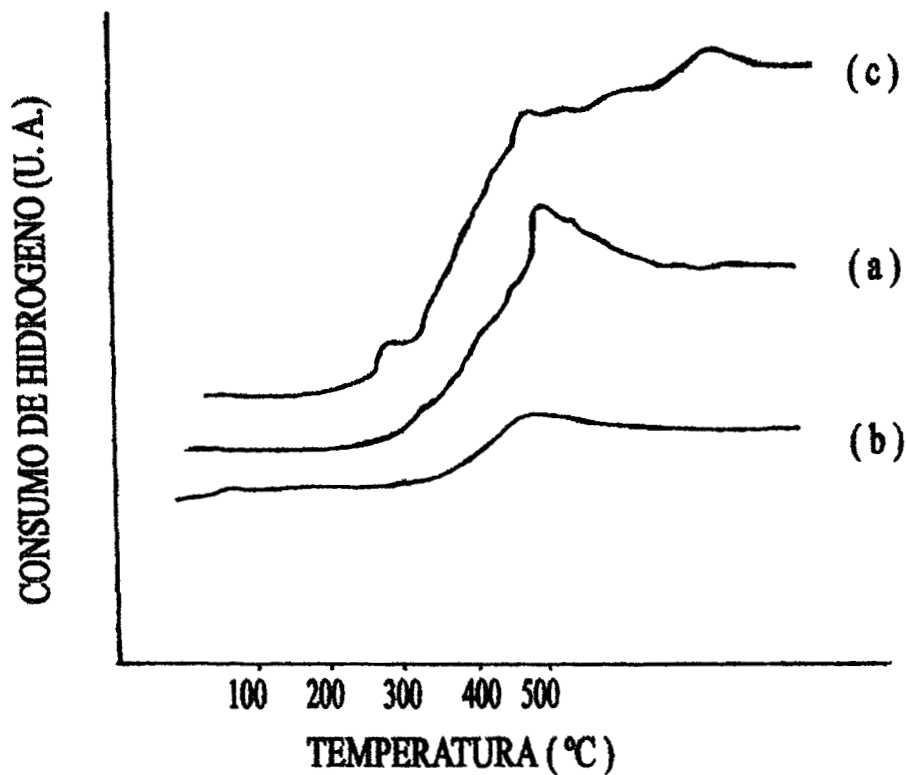


Figura 3.15 Temorreducción de los catalizadores monometálicos SnO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) Sn-I- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 b) Sn-II- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c) Sn-III- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.6 Análisis Térmicos.

El análisis termogravimétrico se efectuó en atmósfera de aire y nitrógeno, el resultado para la alúmina sol-gel se observa en la Figura 3.16, este fue el mismo en ambas atmósferas siendo indiferente la atmósfera empleada, ya que tuvieron las mismas pérdidas de peso. Teniendo una pérdida total de peso del 25% en ambas atmósferas. Se observan dos zonas de pérdida de peso, la primera a los 72°C, la cual corresponde a un 8% de pérdida de peso, lo que podría corresponder a la desorción de agua superficial, etanol ocluido y al alcóxido de aluminio que no reaccionó, y la segunda con una pérdida de peso del 17% se atribuye a la eliminación de residuos orgánicos, además de la deshidroxilación.

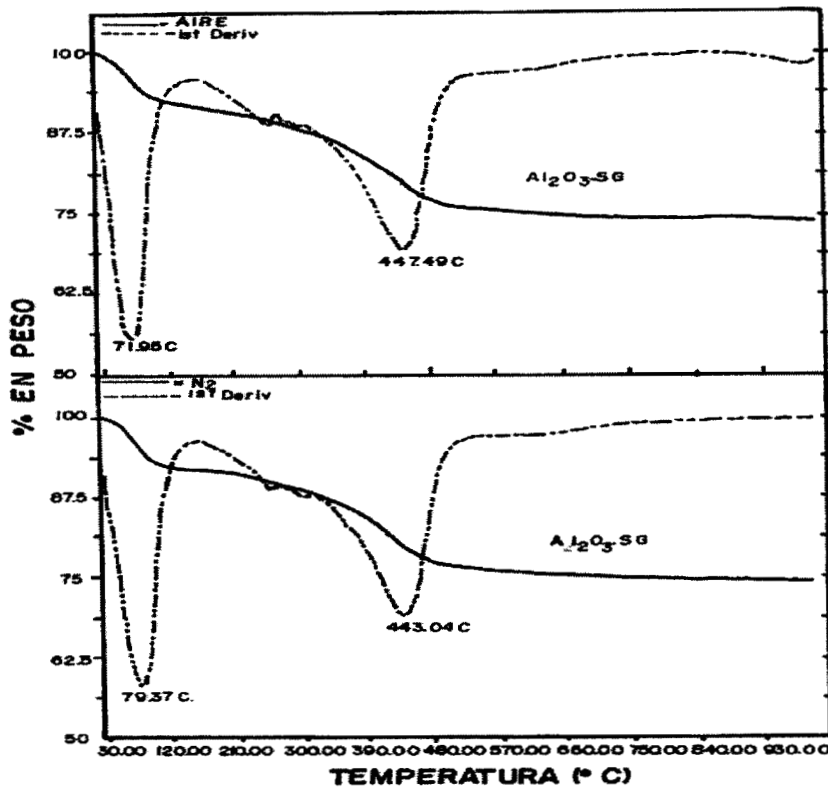


Figura 3.16 Análisis Termogravimétrico de la alúmina sol – gel en distintas atmósferas.

En la Figura 3.17 se muestran los termogramas ( TGA-DTA ) de los catalizadores de estaño impregnados. El análisis térmico del catalizador en el que se usó el precursor tetrabutilo de estaño, se presenta en la Figura 3.17 (a), donde se observa un pico endotérmico a 115°C, el cual se atribuye a la desorción de agua y etanol atrapados en el gel, la alta temperatura de desorción indica la formación de puentes de hidrógeno. A 280°C aparece un intenso pico endotérmico que se puede asignar a la deshidroxilación de la superficie y a la desorción del alcóxido residual <sup>14</sup>, la pérdida de peso para el primer pico fue de 11% y del 10% para el segundo.

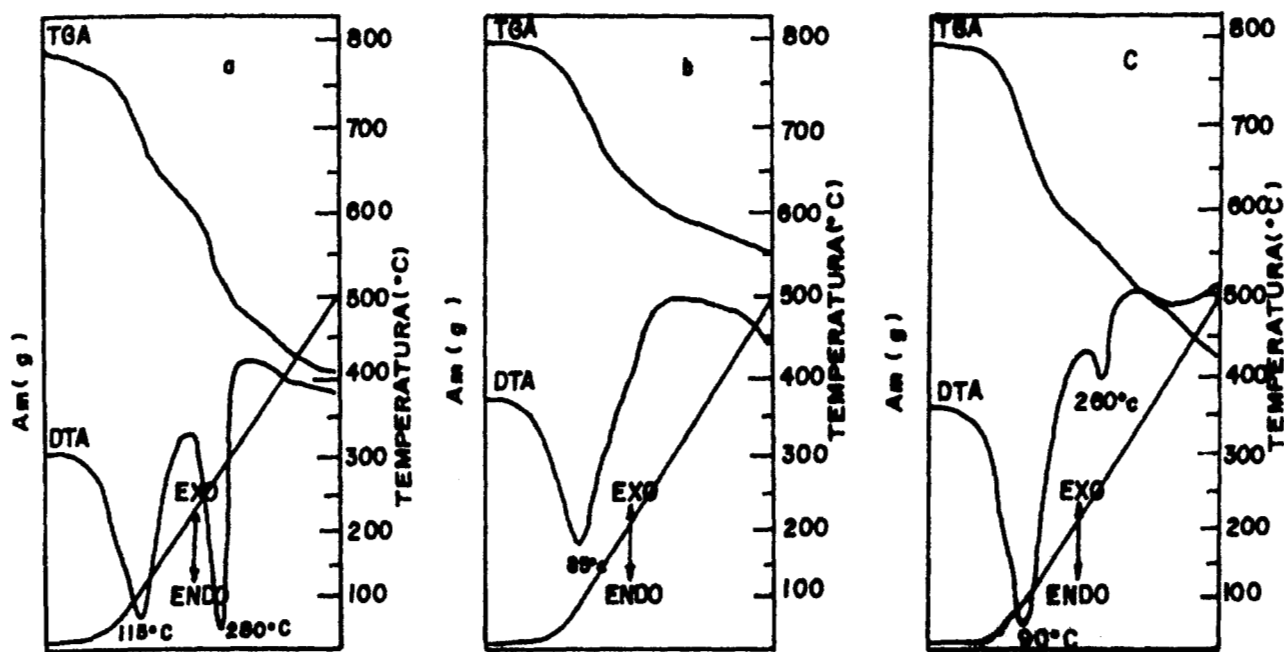


Figura 3.17 Análisis Térmicos TGA-DTA de los catalizadores de estaño impregnados:

a) \*\*Sn-I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) \*\*Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) \*\*Sn-III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cuando se usó el tetra-ter-amilóxido de estaño como precursor de estaño (Figura 3.17 (b)), presenta un solo pico endotérmico a 85°C, al igual que el anterior se asigna a la desorción del agua y etanol ocluido en el sólido, con una pérdida de peso del 17%.

El termograma de la Figura 3.17 (c) presenta un pico endotérmico a 90°C, el cual se debe a pérdida de agua y etanol. A 260°C, se tiene un pico endotérmico pequeño correspondiendo a la deshidroxilación de la superficie, y a la desorción del alcóxido residual, con una pérdida en peso de 11% y 6% respectivamente.

En la Figura 3.18 se presentan los termogramas de los catalizadores de estaño sol-gel; en la Figura 3.18(a) se observa un pico endotérmico a 145°C, debido a la pérdida de agua y etanol ocluidos en el sólido, con una pérdida de peso del 37%.

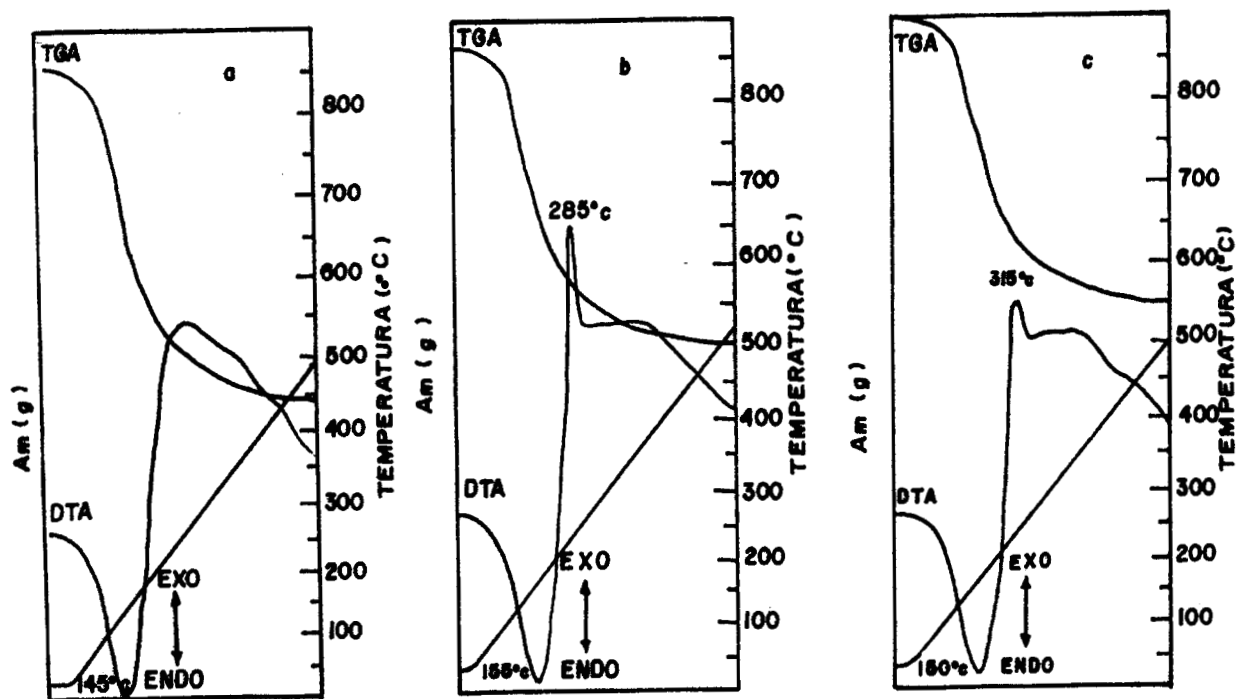


Figura 3.18 Análisis Térmicos TGA-DTA de los catalizadores de estaño sol - gel:

(a) Sn-I/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) Sn-II/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (c) Sn-III/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El termograma de la Figura 3.18 (b), del catalizador sol-gel en el que se usó como precursor de estaño el tetra-ter-amil-óxido de estaño se observa a 155°C un pico endotérmico debido a la pérdida de agua y etanol, a 285°C un pico exotérmico causado por la



carbonización de residuos orgánicos de diferente naturaleza que no reaccionó, teniendo una pérdida de peso de 29% y 9% respectivamente.

El análisis térmico del catalizador de estaño sol-gel empleando como precursor de estaño el tetracloruro de estaño, presenta un termograma similar al anterior. Este se observa en la Figura 3.18 (c), un pico endotérmico a 150°C y otro exotérmico a 315°C, este último tiene una temperatura mayor comparada con el catalizador Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que estos grupos podrían haber estado de manera más estable en la red del sólido, además en este caso no se empleó un alcóxido como precursor de estaño, y por lo tanto, se tiene solo grupos butoxi del tri-sec-butóxido de aluminio, las pérdidas de peso son de 30% y 10% respectivamente.

En los termogramas 3.18(a), 3.18(b) y 3.18(c) al igual que el de la Figura 3.17(a), el primer pico endotérmico aparece en un rango de 115 – 155°C es debido a la desorción de agua, dada la formación de puentes de hidrógeno, ésta se desorbe a una mayor temperatura que en los sólidos tradicionales (90°C).

### 3.1.7 Pruebas Catalíticas

#### a) Descomposición con 2-propanol.

La Tabla 3.4 muestra los resultados de actividad de la reacción de deshidratación de 2-propanol, a través de la cual se confirman las fuertes variaciones de acidez que se observan para los catalizadores monometálicos de estaño sol-gel.

La reacción principal en sólidos de baja acidez es la deshidratación del alcohol, y en los de alta acidez, la formación del producto deshidrogenado y del éter isopropílico. En los resultados de la descomposición del 2-propanol (Tabla 3.4), los precursores de estaño impregnados sobre la alúmina sol-gel, no muestran una gran variación con respecto a la alúmina pura, dado que aún conservan un porcentaje similar a los productos de reacción,

donde la selectividad a propeno y di-i-propiléter manifiestan la fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos, ya que la generación se atribuye a la cantidad de centros ácidos vecinos<sup>14</sup>.

Tabla 3.4 Descomposición de Isopropanol en catalizadores monometálicos de estaño impregnados y sol-gel.

Catalizador	Velocidad	Selectividad			Kd (10 <sup>-3</sup> ) min <sup>-1</sup>
	Específica (10 <sup>6</sup> mol/g s)	Propeno	Acetona	Di-i-propiléter	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	4.2	72	1.0	27	---
**Sn-I/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	83	0.2	17	9.9
**Sn-II/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	85	0.2	15	0.5
**Sn-III/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	83	0.3	17	6.3
Sn-I-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	55	45	---	11.7
Sn-II-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	91	9	---	0.2
Sn-III-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	95	5	---	2.6

Precursor de Estaño: I) Tetrabutilo de estaño, II) Tetra-ter-amilóxido de estaño,  
III) Tetracloruro de estaño.

En el caso de los catalizadores vía sol-gel las diferencias son notorias con respecto a los catalizadores impregnados y a la alúmina sol-gel pura. Los catalizadores sol-gel presentan una acidez total con una diferencia máxima de alrededor de cinco veces menor con respecto a los impregnados, por lo tanto la desaparición del éter di-i-propílico en los catalizadores sol-gel, indica una dilución de sitios ácidos más que una disminución en la fuerza ácida.

Dada la enorme diferencia en velocidades de reacción (25 veces para el catalizador obtenido con el precursor de tetrabutilo de estaño) que sólo muestra una diferencia de acidez total de cinco, muestra que se esta en la formación de sitios ácidos, o bien muy dispersos o de una naturaleza diferente.

Aunque en las medidas “indirectas” (pruebas catalíticas) de acidez y basicidad no puedan ser relacionadas con medidas “directas” (pruebas fisicoquímicas) del número de sitios<sup>12</sup>, en este caso los resultados concuerdan en cierta medida con la acidez total obtenida mediante la quimisorción del amoníaco. En donde los catalizadores impregnados presentan una acidez mayor que los sintetizados por sol-gel.

Las diferencias en actividad y selectividad es una prueba evidente de la naturaleza de sitios ácidos que se generan por la interacción del estaño con el soporte, la cual se logra por el método de preparación.

De gran interés resultó el catalizador sol-gel en el que se emplea como precursor de estaño el tetrabutilo de estaño, ya que tiene una propiedad deshidratante muy similar a la deshidrogenante, lo que induce a aseverar la existencia de sitios básicos (que se atribuyen a óxidos de estaño insertos en la red del soporte), en mayor proporción con los otros precursores empleados, y en consecuencia la disminución de sitios ácidos. La alta selectividad a acetona (44%) sugiere la formación sitios básicos<sup>15-17</sup>. Esto concuerda con lo reportado por Gervasini y col.<sup>12</sup>, que concluyen que la deshidrogenación no es función de la fuerza de sitios ácidos sino del número de sitios.

Las constantes de desactivación ( $k_d$ ) de los catalizadores sol-gel e impregnados son bajas a excepción del catalizador en el que se emplea tetrabutilo de estaño que es grande, con respecto a los demás catalizadores. Esto es debido a que el agua y la acetona producidas se quimisorben en el catalizador sol-gel<sup>17</sup>, este en particular tiene a la acetona como uno de sus productos principales, a diferencia del catalizador por impregnación, su alta desactivación podría ser debida a residuos carbonaceos y al agua.

#### b) Descomposición de n-Butanol.

La deshidratación de n-butanol confirma la existencia de la naturaleza de los sitios activos, ya que se obtuvo como resultado (Tabla 3.5) en la reacción únicamente la conversión

a n-buteno, coincidiendo esto con los resultados de FTIR de adsorción de piridina, los cuales muestran la existencia de los sitios ácidos de Lewis. Además se tiene la diferencia en velocidad de reacción, en donde los catalizadores sol-gel presentan una actividad catalítica más baja.

El objetivo final de estos catalizadores es emplearlos como soportes para el platino, y ese trabajo se ha desarrollado también, dada la singularidad presentada por el catalizador sol-gel obtenido con tetrabutilo de estaño, se han realizado pruebas catalíticas por Gómez y col.<sup>18-19</sup>, y también caracterizaciones de la fase metálica de los catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 3.5 Descomposición de n-Butanol

<i>Catalizador</i>	<i>Velocidad de Transformación de n-Buteno (10<sup>8</sup> mol/ g s)</i>	<i>Kd (10<sup>-3</sup>) min<sup>-1</sup></i>
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	<i>0.7</i>	<i>3.2</i>
<i>**Sn-I/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>2.8</i>	<i>3.8</i>
<i>**Sn-II/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>3.1</i>	<i>1.2</i>
<i>**Sn-III/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>2.0</i>	<i>2.6</i>
<i>Sn-I-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>0.10</i>	<i>10.6</i>
<i>Sn-II-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>0.17</i>	<i>3.2</i>
<i>Sn-III-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>0.13</i>	<i>---</i>

### 3.2 BIBLIOGRAFIA.

1. H. Knözinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, 1978, 31.
2. T. López, M. Asomoza, R. Gómez, *Materials Letters*, 19, 1994, 199-206.
3. T. López, R. Gómez, J. Mendez-Vivar and A. Campero, *Latin American Research*, 20, 1990, 167-172.
4. T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. García-Figueroa and R. Gómez, *J. Catal.*, 138, 1992, 463.
5. M. Asomoza, T. López, A. Zamalloa and R. Gómez, *New J. Chem.*, 16, 1992, 959.
6. R.S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli and C.V. Santilli, *J. Noncryst. Solids*, 76, 1990, 121.
7. S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity, *Acad. Press.*, 49, 1967.
8. Boer, J.H., "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworth, London, 1968, pag.68.
9. J.L. Figueredo, F. Ramoa Ribeiro, *Catálise Heterogenea*, 89, 1989.
10. E.P. Parry, *J. Catal.*, 2, 1963, 371.
11. P. Berteau, M. A. Kellens and B. Delmon, *Faraday Trans.*, 84, 1991, 1425.
12. A. Gervasini and Aline Auroux, *J. Catal.*, 131, 1991, 190-198.
13. P. Anderson, "Characterization and Testing of Catalysts", *Acad. Press*, 1982, 223-228.
14. P. Berteau and B. Delmond and J:L: Dallons and A. Van Gysel, *Applied Catal.*, 70, 1991, 307-323.
15. M. Ai., T.Ikawa:*J. Catal.*, 40, 1975, 327.
16. M. Ai.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 1979, 2579.
17. Z. G. Szabó, B. Jover, R. Ohmacht:*J. Catal.*, 39, 1975, 225.
18. R. Gómez, V. Bertin, M.A. Ramírez, T. Zamudio, P.Bosch, I. Schifter and T. López, *J. Non Crystt. Solids*, 147, 148, 1992, 748-752.
19. R. Gómez, V. Bertin, P. Bosch, T. López, P Del Angel and I. Schifter. *Catalysis Letters*, 21, 1993, 309-320.

## C A P I T U L O 4

CATALIZADORES BIMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO-ALUMINA  
(PRECURSOR DE PLATINO: ACIDO CLOROPLATINICO).

## 4.1 Resultados y Discusión

## 4.1.1 Análisis Textural

Los resultados de la Tabla 4.1, muestran que la incorporación del estaño durante la gelación del alcóxido de aluminio modifica levemente el diámetro del tamaño de poro. Las áreas BET son casi constantes para la alúmina y los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn. El uso de ácido cloroplátinico para la impregnación de los catalizadores de  $\text{SnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  para la obtención del catalizador bimetalico provoca el aumento del área específica de los catalizadores monometalicos, como se observa. El catalizador Pt-Sn-I/A resulta tener  $265\text{m}^2/\text{g}$  de área específica, valor que fue similar al reportado por Gómez y col.<sup>1</sup>, en el estudio de caracterización donde utilizan los mismos precursores de platino y estaño que se emplean en el presente estudio, pero no varían el precursor de estaño como se hizo en este trabajo.

Tabla 4.1 Propiedades Texturales de los catalizadores de Platino-Estaño-Alúmina usando ácido cloroplátinico como precursor de platino.

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET</i> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<i>Volumen Total de</i> <i>Poros</i> ( $\text{cc}/\text{g}$ )	<i>Díametro</i> <i>Promedio de poro</i> ( $\text{Å}$ )
<i>Pt-Sn-I/A</i>	265	0.40	61
<i>Pt-Sn-II/A</i>	271	0.39	58
<i>Pt-Sn-III/A</i>	273	0.41	60
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	256	0.70	108

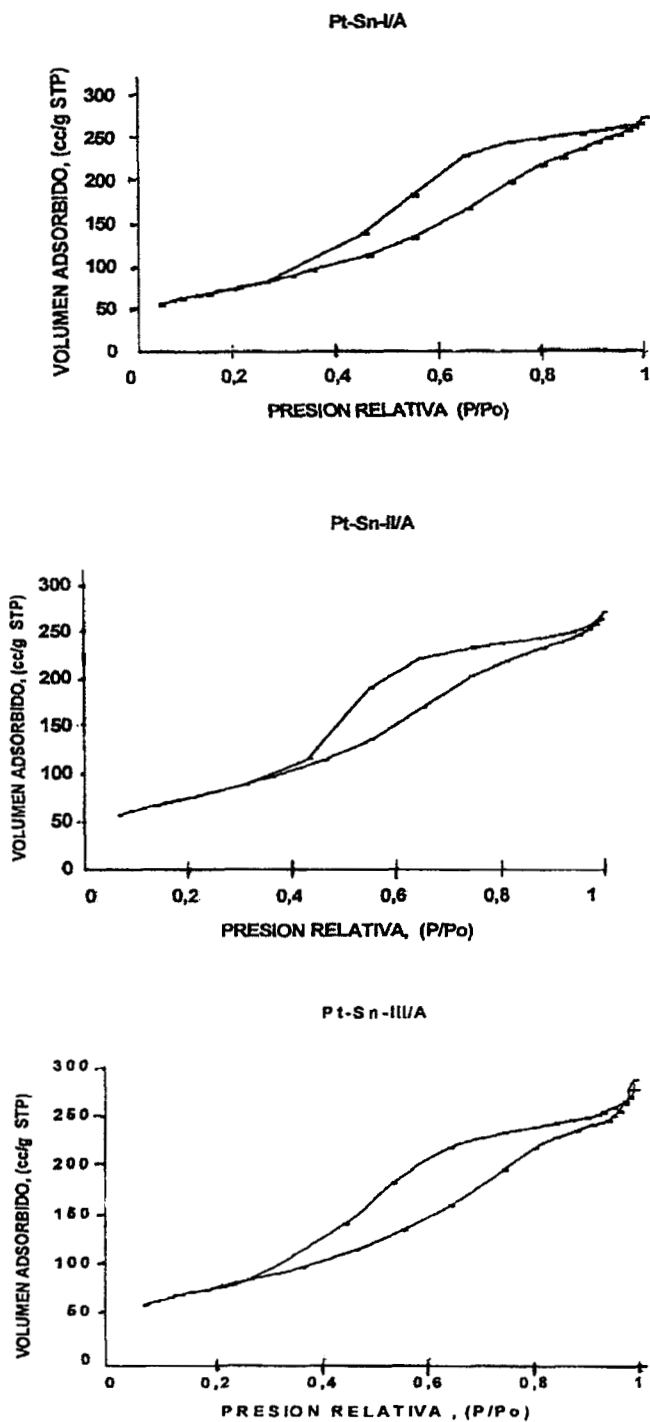


Figura 4.1 Isothermas de adsorción-desorción del sistema Pt-Sn/A.

La Figura 4.1 presenta las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño-alúmina, las que corresponden a isothermas del tipo II, según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller. En estudios de adsorción de nitrógeno que reportan otros autores para catalizadores de Pt-Sn sintetizados por el método sol-gel, donde emplean los mismos precursores tanto de platino como de estaño, determinan también que las isothermas de adsorción son del tipo II para estos sólidos<sup>8</sup>.

Las isothermas del tipo II se distinguen ya que el lazo de histéresis muestra que sus poros son lisos y cilíndricos, dada la suavidad del lazo de desorción indica la uniformidad en los poros<sup>2</sup>. Lo que se confirma a través de su distribución del tamaño de poro de estos, ver Figura 4.2. Donde se observa que esta cae dentro de la zona de mesoporosidad, con la presencia de una distribución monodal.

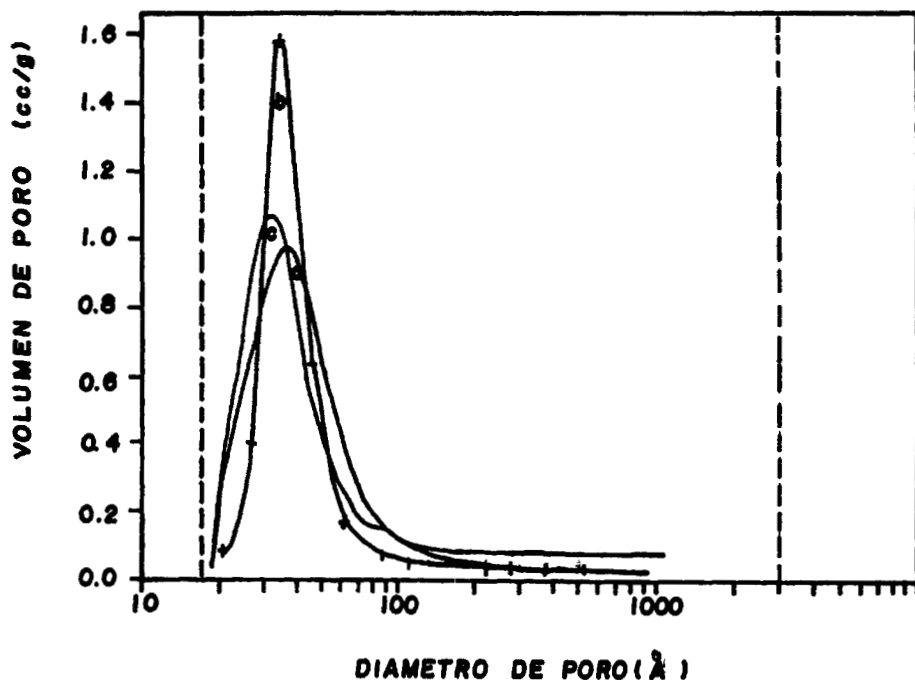


Figura 4.2 Distribución de tamaño de poro del sistema Pt-Sn/A, (a) Pt-Sn-I/A,  
(b) Pt-Sn-II/A, (c) Pt-Sn-III/A.



El catalizador donde se empleó como precursor de estaño el tetra-ter-amil-óxido de estaño muestra también una distribución de tamaño de poro monodal, pero siendo esta más homogénea que con los otros precursores de estaño. No sucede así cuando se utilizó el tetrabutilo de estaño (Pt-Sn-I/A), se observó una distribución de tamaño de poro más amplia pero sin salir de la zona de mesoporosidad. En referencia al catalizador Pt-Sn-III/A (precursor de estaño: tetra-ter-amil-óxido de estaño) presentó una distribución bimodal ya que existe un pequeño hombro a valores más altos de poro, pero esto no se confirmó en su isoterma de adsorción-desorción. Cabe mencionar que la distribución de tamaño de poro que se logró para estos sólidos resultó ser muy homogénea, lo cual no es común.

#### 4.1.2 Acidez por FTIR mediante la adsorción de piridina.

Mediante la adsorción de piridina sobre el sólido se puede determinar el tipo de acidez presente, ya sea Brönsted y Lewis a través de la formación del ión piridinio ( $\text{PyH}^+$ ) y observarse por espectroscopía infrarroja<sup>3</sup>.

En la Figura 4.3(a), se muestra el espectro de infrarrojo de Pt-Sn-I/A, en la región de 1700 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . La primera banda, a 1640  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna a sitios ácidos Bronsted<sup>4</sup>, esta banda tiende a desaparecer a altas temperaturas. Bandas características de acidez Lewis<sup>5</sup>, se observan a 1596, 1448 y 1422  $\text{cm}^{-1}$ ; la banda a 1448  $\text{cm}^{-1}$  representa una vibración de alargamiento del enlace  $\text{N}^+\text{-H}$  y la intensidad relativa correspondiente fue de 3.2 (Figura 4.4), la cual disminuye con el aumento de la temperatura, el enlace hidrógeno-piridinio se debilita con el tratamiento térmico y se desvanece la acidez Lewis a temperaturas más altas que 300°C, las otras dos bandas desaparecen a temperaturas más bajas.

Los espectros para los catalizadores Pt-Sn-III/A se muestran en la Figura 4.3(b), en la que se observa la banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  la cual se asigna a acidez Bronsted. Este catalizador se preparó con tetracloruro de estaño como precursor del estaño en el soporte, tres bandas típicas de sitios ácidos Lewis, se observan a 1592, 1488 y 1445  $\text{cm}^{-1}$ ; la más intensa es la de 1445  $\text{cm}^{-1}$  cuya intensidad relativa fue de 7 (ver Figura 4.4). La banda a 1592  $\text{cm}^{-1}$  es también más

intensa que la del catalizador previamente discutido, probablemente el cloro, el cual se incorpora en el soporte a través del  $\text{SnCl}_4$ , tiene un efecto sobre la acidez.

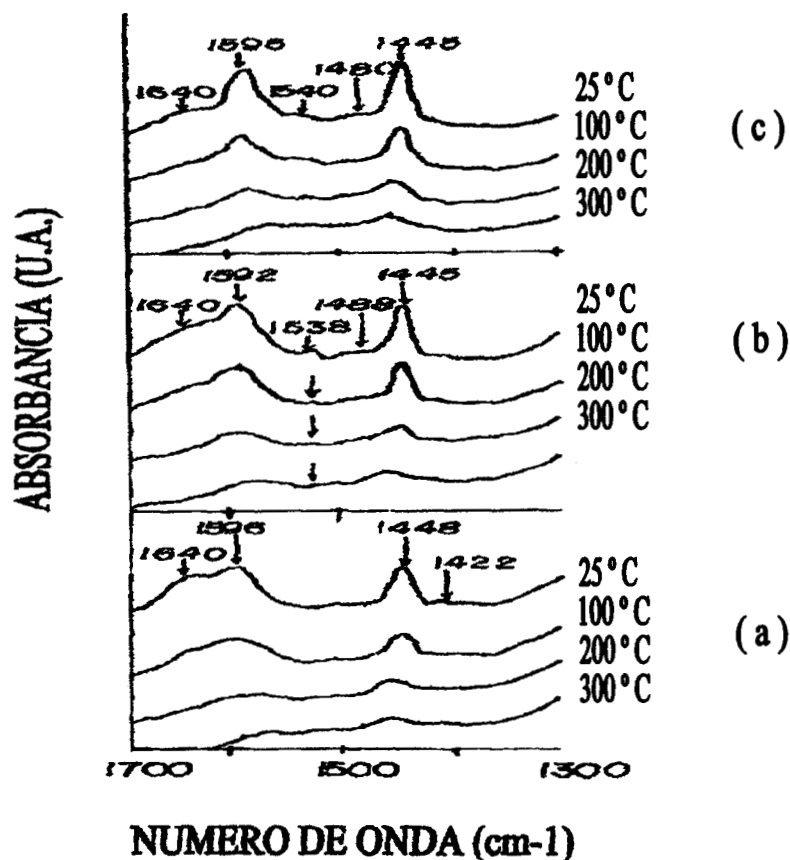


Figura 4.3 Espectros de FTIR con adsorción de piridina para: a) Pt-Sn-I/A, b) Pt-Sn-III/A y c) Pt-Sn-II/A.

A  $1538 \text{ cm}^{-1}$  se observa un pequeño hombro debido a la presencia de sitios ácidos Brönsted, estos sitios permanecen estables durante el tratamiento térmico.

Los catalizadores Pt-Sn-II/A Figura 4.3(c), se preparan usando como precursor un alcóxido de estaño (tetra-ter-amil-óxido de estaño), sus espectros presentan las mismas bandas que el Pt-Sn-I/A en el que se usó tetrabutilo de estaño como precursor de estaño con excepción

de la banda que aparece a  $1538\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, su intensidad relativa fue tres veces más baja. De aquí, que este catalizador tuviese sitios ácidos Lewis débiles.

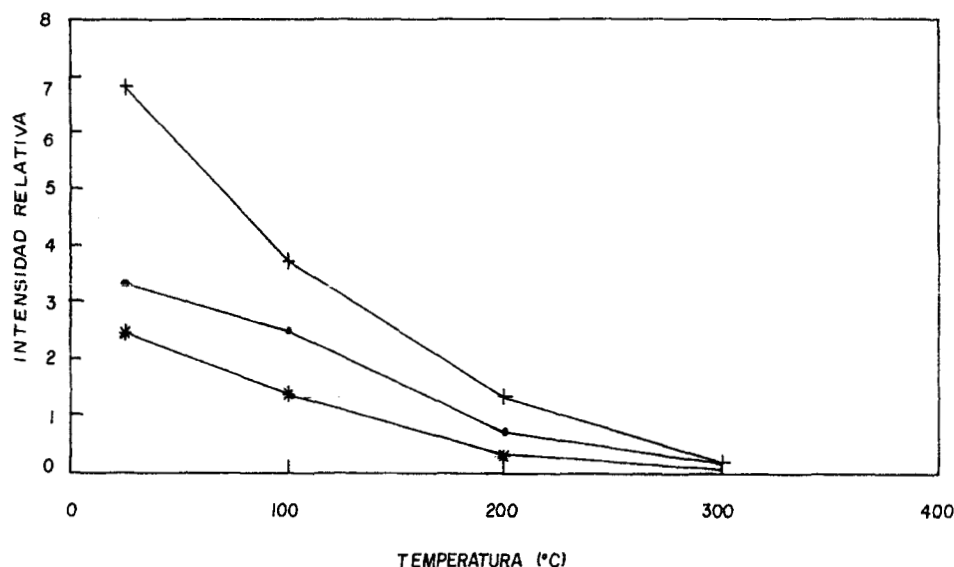


Figura 4.4 Intensidad relativa de la vibración a  $1463\text{-}1422\text{ cm}^{-1}$  de los catalizadores de Pt-Sn:

—+— Pt-Sn-I/A , —•— Pt-Sn-III/A y —\*— Pt-Sn-II/A.

#### 4.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).

La acidez total calculada de la termodesorción programada de amoníaco da valores de 235, 261 y 83  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  para los catalizadores de Pt-Sn-I/A, Pt-Sn-III/A, Pt-Sn-II/A respectivamente, estos se muestran en la Tabla 4.2. La acidez del soporte alúmina y la acidez debida a la impregnación con ácido hexacloroplátnico.

La fuerte modificación de la acidez de la alúmina sol-gel se observa en estos resultados, ya que se obtiene catalizadores de acidez baja. Posiblemente debida a la rápida hidrogenólisis del tetra-ter-amilóxido de estaño en la red de la alúmina la cual fue de importancia en el catalizador Pt-Sn-II/A que en las preparaciones con tetrabutilo de estaño y

tetracloruro de estaño. La Figura 4.5 presenta el termograma de desorción de amoníaco en el cual se observa una mayor población de sitios ácidos débiles en el catalizador Pt-Sn-I/A (precursor de estaño; tetrabutilo de estaño). En cuanto a los catalizadores Pt-Sn-II/A y Pt-Sn-III/A presentan, una distribución mayor de sitios ácidos fuertes ya que en su termograma el perfil aparece a temperaturas más altas.

Tabla 4.2 Acidez total de los catalizadores de Pt-Sn/A

<i>Catalizador</i>	<i>Acidez Total</i> ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{gcat}$ )	<i>Acidez/Área</i> ( $\mu\text{mol NH}_3 / \text{m}^2$ )
<i>Pt-Sn-I/A</i>	235	0.88
<i>Pt-Sn-II/A</i>	83	0.30
<i>Pt-Sn-III/A</i>	261	0.95
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	254	0.99

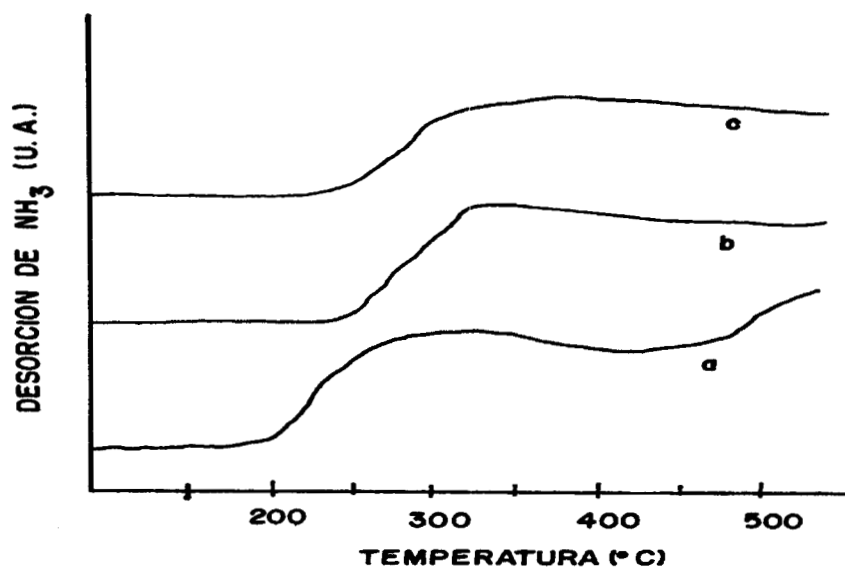


Figura 4.5 Termogramas de desorción de amoníaco para: a) Pt-Sn-I/A, b) Pt-Sn-II/A y c) Pt-Sn-III/A.

En estudios de TPD-NH<sub>3</sub> realizados en sólidos donde se empleó el tetrabutilo de estaño como precursor de estaño y el ácido cloroplatínico como precursor de platino, se reportó que la modificación en los termogramas se atribuye al efecto que provoca su impregnación con el precursor de platino<sup>8</sup>. Cosa que en este estudio no se puede asignar al ácido cloroplatínico sino al método de preparación dado los resultados obtenidos.

#### 4.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR).

En la Figura 4.6, se muestran los termogramas de la reducción con hidrógeno en donde se puede apreciar que el catalizador preparado con tetrabutilo de estaño (Pt-Sn-I/A) promueve la reducción del platino. Cuando se utiliza SnCl<sub>4</sub> o tetra-ter-amilóxido en la preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn ocurre una fuerte interacción entre el catalizador estaño-alúmina y esta dificulta la reducibilidad del metal noble<sup>6</sup>. Tal fenómeno no está presente cuando se usa el tetrabutilo de estaño en la preparación por sol-gel de los catalizadores de Pt-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Tabla 4.3 muestra el consumo de hidrógeno para estos sólidos, teniendo el mayor consumo de hidrógeno el catalizador Pt-Sn-I/A y el menor consumo de hidrógeno el catalizador Pt-Sn-II/A.

Tabla 4.3 Consumo de hidrógeno para los catalizadores bimetálicos.

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de hidrógeno</i> ( $\mu\text{mol H}_2/\text{gcat}$ )
<i>Pt-Sn-I/A</i>	272
<i>Pt-Sn-II/A</i>	69
<i>Pt-Sn-III/A</i>	90

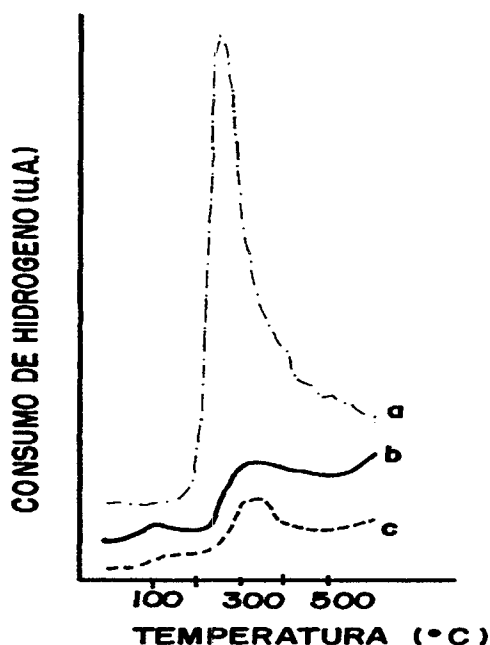


Figura 4.6 Termogramas de reducción de los catalizadores: a) Pt-Sn-I/A, b) Pt-Sn-III/A y c) Pt-Sn-II/A.

#### 4.1.5 Análisis Térmicos.

Las curvas del análisis térmico diferencial (DTA) de los catalizadores estudiados en atmósfera de nitrógeno se muestran en la Figura 4.7.

En el termograma correspondiente al catalizador de Pt-Sn-I/A, se observa un pico endotérmico a 95° C se debe a la desorción del agua y al solvente ocluido en el gel. A 390°C el sólido se deshidroxila parcialmente y un pico endotérmico pequeño se observa; para temperaturas más altas no se detectan cambios.

En estudios de T. López y col.<sup>7</sup>, donde usan tetrabutilo de estaño como precursor de estaño, en atmósfera de aire, establecen cambios en el estado de oxidación del estaño y una posible estabilización de los aluminatos de Sn en atmósferas reductoras.

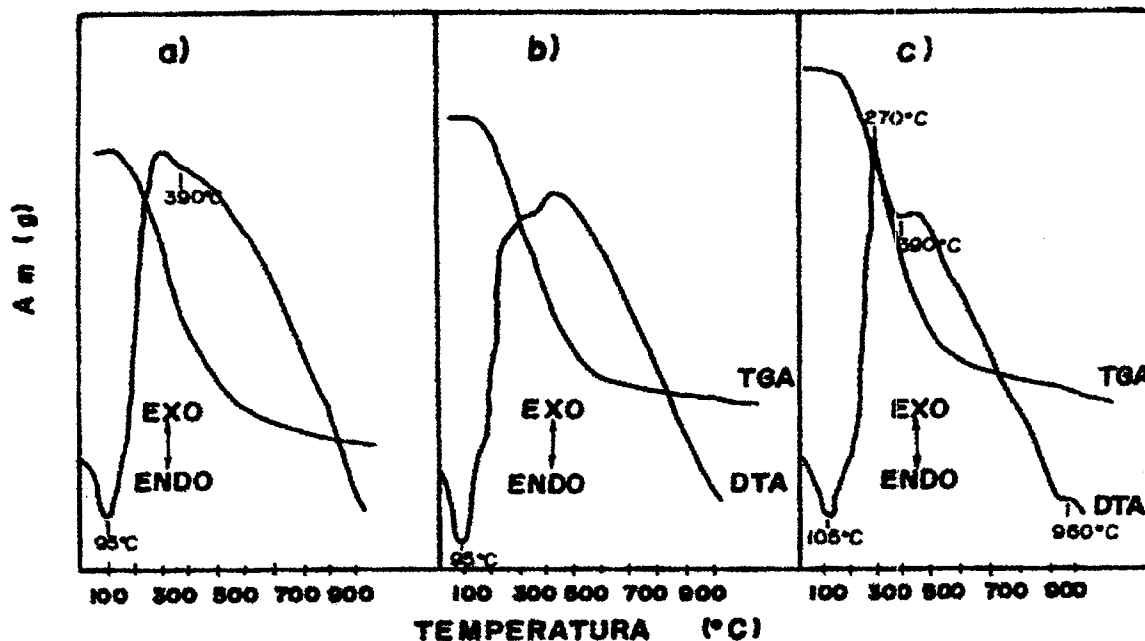


Figura 4.7 Análisis Térmicos TGA y DTA de los catalizadores: a) Pt-Sn-I/A, b) Pt-Sn-III/A y c) Pt-Sn-II/A.

El comportamiento térmico de los catalizadores Pt-Sn-III/A fue muy similar al anterior, esto se muestra en la Figura 4.7(b), donde se observa un pico endotérmico a 95°C. Sin embargo en los termogramas de los catalizadores de Pt-Sn-II/A se observa de la Figura 4.7 (c), que este pico cambia hacia temperaturas altas, 105°C; el agua ocluida en el gel forma, además, puentes de hidrógeno. En estos catalizadores un pico exotérmico a 270°C se determina y se atribuye a la carbonización de un grupo orgánico. Note que los catalizadores de Pt-Sn-II/A se preparan usando como fuente de estaño un alcóxido, como lo es el tetra-ter-amilóxido de estaño. De aquí, que muchos grupos orgánicos permanecen en el gel cuando se concluye la reacción de gelación. Para este se determinan dos picos pequeños endotérmicos a 390 y 960°C, estos son debidos a una deshidroxilación parcial del catalizador.

La Figura 4.8 muestra los perfiles del análisis termogravimétrico del catalizador Pt-Sn-I/A obtenidos en atmósfera de nitrógeno y en aire. La línea punteada que aparece en los termogramas se refiere a la primera derivada y muestra la velocidad de pérdida de peso.

Si la muestra se analiza en atmósfera inerte, la pérdida de peso es 7.14% a 92.73°C y se le atribuye a agua residual y a la desorción de etanol. Una segunda pérdida de peso a 224.84°C se establece a la desorción de residuos de alcóxido y a una deshidroxilación parcial de la muestra. La pérdida de peso de 1.5% a 390°C es debido a la pérdida de grupos OH de el sólido.

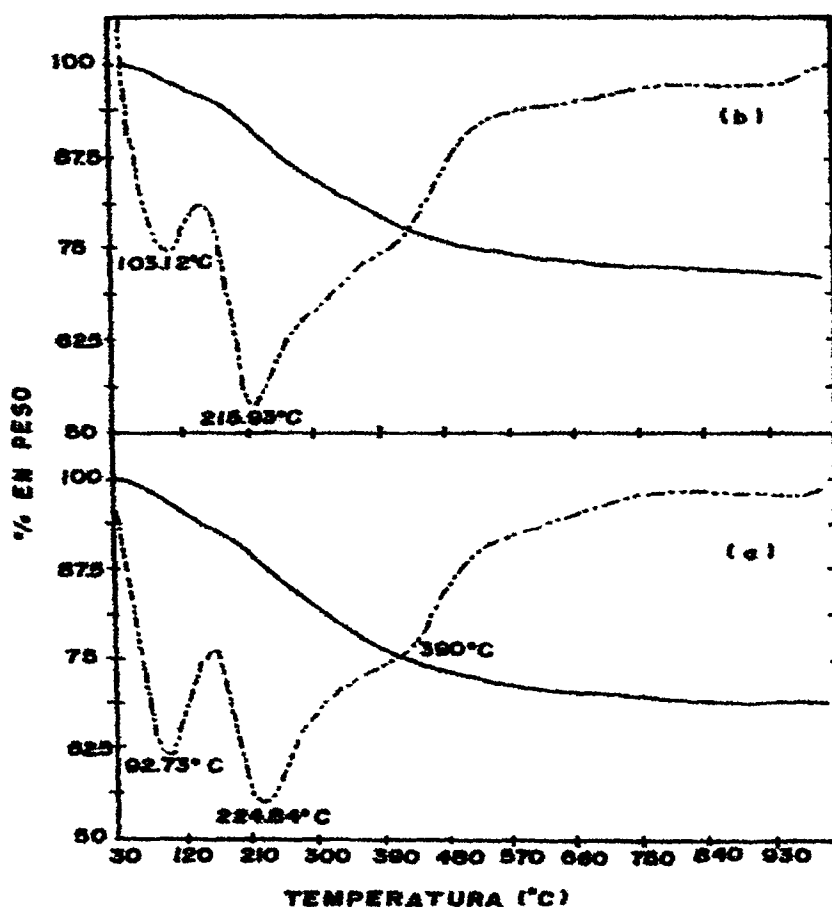


Figura 4.8 Análisis Termo-gravimétrico del catalizador Pt-Sn-I/A en atmósfera de:  
a) nitrógeno y b) aire.



El catalizador permanece estable arriba de 1000°C. Si la muestra se analiza en aire, su comportamiento que presento fue similar ver Figura 4.8 (b), la primera pérdida de peso (4.38% en peso) es a 103.12°C y la segunda (23.61% en peso) a 215.93°C. Por lo tanto, si el catalizador se trata térmicamente en aire retiene una cantidad más alta de hidróxilos.

Si el catalizador se prepara con tetracloruro de estaño, los termogramas de la Figura 4.10 presentan una nueva pérdida de peso a muy alta temperatura, mientras que esto no se observa en los de Pt-Sn-I/A, Figura 4.8. En esta muestra (Pt-Sn-III/A), el primer pico (10.45% en peso) aparece a 88.28°C y se atribuye al agua y a la desorción del solvente. El segundo pico, a 214.45°C se debe a una pérdida de peso del 19.84%. El tercer pico (1.21% en peso) a 385.01°C y otra sorprendente pérdida (3.02% en peso) a 886.87°C que se atribuye a la deshidroxilación parcial del sólido, es decir, el catalizador no pierde todos los hidróxilos a la misma temperatura. En la Figura 4.10 se muestran los termogramas de los catalizadores de Pt-Sn-III/A, las tres primeras pérdidas de peso se determinan a temperaturas más bajas que en los de Pt-Sn-I/A, Figura 4.8. Probablemente el cloro, incorporado durante la reacción de gelación cuando se emplea como precursor de estaño el tetracloruro de estaño, tiene el efecto de facilitar la pérdida de grupos hidróxilos. Cuando los experimentos se realizan en atmósfera de aire, los picos aparecen a temperaturas más bajas: 73.43°C con una pérdida de peso de 6.43%, 215.93°C con una pérdida de peso de 23.12%, 384°C con una pérdida de peso de 1.67% y 913°C con una pérdida de peso de 3.15%, pero el comportamiento térmico de los catalizadores de Pt-Sn-III/A fue muy similar en ambas atmósferas.

El catalizador de Pt-Sn-II/A (precursor de estaño: tetra-ter-amil-óxido de estaño) tiene un comportamiento térmico totalmente diferente, como se muestra en la Figura 4.9. El primer cambio de peso se observa en el termograma cuando se emplea atmósfera de nitrógeno, Figura 4.9 (a), a 34.84°C se observa una pérdida de peso de 0.81%, la cual puede deberse al alcóxido de estaño que no reaccionó. A 92.73°C se tuvo una pérdida en peso de 7.55%, la cual se atribuye a pérdida de agua y desorción del solvente.

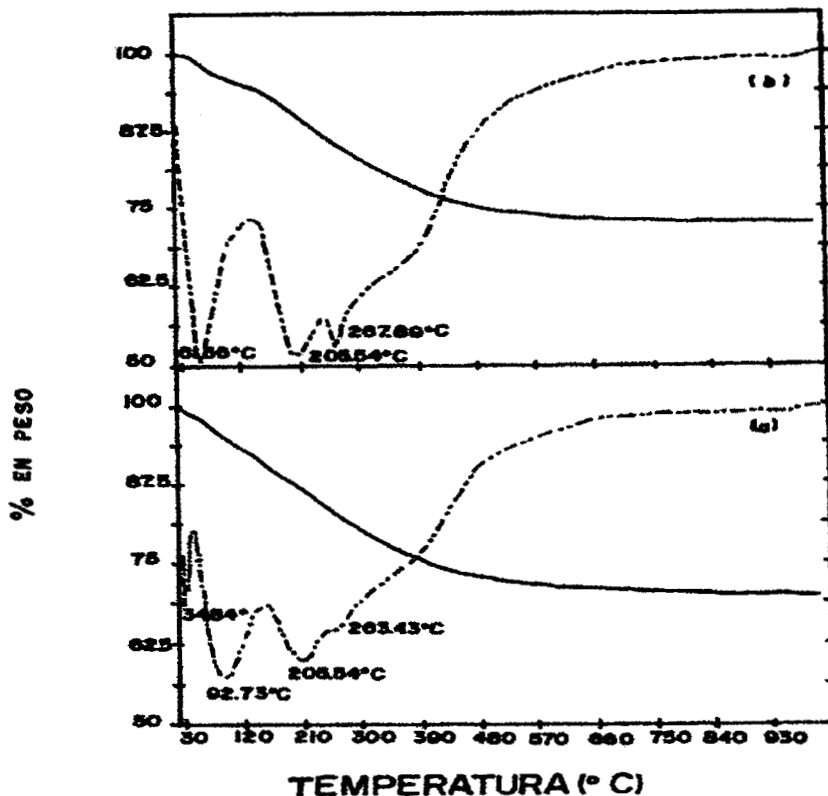


Figura 4.9 Análisis Termo-gravimétrico del catalizador Pt-Sn-II/A en diferentes atmósferas  
a) nitrógeno y b) aire.

A 205.54°C aparece en la curva de la primera derivada con una pérdida de peso correspondiente a 7.17%, la cual se asigna a la desorción de alcóxido de aluminio que no reaccionó. A 263°C se observa una pérdida de peso de 14.1% debida a la deshidroxilación de los sólidos, a temperaturas mayores permanece sin cambios. En atmósfera de aire (Figura 4.9 b) no se determinan cambios significativos. Se observan más pérdidas de peso para temperaturas arriba de 250°C, ya que los sólidos existentes se reestructuran, el sólido inicial, es además, una suspensión coloidal secada a 70°C. Este comportamiento del gel secó como un coloide en el rango de temperatura de 70-250°C, se muestra por los experimentos de DTA y TGA. Teniendo solamente después un catalizador estable y químicamente homogéneo.

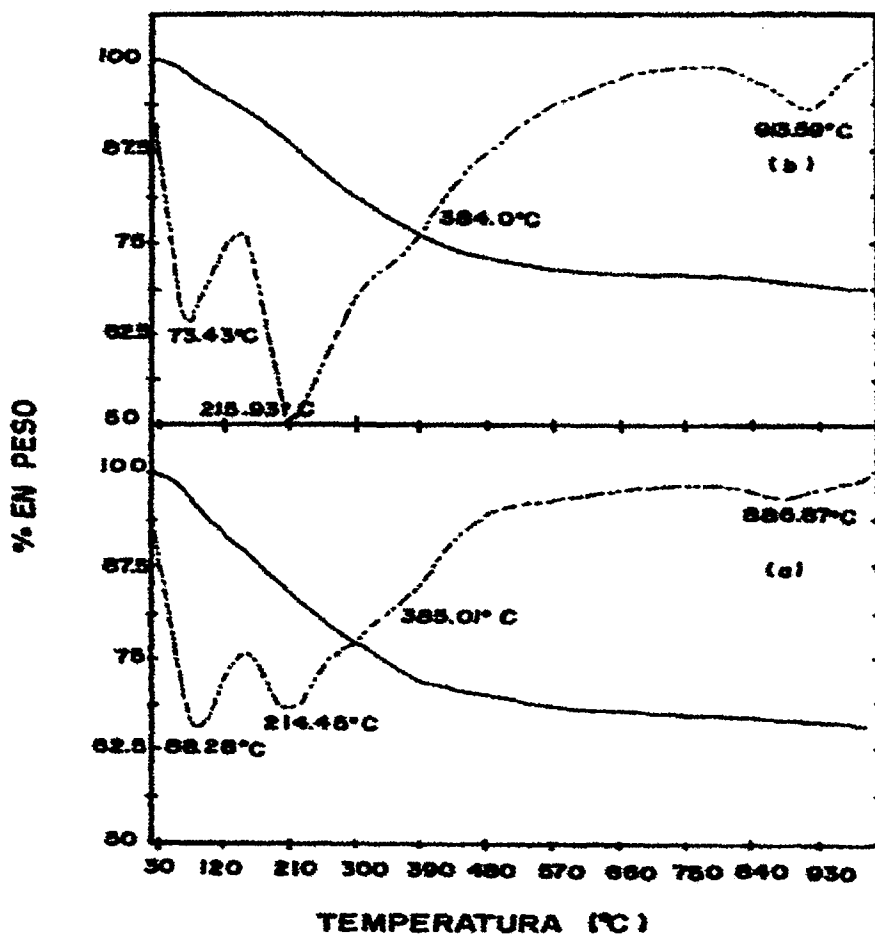


Figura 4.10 Análisis termo-gravimétrico del catalizador Pt-Sn-III/A en diferentes atmósferas a) nitrógeno y b) aire.

#### 4. 1.6 Microscopía Electrónica.

Las medidas del tamaño y distribución de partículas pequeñas, se llevaron a cabo en microfotografías electrónicas, tomando en cuenta la calibración del microscopio y la amplificación de las fotos. Las Figuras 4.12 y 4.13 muestran las microfotografías del catalizador Pt-Sn-I/A, con una amplificación de 400,000 X, de donde se observa un sólido disperso. Se realizó el conteo del número total de partículas, teniendo diámetros en intervalos particulares, los cuales se registraron. Se contaron 1500 partículas por cada muestra para representar su distribución a través de un histograma.

La distribución del tamaño de partícula metálica para el catalizador Pt-Sn-I/A, se muestra en la Figura 4.11. Esta presenta un porcentaje del 90% aproximadamente de partículas de 20Å, no habiendo partículas mayores de 140Å. Se observa una distribución homogénea de partículas en las microfotografías.

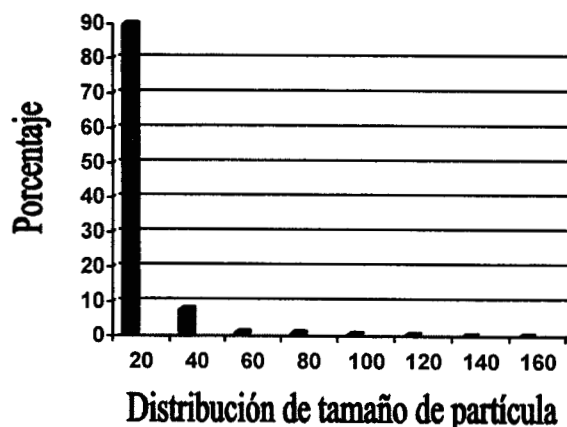


Figura 4.11 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-I/A

Las microfotografías del catalizador Pt-Sn-III/A se muestran en las Figuras 4.14 y 4.15, en este se uso como precursor de estaño, al tetracloruro de estaño, de donde se observa la existencia de pequeños conglomerados.



Figura 4.12 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/A, con amplificación de 400,000X.



Figura 4.13 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/A, con amplificación de 400,000X.

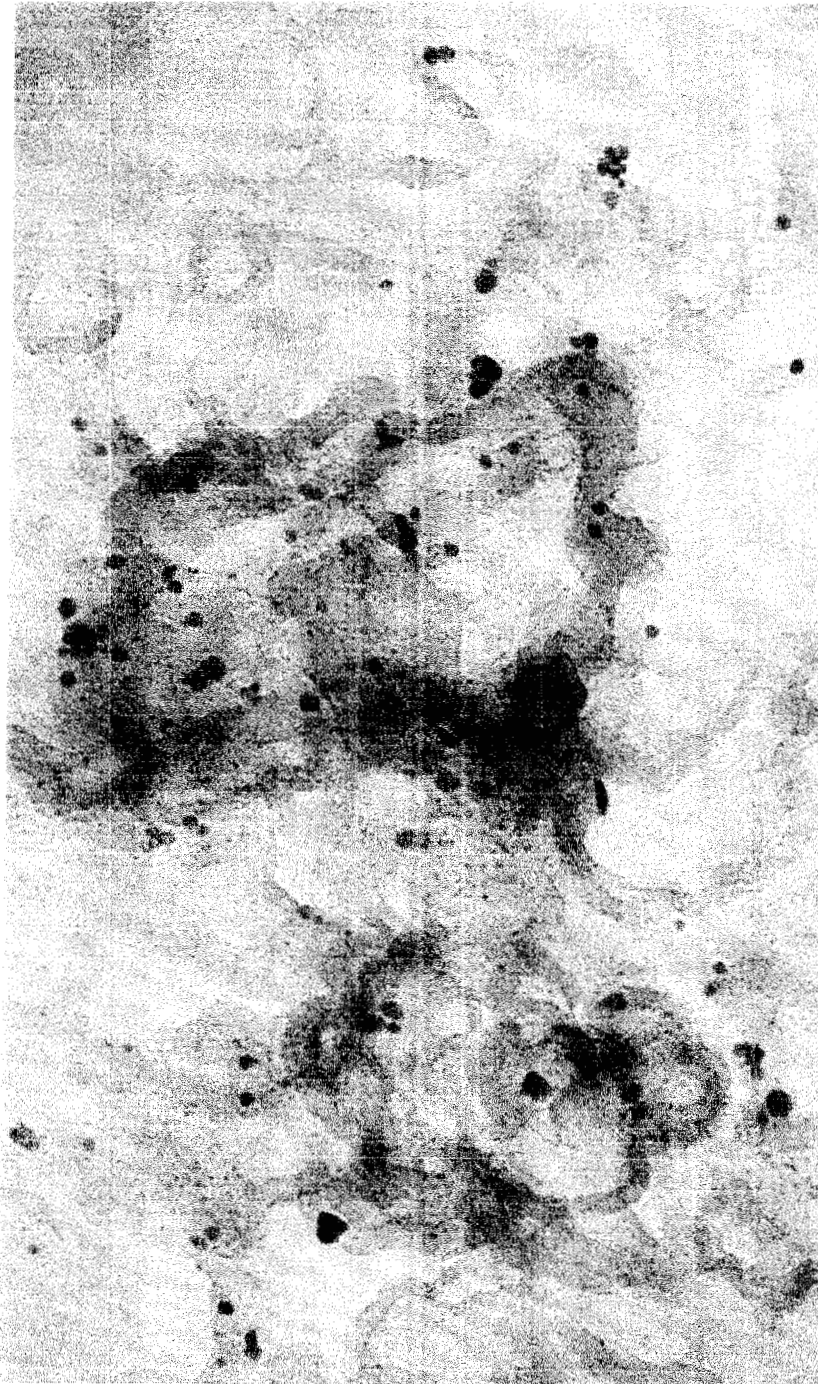


Figura 4.14 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/A, con amplificación de 400,000X.



Figura 4.15 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/A, con amplificación de 400,000X.



En el gráfico que se muestra en la Figura 4.16, presenta la distribución del tamaño de partícula metálicas para el catalizador Pt-Sn-III/A, de donde se tiene que el 77% de la distribución corresponde a partículas de 20Å y el 12% a partículas de 40Å, siendo más significativa esta diferencia de los otros dos tamaños de partículas, en este sólido hay un 6% de partículas de 60Å y un 5% de partículas de 80Å. Comparando un sólido con otro tenemos que el catalizador de Pt-Sn-III/A presenta una distribución mayor de partículas de mayor tamaño.

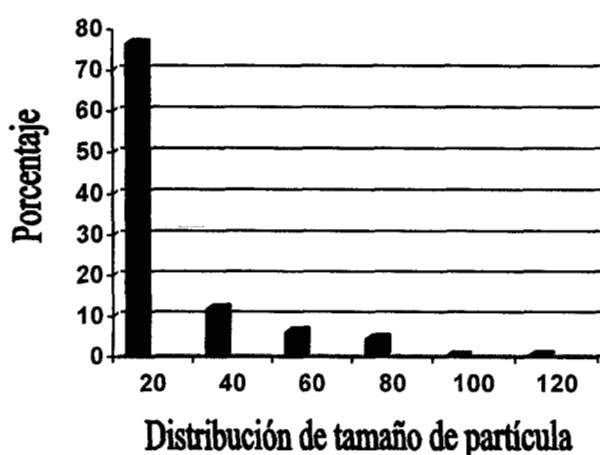


Figura 4.16 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-III/A.

#### 4.1.7 Pruebas Catalíticas.

En el catalizador que durante su preparación se utiliza el tetrabutilo de estaño muestra una alta actividad. La descomposición del isopropanol en metales soportados, da como producto principal la molécula deshidrogenada. Por otro lado, la deshidrogenación del ciclohexano se considera como una reacción, la cual determina indirectamente el número de átomos superficiales de platino. La alta actividad para deshidrogenación la muestra el catalizador de Pt-Sn-I/A, esto se observa en la Tabla 4.4, lo que confirma en tales sólidos la reducibilidad del platino. Esta tabla también muestra los resultados de la aromatización de n-hexano, de los cuales se tuvo muy poca diferencia en cuanto actividad, siendo el catalizador de

Pt-Sn-I/A el que presenta la más alta actividad. De los resultados de conversión de n-hexano se deduce que la velocidad de reacción es del mismo orden para todos los catalizadores.

Sin embargo, en la Tabla 4.5 se observa que el patrón de selectividad para la alúmina se modifica fuertemente en los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn.

La alta selectividad a propano mostrada por la alúmina sola y la baja observada en esta para los catalizadores de Pt-Sn confirma que la alúmina se modifica fuertemente en sus propiedades texturales por la incorporación de los precursores de estaño durante la etapa de gelación.

Tabla 4.4 Descomposición del isopropanol y deshidrogenación del ciclohexano sobre catalizadores de Pt-Sn/A (sol-gel).

<i>Catalizadores</i>	<i>Velocidad Específica Deshidrogenación de Ciclohexano (10<sup>6</sup> mol/g s)</i>	<i>Velocidad Específica Aromatización de n-Hexano (10<sup>6</sup> mol/g s)</i>	<i>Velocidad Específica Descomposición de Isopropanol (10<sup>6</sup> mol/g s)</i>
<i>Pt-Sn-I/A</i>	10	4	113
<i>Pt-Sn-II/A</i>	2	3	5
<i>Pt-Sn-III/A</i>	2	3	4
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	---	---	---

*I = Tetrabutilo de estaño II = Tetra-ter-amil-óxido de estaño III = Tetracloruro de estaño  
A = Acido Cloroplátinico.*

La Tabla 4.6 muestra la selectividad durante la conversión de n-hexano sobre catalizadores de platino-estaño. Se observa que en la distribución de los productos de reacción se tuvo isómeros así como productos de deshidrociclización, sin embargo el efecto más importante en la selectividad es el relacionado a la formación de benceno en estos sólidos como se ve en la tabla, las selectividades están comprendidas entre 50 y 60% mol.

Tabla 4.5 Selectividad (% mol) descomposición de isopropanol sobre catalizadores de Pt-Sn/A (sol-gel).

Catalizadores	Propileno	Acetona	Eter Isopropílico
<i>Pt-Sn-I/A</i>	2	98	--
<i>Pt-Sn-II/A</i>	6	94	--
<i>Pt-Sn-III/A</i>	5	95	--
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	72	1	27

*I* = Tetrabutilo de estaño *II* = Tetra-ter-amil-óxido de estaño *III* = Tetracloruro de estaño  
*A* = Acido Cloroplátinico

En cambio la formación de hexenos fue baja y no así la formación de productos de cracking . Los catalizadores Pt-Sn-II/A y Pt-Sn-III/A presentan un comportamiento similar en cuanto a selectividad a benceno y hexenos.

Tabla 4.6 Selectividad (% mol) en la aromatización de n-hexano sobre catalizadores de Pt-Sn/A (sol-gel).

Catalizador	Benceno	Hexenos ( $1C_6^- - 2C_6^=$ )	Ciclohexano	Isómeros( $C_6$ ) ( $2MC_5-3MC_5$ )	Cracking ( $C_4 - C_5$ )
<i>Pt-Sn-I/A</i>	50	14	4	15	17
<i>Pt-Sn-II/A</i>	60	17	2	5	16
<i>Pt-Sn-III/A</i>	60	17	3	10	10

Catalizadores donde se empleó precursores de estaño conteniendo cloro como es el caso del catalizador Pt-Sn-III/A (precursor de estaño: tetracloruro de estaño), sin dejar de tener presente que el precursor de platino también contiene cloro en este caso (precursor de platino: ácido hexacloroplátinico) se observa que la selectividad se orienta en un 60%mol hacia benceno y este sólido tiende a craquear menos. También se tiene hexenos, ciclohexano y la

selectividad a isómeros fue del 9.6%mol. El catalizador Pt-Sn-II/A donde se usó como precursor de estaño al tetra-ter-amil-óxido de estaño aquí no tenemos la presencia de cloro, solo el que aporta el precursor de platino en este caso se tiene un comportamiento similar al sólido anterior, con la diferencia que este sólido craquea más y tiene una menor producción de isómeros y ciclohexano. El catalizador Pt-Sn-I/A en el cual el precursor de estaño fue el tetrabutilo de estaño se tuvo una mayor producción de isómeros, ciclohexano y hexenos pero disminuye la de benceno. Y a diferencia de los otros catalizadores presenta una mayor producción de productos de cracking. De todo estos resultados podemos decir que la contribución de los precursores que tengan cloro es poca ya que los comportamientos son similares en dos de estos catalizadores.

**4 . 2 B I B L I O G R A F I A**

1. R. Gómez, V. Bertín, M.A. Ramírez, T. Zamudio, P. Bosch, I. Schifter and T. López, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 & 148, 1992, 748-752.
2. S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, 1967, 49.
3. E. P. Parry, *J. Catal.*, 2, 1963, 371.
4. P. Anderson, "Characterization and Testing of Catalysts", Acad. Press, 1982, 223-228.
5. P. Berteau, M. A. Kellens, B. Delmon, *Faraday Trans.*, 84, 1991, 1425.
6. S.R. De Miguel, B.T. Baronetti, A. A. Castro, O.A. Scelza, *Appl. Catal.*, 45, 1988, 61.
7. T. López, M. Asomoza, R. Gómez, *Materials Letters*, 19, 1994, 193-198.
8. T. López, M. Asomoza, R. Gómez, *Materials Letters*, 19, 1994, 199-206.

## CAPITULO 5

CATALIZADORES BIMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO-ALUMINA  
(PRECURSOR DE PLATINO: DIAMINDINITRO PLATINATO).

## 5.1 Resultados y Discusión

## 5.1.1 Análisis Textural

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de área BET, comparando estos con la alúmina sol-gel utilizada como referencia, se observan modificaciones importantes para los catalizadores bimetálicos de platino – estaño cuando se emplea como precursor de platino al diamindinitro platinato, ya que el área se ve favorecida y siendo similar el valor de esta, para los tres precursores de estaño. El aumento del área específica se puede explicar por la adición de agua durante la impregnación con diamindinitro platinato de los catalizadores monometálicos de estaño.

Tabla 5.1 Propiedades Texturales de los catalizadores de Platino-Estaño-Alúmina usando diamindinitro platinato como precursor de platino.

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET</i> ( $m^2/g_{cat}$ )	<i>Volumen Total de</i> <i>Poros</i> ( $cc/g$ )	<i>Díametro</i> <i>Promedio de Poros</i> ( $\text{Å}$ )
<i>Pt-Sn-I/B</i>	329	0.40	48
<i>Pt-Sn-II/B</i>	324	0.31	38
<i>Pt-Sn-III/B</i>	328	0.35	42
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	256	0.70	108

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño B= Diamindinitro Platinato*

Las isothermas tanto para la rama de adsorción como desorción se presenta en la Figura 5.1, para los catalizadores bimetálicos de platino – estaño. Se observa que estas corresponden al tipo II, según la clasificación hecha por Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>1</sup>.

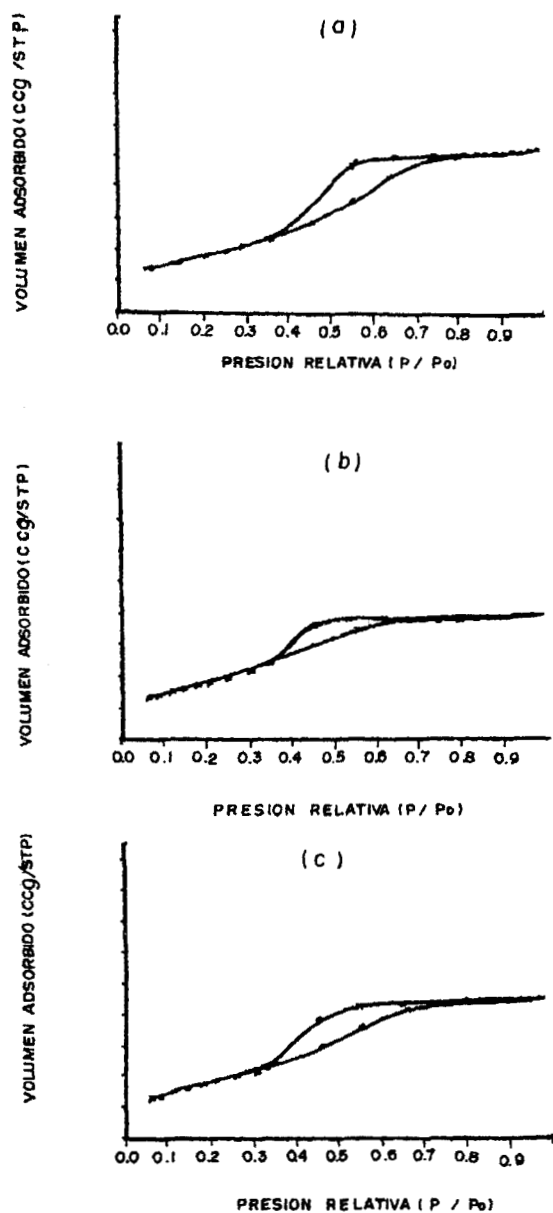


Figura 5.1 Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores bimetálicos de

El lazo de histéresis de estas isothermas se distinguen porque muestran que sus poros son lisos y cilíndricos, indican también la uniformidad de los poros. Esto se puede observar en la Figura 5.2 la cual ilustra la distribución del tamaño de poro, cayendo en la zona de mesoporosidad y con una distribución monodal.

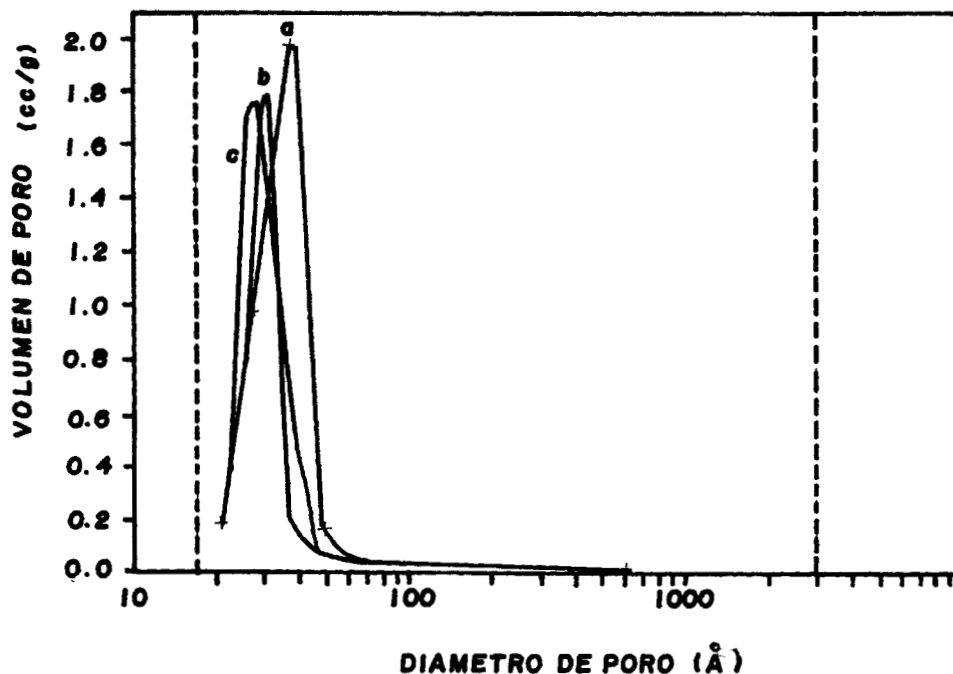


Figura 5.2 Distribución de tamaño de poro del sistema Pt-Sn/B donde: a) Pt-Sn-I/B, b) Pt-Sn-II/B y c) Pt-Sn-III/B.

La Figura 5.2 confirma los valores que se muestran en la Tabla 5.1, ya que el catalizador bimetálico donde se empleó el tetrabutilo de estaño como precursor de estaño presenta el valor más alto de tamaño de poro, y tiende a poros más grandes a diferencia de los catalizadores Pt-Sn-II/B y Pt-Sn-III/B, de los que se observa que su distribución es muy homogénea.



### 5.1.2 Adsorción de piridina por FTIR.

Los espectros de los catalizadores de platino-estaño en la región de  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ , en los que se empleó como precursor de platino el diamindinitro platinato se presentan en la Figura 5.3.

Para el catalizador Pt-Sn-I/B ver Figura 5.3 (a), en el que el precursor de estaño fue el tetrabutilo de estaño, presenta bandas a  $1610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1588 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1488 \text{ cm}^{-1}$  y  $1433 \text{ cm}^{-1}$ . Todas estas bandas son características de acidez Lewis, en lo que respecta a la banda a  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , se relaciona a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte<sup>2</sup>, ya que esta banda se mantiene con el incremento de la temperatura. La banda a  $1588 \text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con acidez Lewis débil, la cual tiende a desaparecer debido a su carente resistencia al aumento de la temperatura.

El espectro del catalizador Pt-Sn-II/B se muestra en la Figura 5.3 (b), presenta una banda a  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte, y de más baja intensidad que el catalizador Pt-Sn-I/B, esta se mantiene a pesar del incremento de la temperatura, pero su intensidad indica que hay una menor cantidad de sitios ácidos, al igual que la banda anterior. En la región de  $1560 \text{ cm}^{-1}$  y  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , no se definen claramente las bandas. En cuanto al catalizador Pt-Sn-III/B en el que se usó como precursor de estaño al tetracloruro de estaño su espectro se presenta en la Figura 5.3(c), en este las bandas son bien definidas al igual que el catalizador Pt-Sn-I/B, se observa a  $1433 \text{ cm}^{-1}$ , la banda característica de hidrógeno fuertemente enlazado a la piridina. También a  $1488 \text{ cm}^{-1}$  se tiene la presencia de acidez Lewis débil, a los  $300^\circ\text{C}$  esta banda ya no parece. Así mismo a  $1588 \text{ cm}^{-1}$ , la que se asigna a acidez Lewis débil, como se mencionó el comportamiento en cuanto a tipo de acidez de este catalizador es similar al de Pt-Sn-I/B, pero con la novedad de que en el catalizador Pt-Sn-III/B la banda a  $1488 \text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad mayor que el otro catalizador de Pt-Sn-I/B en el que la intensidad y definición de la banda a  $1588 \text{ cm}^{-1}$  es mayor.

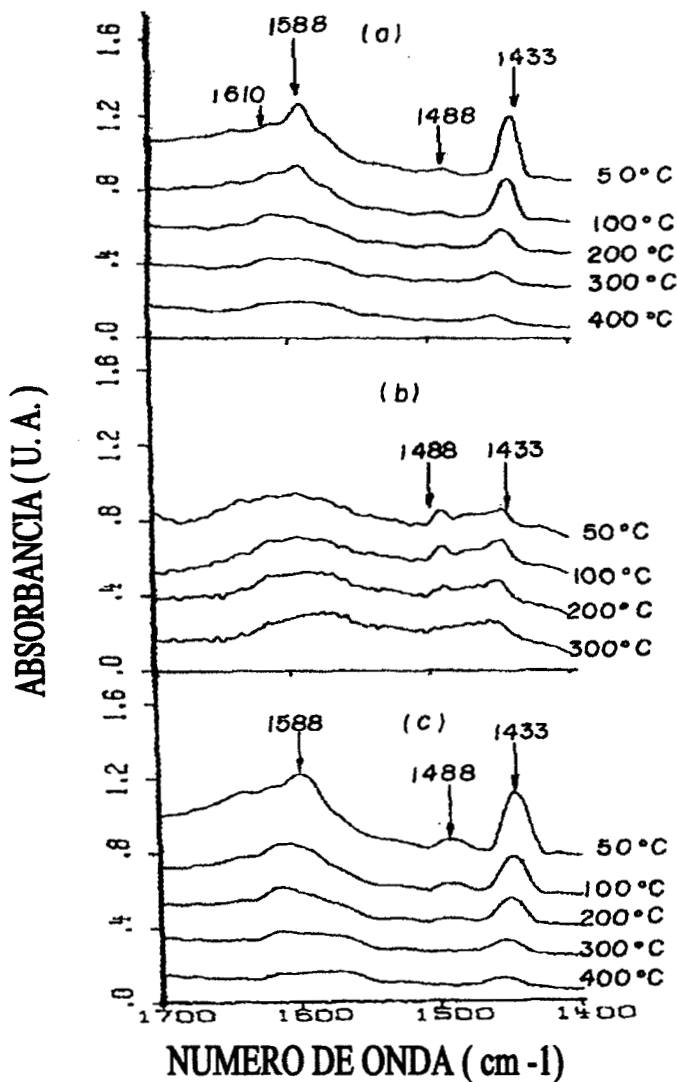


Figura 5.3 Espectros de FTIR de adsorción de piridina de a) Pt-Sn-I/B, b) Pt-Sn-II/B y c) Pt-Sn-III/B.

### 5.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).

La acidez total de los catalizadores de platino – estaño donde el precursor de platino fue el diamindinitro platinato se muestra en la Tabla 5.2. El catalizador Pt-Sn-III/B presenta la

mayor acidez, en este catalizador se emplea tetracloruro de estaño como precursor de estaño. También se observa que la acidez se modifica levemente, si se compara con la de la alúmina sol – gel que es la que se usa como referencia.

Tabla 5.2 Acidez total de los catalizadores Pt-Sn/B por termodesorción de amoníaco.

<i>Catalizador</i>	<i>Acidez</i> ( $\mu\text{ mol NH}_3/\text{g}$ )	<i>Acidez / Area</i> ( $\mu\text{ mol NH}_3/\text{m}^2$ )
<i>Pt-Sn-I/B</i>	303	1.08
<i>Pt-Sn-II/B</i>	277	0.85
<i>Pt-Sn-III/B</i>	327	1.00
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	254	0.99

El valor más bajo de acidez lo muestra el catalizador Pt-Sn-II/B en el cual se utiliza como precursor de estaño al tetra-ter-amil-óxido de estaño, siendo similar su valor al de la alúmina de referencia. Se observa que no hay una modificación fuerte de la acidez en estos catalizadores de platino–estaño.

#### 5.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR).

Los termogramas de la reducción con hidrógeno de los catalizadores bimetálicos de platino – estaño, usando como precursor de platino al diamindinitro platinato, se muestran en la Figura 5.4.

La Figura 5.4(a) presenta el termograma del catalizador Pt-Sn-I/B en el que se observan picos no agudos a 130°C, 320°C y a 500°C, según la bibliografía asignan el primer pico a especies de óxido de platino fáciles de reducir<sup>3-4</sup>. Los que aparecen a más altas temperaturas corresponden principalmente a la reducción del estaño<sup>5</sup>, en estos hay un corrimiento a una temperatura más baja que la mencionada por algunos autores, posiblemente

debido a la fuerte interacción del estaño con la alúmina, a causa del método de preparación empleado. Según la Tabla 5.3, muestra que este catalizador tuvo el mayor consumo de hidrógeno.

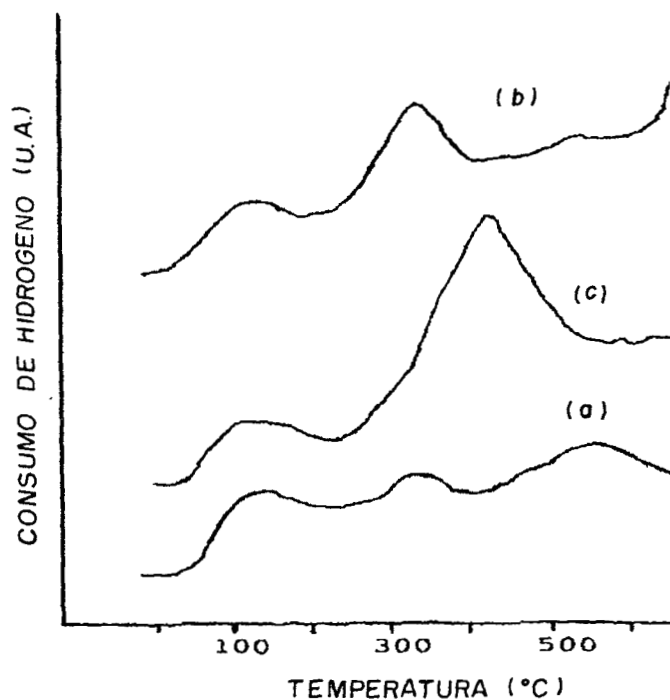


Figura 5.4 Termogramas de reducción de los catalizadores bimetálicos de platino – estaño:  
(a) Pt-Sn-I/B, (b) Pt-Sn-II/B y (c) Pt-Sn-III/B.

La Figura 5.4(b) corresponde al catalizador Pt-Sn-II/B, se observan tres picos uno a 130°C, 350°C y otro muy pequeño a 500°C. El termograma de este sólido fue muy similar al del catalizador Pt-Sn-I/B, ya que en cierta forma presenta los mismos picos aunque el tercero en este caso es de mayor intensidad que en el catalizador Pt-Sn-II/B. En el catalizador donde se empleó el tetra-ter-amil-óxido de estaño como precursor de estaño es el que presenta el menor consumo de hidrógeno.

Tabla 5.3 Consumo de hidrógeno de los catalizadores bimetálicos de platino-estaño  
(precursor de platino: diamindinitro platinato)

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de Hidrógeno</i> ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g cat}$ )
<i>Pt-Sn-I/B</i>	163
<i>Pt-Sn-II/B</i>	32
<i>Pt-Sn-III/B</i>	100

*I*= Tetrabutilo de estaño *II*= Tetra-ter-amil-óxido de estaño *III*= Tetracloruro de estaño  
*B*= Diamindinitro Platinato

El catalizador Pt-Sn-III/B presenta dos picos uno a 100°C y otro a 380°C, el primero corresponde a la reducción de especies de óxido de platino y el segundo corresponde al estaño y concuerda con lo reportado por varios autores. Este catalizador presenta una reducibilidad intermedia al compararlos con los dos anteriores.

### 5.1.5 Análisis Térmicos.

Los termogramas de los catalizadores de platino-estaño en diferentes atmósferas se presentan a continuación. La Figura 5.5 muestra los perfiles del análisis termogravimétrico del catalizador Pt-Sn-I/B obtenidos en atmósfera de nitrógeno y de aire. La línea punteada que a parece en los termogramas se refiere a la primera derivada y muestra la velocidad de pérdida de peso. El análisis en atmósfera de nitrógeno dió una pérdida de peso de 17.68% a 85.31°C y se atribuye al agua residual y a la desorción de etanol. Una segunda pérdida de peso de 19.7% se establece a 423.74°C asignándose a la deshioxilación parcial del sólido. Cuando el experimento se realiza en atmósfera de aire la muestra presenta un comportamiento similar, ya que tuvo una pérdida de peso de 16.46% a 85.31°C y una segunda a 395.54°C de 19.54%.

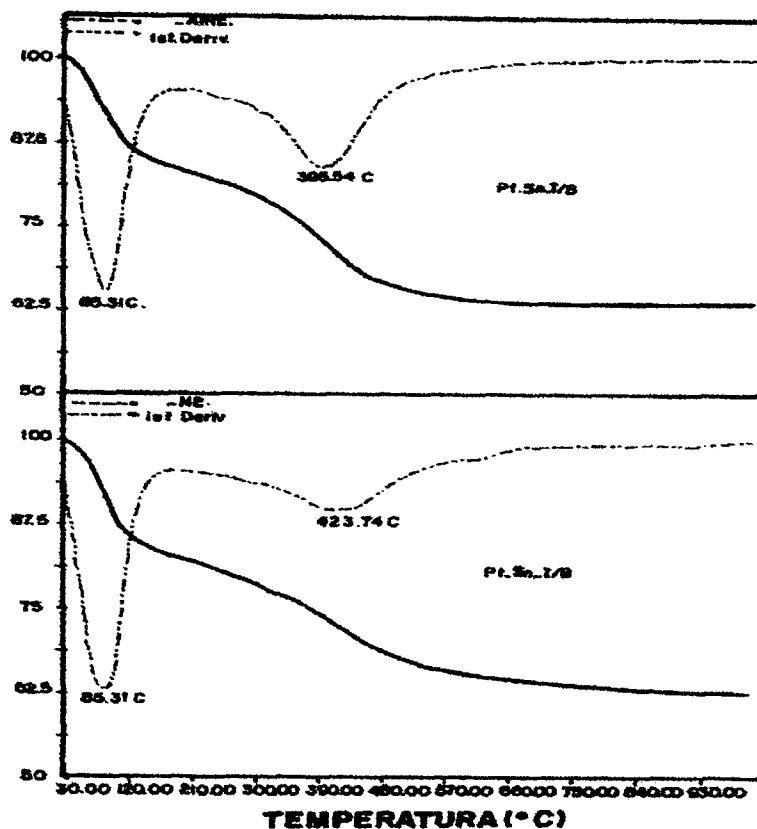


Figura 5.5 Análisis Termogravimétrico del catalizador Pt-Sn-I/B en atmósfera de nitrógeno y de aire.

La Figura 5.6 muestra los termogramas correspondientes al catalizador Pt-Sn-II/B de su análisis termogravimétrico. En atmósfera inerte sólo presentó una pérdida de peso a 67.49°C de 37.53%, la que se asigna al agua residual y a la desorción de etanol. Sin embargo en atmósfera de aire este sólido mostró dos pérdidas de peso la primera se observa a 64.53°C y fue de 24.86%. Y la segunda a 388.12°C de 15% en peso la que se atribuye a la pérdida de grupos OH del sólido, esta no estuvo presente en atmósfera inerte.

Cuando se emplea el tetracloruro de estaño como precursor de estaño en el catalizador bimetalico Pt-Sn-III/B, su comportamiento fue similar que el catalizador anterior Pt-Sn-II/B, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera de aire, esto se observa en la Figura 5.7. En atmósfera de nitrógeno muestra el primer cambio a 94.21°C con una pérdida de peso del

23.45%. En atmósfera de aire a parece a una temperatura de 89.76°C con una pérdida de peso del 21.16% y una segunda a 386.64°C con 16.35% en peso de pérdida de peso.

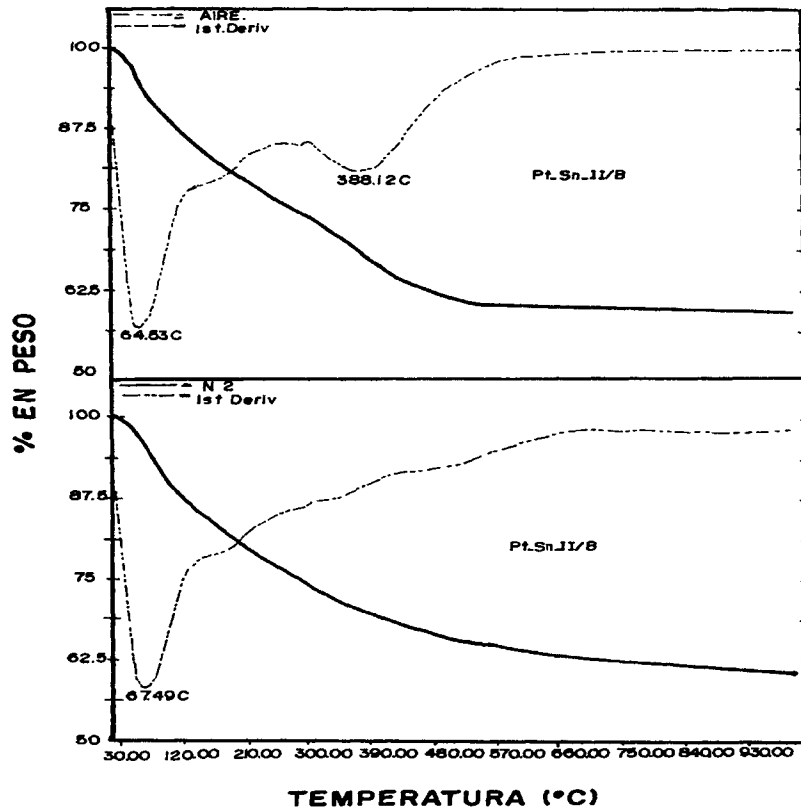


Figura 5.6 Análisis Termogravimétricos del catalizador Pt-Sn-II/B en atmósfera de nitrógeno y de aire.

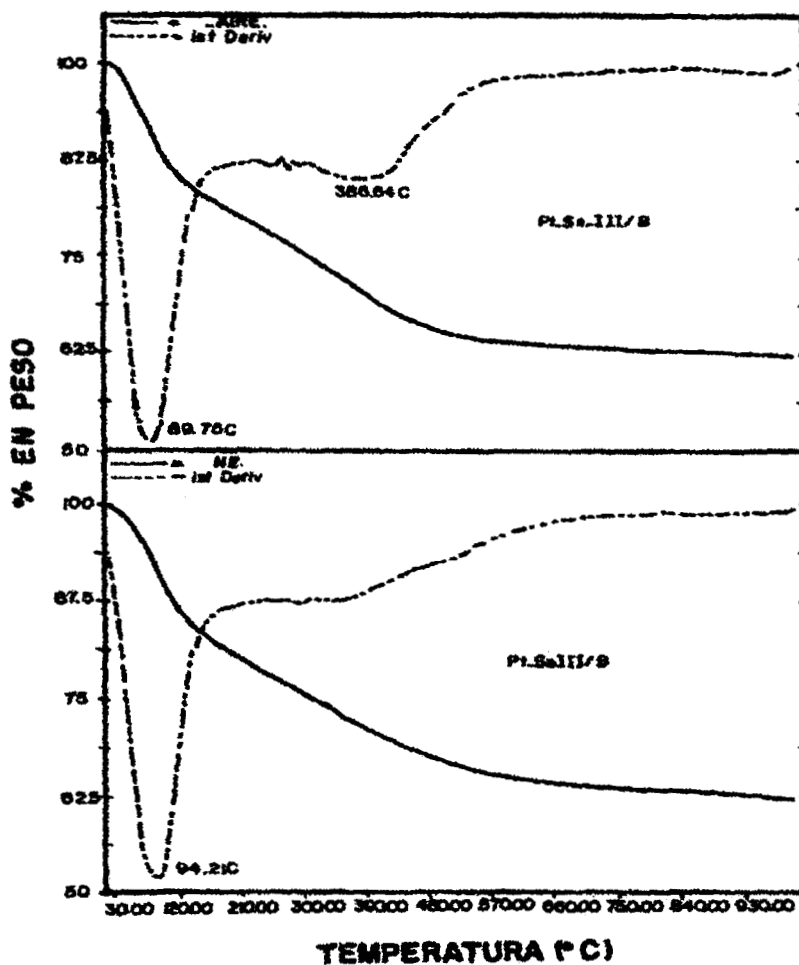


Figura 5.7 Análisis Termogravimétrico del catalizador Pt-Sn-III/B, en atmósfera de nitrógeno y de aire.

### 5.1.6 Microscopía Electrónica.

Mediante microfotografías electrónicas se determinó el tamaño y distribución de partículas, considerando la calibración del equipo y la amplificación de las microfotografías.

La Figura 5.8 muestra la distribución del tamaño de partícula para el catalizador Pt-Sn-I/B, en la cual podemos ver que el menor tamaño de partícula fue de 20Å y el de mayor de



160Å. Las microfotografías electrónicas para este sólido se presentan en la Figura 5.9 y 5.10 con una amplificación de 400,000X, de donde se tiene la presencia de partículas grandes formando pequeños grupos, y a la vez partículas más pequeñas dispersas. Hay que tener presente que en este sólido se empleó como precursor de estaño al tetrabutilo de estaño y como precursor de platino al diamindinitro platinato.

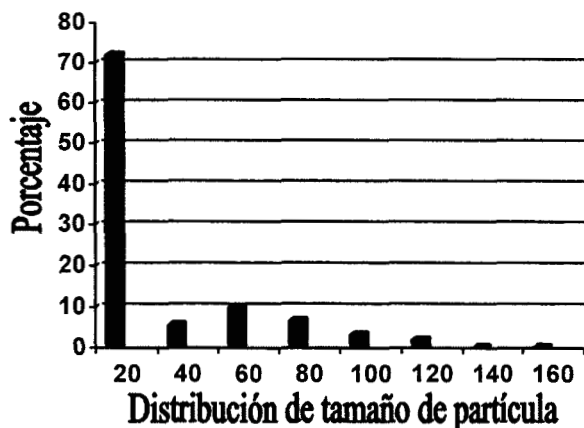


Figura 5.8 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-I/B

La distribución del tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-III/B en el que se usó como precursor de estaño al tetracloruro de estaño se muestra en la Figura 5.11, encontrando un 29.3% de partículas de 20 Å, 30.7% de 40 Å, 23.6% de 60 Å y 14.6% de partículas de 80 Å. Siendo estas las que se presentan en mayor cantidad, pero también están presentes partículas de 100 y 120 Å en una proporción de 1.4% y 0.4% respectivamente. En este sólido no estuvieron presentes partículas de 140 y 160 Å. Las Figuras 5.12 y 5.13 presenta las microfotografías de los catalizadores de Pt-Sn-III/B con una amplificación de 400,000X, se observa la existencia de partículas grandes, como se reporta en su distribución de tamaño de partícula ya que esta fue muy similar para 20, 40 y 60Å, como se observa en la Figura 5.11.

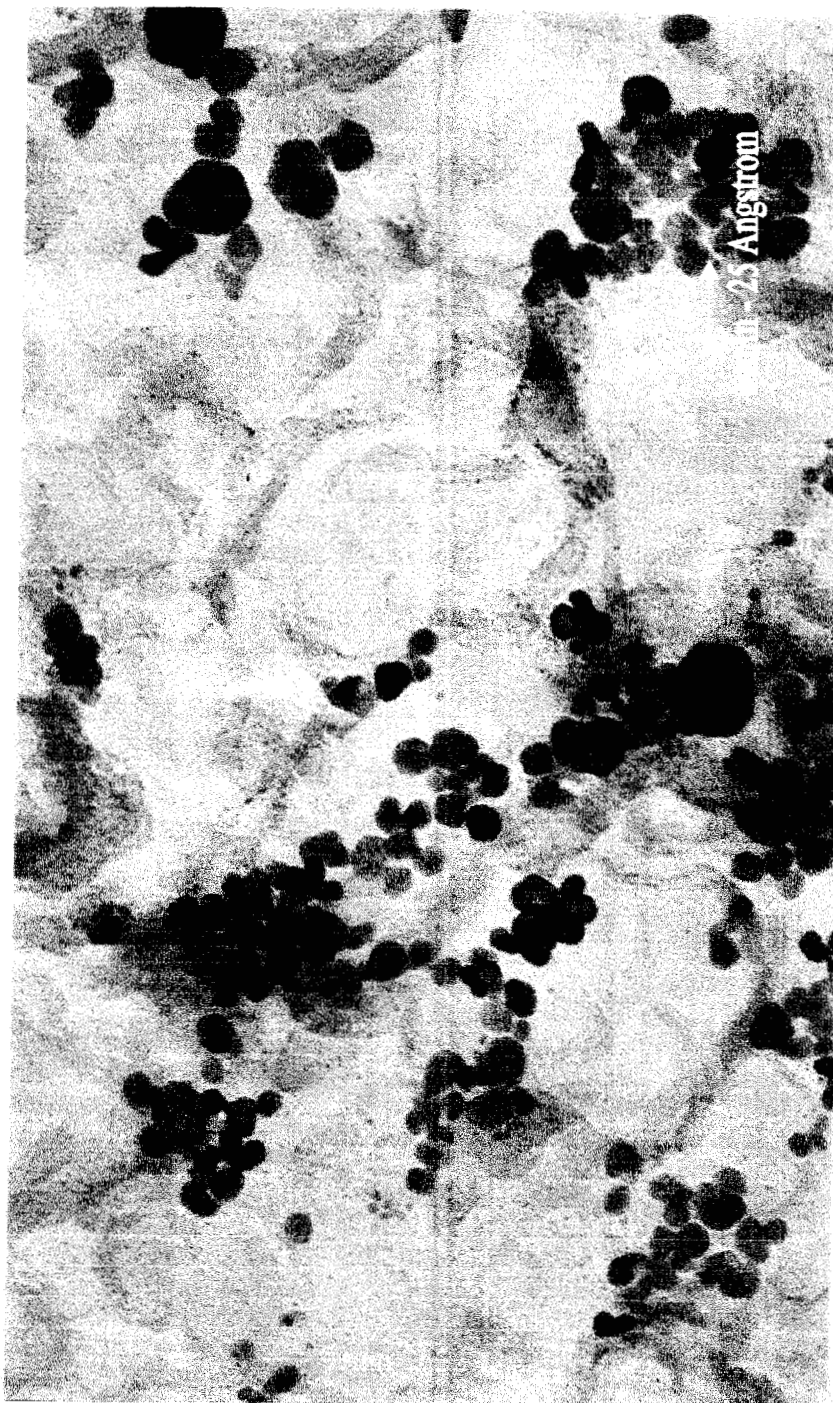


Figura 5.9 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/B, con amplificación de 400,000X.



Figura 5.10 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/B, con amplificación de 400,000X.

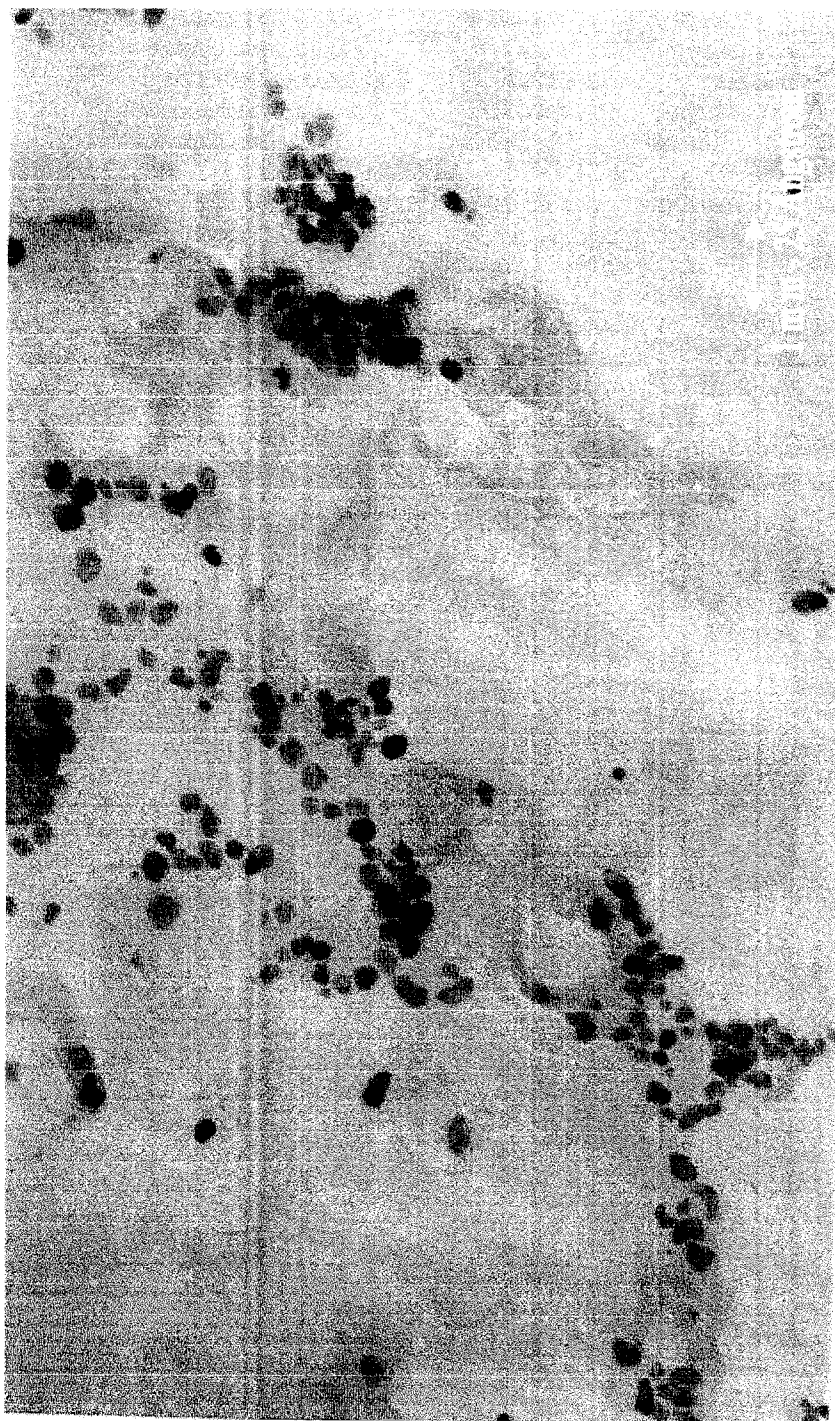


Figura 5.12 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/B, con amplificación de 400,000X.

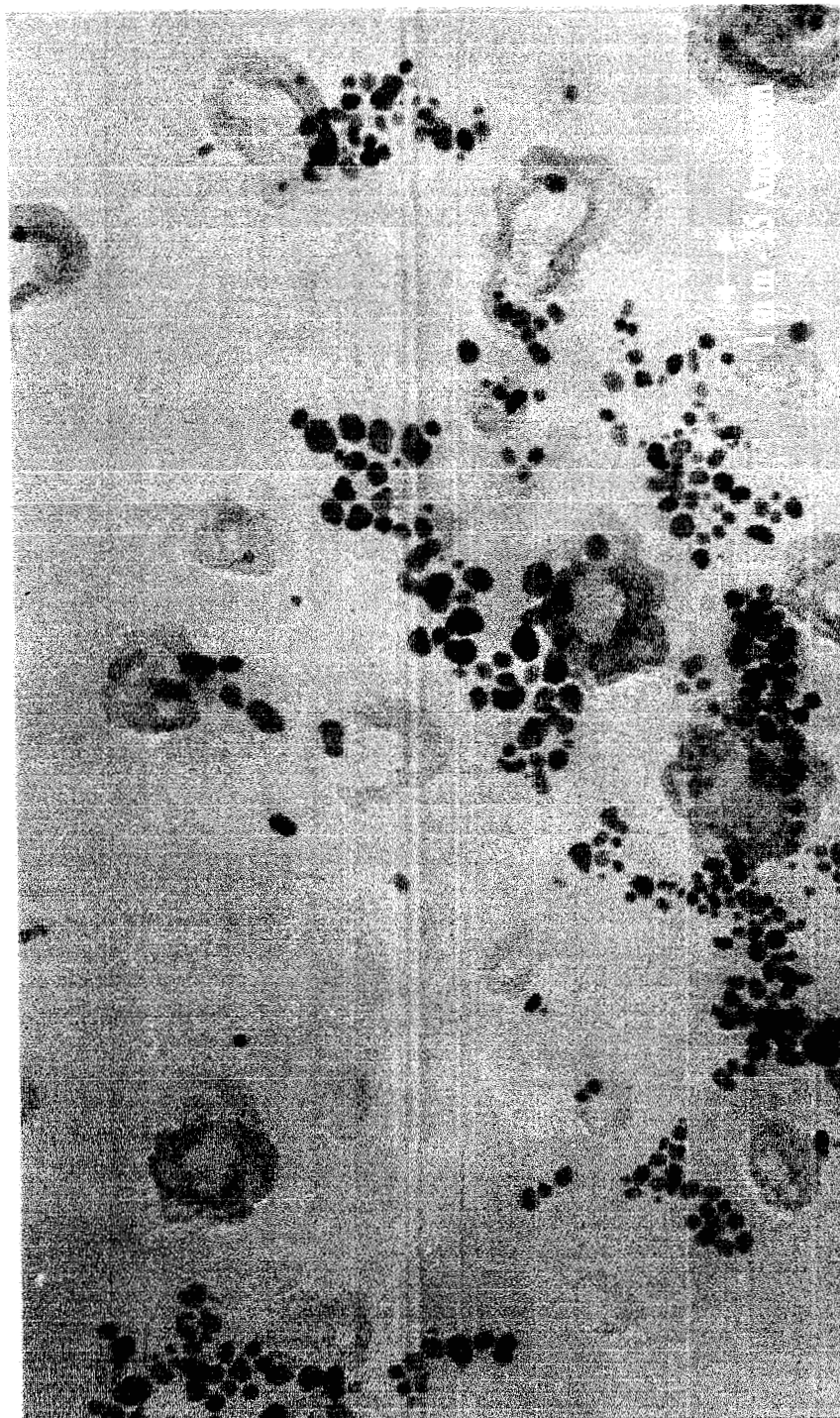


Figura 5.13 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/B, con amplificación de 400,000X.

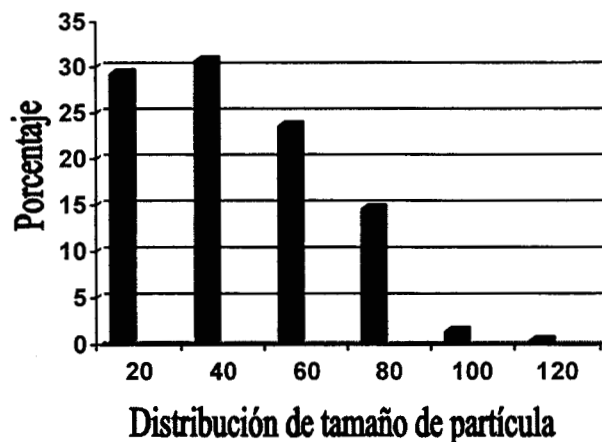


Figura 5.11 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-III/B.

### 5.1.7 Pruebas Catalíticas.

La Tabla 5.4 muestra los resultados de conversión de n-hexano, de los catalizadores de platino - estaño. La reducibilidad de estos sólidos coincide con lo reportado en cuanto a su actividad deshidrogenante, confirma que en tales sólidos la reducibilidad del platino se favorece. La distribución de los productos de reacción se observan en la Tabla 5.5.

Los isómeros y los productos deshidrociclizados están presentes, sin embargo el efecto más importante en la selectividad es el relacionado a la formación de hexenos, las selectividades están comprendidas entre 70 y 76% mol. Esto muestra que los catalizadores de platino-estaño son selectivos a la deshidrogenación de parafinas. Pero la baja temperatura de reacción (450°C) permitió que hubiese una baja formación de productos de cracking.

Tabla 5.4 Deshidrogenación de ciclohexano y conversión de n-hexano de los catalizadores Pt-Sn/B.

<i>Catalizador</i>	<i>Velocidad Específica</i> <i>Deshidrogenación de Ciclohexano</i> <i>(10<sup>6</sup> mol/ s g)</i>	<i>Velocidad Específica</i> <i>Aromatización de</i> <i>n-hexano</i> <i>(10<sup>7</sup> mol/ s g)</i>
<i>Pt-Sn-I/B</i>	16	8
<i>Pt-Sn-II/B</i>	1	6
<i>Pt-Sn-III/B</i>	11	8

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño*  
*B= Diamindinitro Platinato*

Tabla 5.5 Selectividad (%mol) en la aromatización de n-hexano sobre catalizadores de Pt-Sn/B (sol-gel).

<i>Catalizador</i>	<i>Benceno</i>	<i>Hexenos</i> <i>1C<sub>6</sub><sup>=</sup> - 2C<sub>6</sub><sup>=</sup></i>	<i>Ciclohexano</i>	<i>Isómeros C<sub>6</sub></i> <i>(2MC<sub>5</sub>-3MC<sub>5</sub>)</i>	<i>Cracking</i>
<i>Pt-Sn-I/B</i>	18	70	4	2	6
<i>Pt-Sn-II/B</i>	14	76	4	4	2
<i>Pt-Sn-III/B</i>	11	72	3	13	2

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño*  
*B= Diamindinitro Platinato*

## 5.2 BIBLIOGRAFIA

1. S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, 1967, 49.
2. P. Anderson, "Characterization and Testing of Catalysts", Acad. Press., 1982, 223-228.
3. Wagstaff, N. and Prins, R., J. Catal., 59, 1979, 434.
4. Huizinga, Tom; Metal-Support Interactions in Pt and Rh on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Catalysts. Tesis, Endhovem, Feb., 1983.
5. S.R. De Miguel, B. T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scelza, Appl. Catal., 45, 1988, 61.



## CAPITULO 6

CATALIZADORES BIMETALICOS DE PLATINO-ESTAÑO-ALUMINA  
(PRECURSOR DE PLATINO: ACETILACETONATO DE PLATINO).

## 6.1 Resultados y Discusión.

## 6.1.1 Análisis Textural.

Los valores de área BET son diferentes para los catalizadores de platino-estaño-alúmina empleando varios precursores de estaño y como precursor de platino el acetilacetonato de platino, estos se muestran en la Tabla 6.1. Los catalizadores Pt-Sn-I/C y Pt-Sn-II/C muestran áreas similares, no así el catalizador de Pt-Sn-III/C tuvo un valor igual al de la alúmina sol-gel, que se emplea como referencia. Sin embargo no se puede decir que el precursor de platino provoca un aumento en las áreas ya que sucede el efecto contrario.

Tabla 6.1 Propiedades Texturales de los catalizadores de platino-estaño-alúmina usando acetilacetonato de platino como precursor de platino.

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET</i> ( $m^2/g_{cat}$ )	<i>Volumen Total</i> <i>de Poro</i> ( $cc/g$ )	<i>Dímetro Promedio</i> <i>de Poro</i> ( $\text{Å}$ )
<i>Pt-Sn-I/C</i>	159	0.19	47
<i>Pt-Sn-II/C</i>	170	0.32	74
<i>Pt-Sn-III/C</i>	256	0.32	49
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	256	0.70	108

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño*

*B= Acetilacetonato de platino*

La incorporación del estaño durante la gelación del alcóxido de aluminio modifica el diámetro del tamaño de poro, lo cual se observa en la Figura 6.2 también, ya que el catalizador donde se uso como precursor de estaño al tetra-ter-amil-óxido de estaño presenta una distribución hacia valores mayores, siendo la mesoporosidad la predominante.

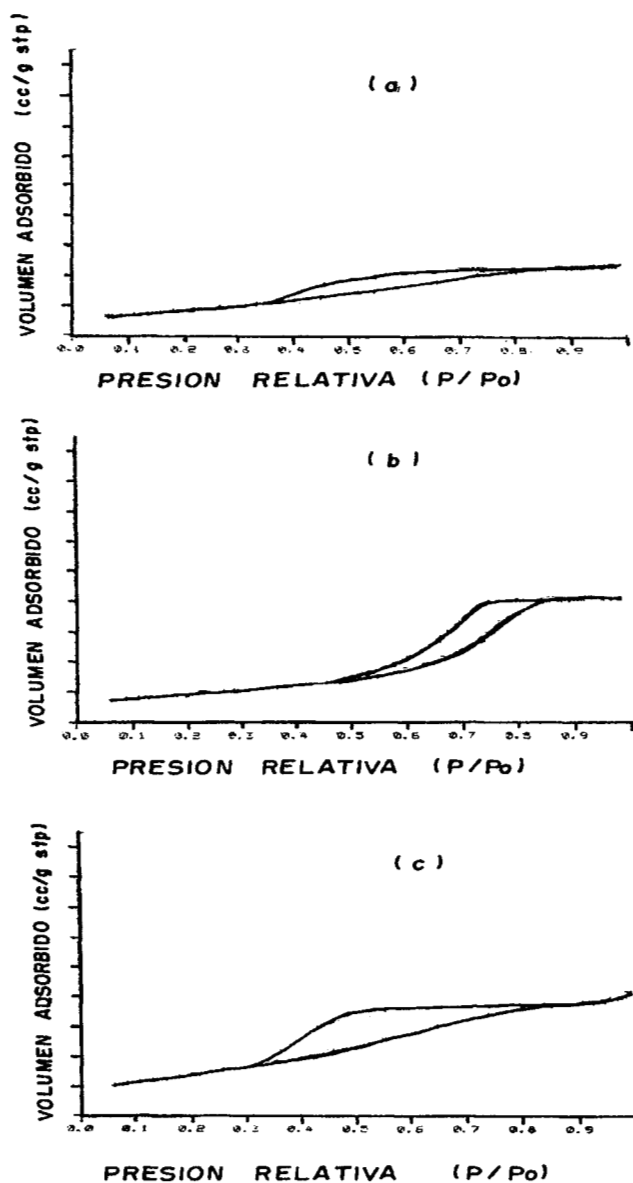


Figura 6.2 Isothermas de adsorción – desorción de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño: (a) Pt-Sn-I/C, (b) Pt-Sn-II/C y (c) Pt-Sn-III/C.

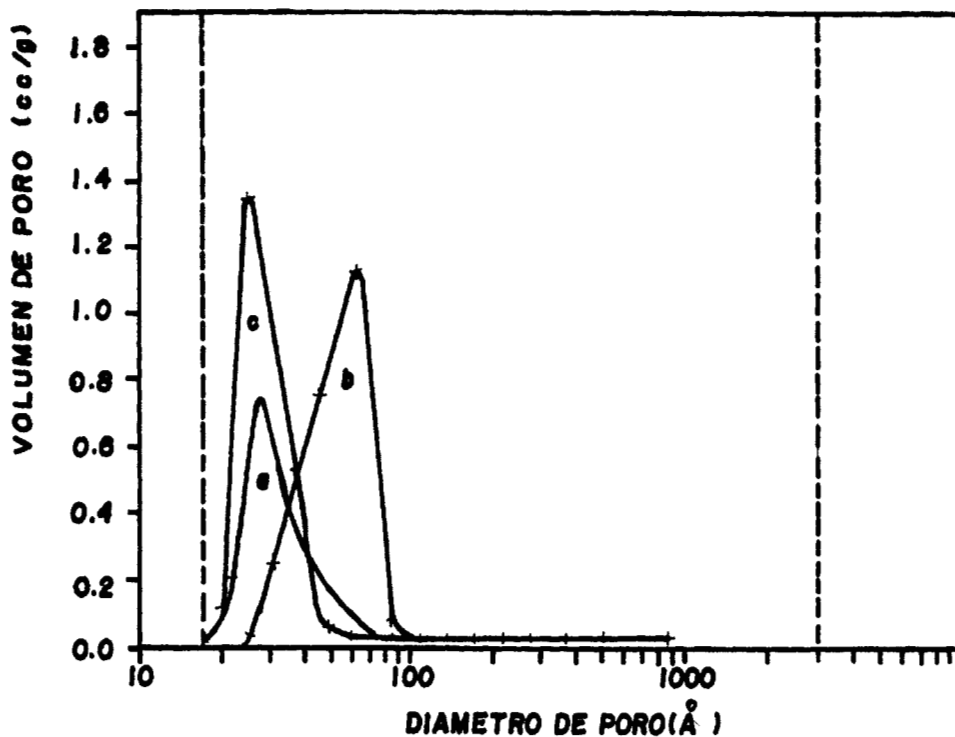


Figura 6.2 Distribución del tamaño de poro de los catalizadores de platino-estaño:  
a) Pt-Sn-I/C, b) Pt-Sn-II/C y c) Pt-Sn-III/C.

En la Figura 6.1 se muestran las isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores de Pt-Sn/C, que según la clasificación hecha por algunos autores estas son del tipo II<sup>1</sup>. Según su lazo de histéresis, los poros son lisos y cilíndricos<sup>2</sup>. De la Figura 6.2 se puede ver que la distribución de tamaño de poro es bastante uniforme para estos sólidos. Los catalizadores bimetálicos donde se empleó como precursor de estaño al tetrabutilo de estaño y al tetracloruro de estaño muestran una distribución similar pero el volumen total de poro del catalizador Pt-Sn-III/C muestra un valor mayor que el de Pt-Sn-I/C.

### 6.1.2 Adsorción de piridina por FTIR.

El espectro de infrarrojo del catalizador Pt-Sn-I/C se tiene en la Figura 6.3 (a), este presenta bandas a  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  y  $1438\text{ cm}^{-1}$ , estas son características de acidez Lewis

<sup>3-4</sup>. La banda a  $1438\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona a hidrógeno enlazado a la piridina, la que a parece a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a sitios ácidos Lewis débiles. Como se observa a temperaturas mayores a  $100^\circ\text{C}$  no hay más bandas y esto se debe a que la acidez de este sólido es débil principalmente.

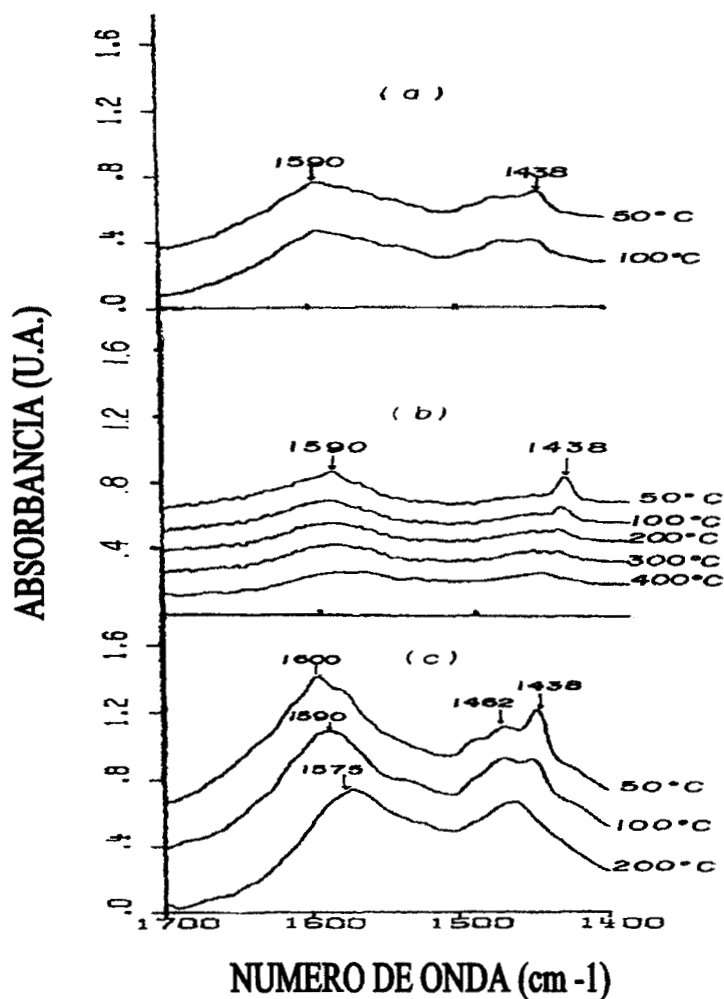


Figura 6.3 Espectros de FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores: (a) Pt-Sn-I/C, (b) Pt-Sn-II/C y (c) Pt-Sn-III/C.

El catalizador Pt-Sn-II/C (ver Figura 6.3(b)) presenta dos bandas una a  $1590\text{ cm}^{-1}$  y otra a  $1438\text{ cm}^{-1}$ , se observa que estas tienden a disminuir en intensidad conforme se aumenta la temperatura y esto también habla de la baja acidez presente en este sólido.

Sin embargo el catalizador de Pt-Sn-III/C (ver Figura 6.3(c)) presenta mayor intensidad en las bandas que muestra a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1438\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1438\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a hidrógeno enlazado muy fuertemente a la piridina y la banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona a acidez Lewis y esta tiende a desaparecer con el incremento de la temperatura. En este sólido el enlace hidrógeno-piridinio se debilita con el tratamiento térmico y se desvanece la acidez Lewis a temperaturas más altas de  $200^{\circ}\text{C}$ .

### 6.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).

La acidez total de los catalizadores bimetálicos de platino-estaño cuando se preparan empleando como precursor de platino al acetilacetato de platino se presentan en la Tabla 6.2. De donde se tienen valores de desde 125 hasta  $172\mu\text{ mol NH}_3$ , para estos, los precursores de estaño modifican la razón de hidrogenólisis /condensación del trisecbutóxido de aluminio. La rápida hidrogenólisis tanto del tetrabutilo de estaño y el tetra-ter-amil-óxido de estaño en la red de la alúmina sol-gel resulta de interés en estos sólidos, así como el precursor de platino. Más que en el catalizador Pt-Sn-III/C que en este caso mostró una acidez comparable con la alúmina sol-gel de referencia.

Tabla 6.2 Acidez total de los catalizadores Pt-Sn/C por termodesorción de amoníaco.

<i>Catalizador</i>	<i>Acidez</i> ( $\mu\text{ mol NH}_3/\text{g}$ )	<i>Acidez / Area</i> ( $\mu\text{ mol NH}_3/\text{m}^2$ )
<i>Pt-Sn-I/C</i>	125	0.78
<i>Pt-Sn-II/C</i>	172	1.01
<i>Pt-Sn-III/C</i>	239	0.93
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SG</i>	254	0.99

### 6.1.4 Termorreducción Programada con Hidrógeno (TPR).

Los termogramas de reducción de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño se muestran en la Figura 6.4, el catalizador de Pt-Sn-I/C [Figura 6.4 (a)] muestra poca reducibilidad según su termograma este presenta dos pequeños picos uno a 120°C el cual corresponde a especies de óxido de platino fáciles de reducir y el otro pretende a parecer alrededor de los 300°C el cual se atribuye a la reducción del estaño.

El sólido donde se empleo en su preparación el tetra-ter-amil-óxido de estaño como precursor de estaño presenta en su termograma [Figura 6.4 (b)] un pico el cual empieza a salir a los 300°C, teniendo en este sólido que el estaño promueve la reducción del platino a temperaturas más altas, por lo cual una fuerte interacción del estaño con la alúmina esta presente, ya que éste a parece a altas temperaturas.

Para el catalizador Pt-Sn-III/C presenta un pico a una temperatura de alrededor de 120°C, la cual según la bibliografía corresponde a especies de óxido de platino fáciles de reducir<sup>5-6</sup>. Y el pico correspondiente a la reducción básicamente del estaño a parece a 450°C, el cual sufre un corrimiento ya que lo reportan algunos autores este hace presencia a 380°C<sup>7</sup>.

Tabla 6.3 Consumo de hidrógeno de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño (precursor de platino: acetilacetato de platino)

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo de Hidrógeno</i> ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g cat}$ )
<i>Pt-Sn-I/C</i>	140
<i>Pt-Sn-II/C</i>	23
<i>Pt-Sn-III/C</i>	154

*I*= Tetra-butilo de estaño *II*= Tetra-ter-amil-óxido de estaño *III*= Tetracloruro de estaño  
*C*= Acetilacetato de platino

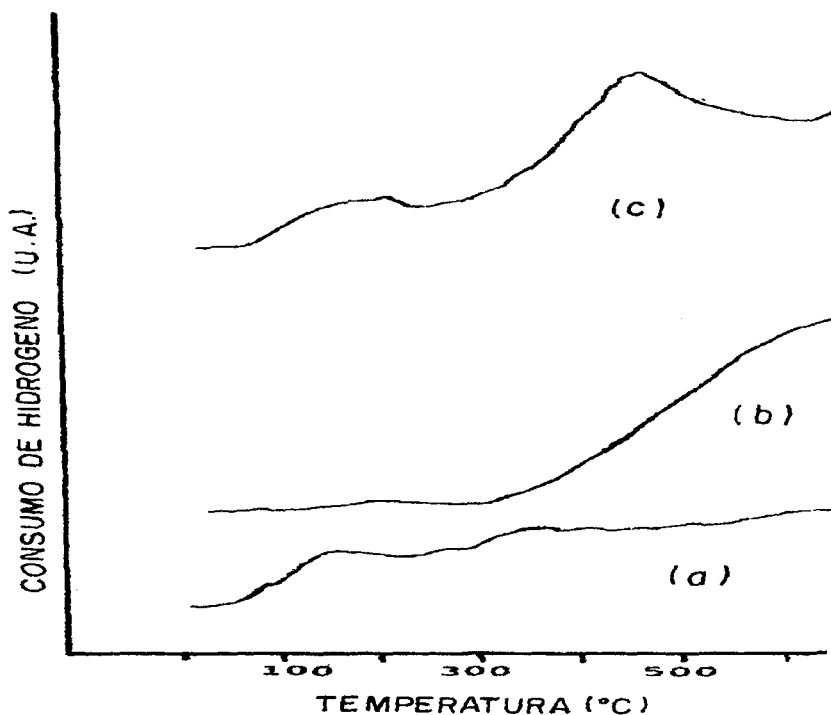


Figura 6.4 Termogramas de reducción de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño:  
(a) Pt-Sn-I/C, (b) Pt-Sn-II/C y (c) Pt-Sn-III/C.

La Tabla 6.3 presenta el consumo de hidrógeno de cada uno de estos catalizadores, el de Pt-Sn-III/C y el de Pt-Sn-I/C muestran los valores más altos, y el catalizador de Pt-Sn-II/C fue el que mostró el menor, comparándolo con la alúmina de referencia.

### 6.1.5 Análisis Térmicos.

Los catalizadores bimetalicos de platino-estaño impregnados con acetilacetionato de platino se analizan a través de su análisis termogravimétrico utilizando dos atmósferas aire y nitrógeno los resultados se muestran en los siguientes termogramas.

El termograma correspondiente al catalizador Pt-Sn-I/C se muestra en la Figura 6.5, cuando se realiza el experimento en atmósfera de aire el sólido mostró dos pérdidas de peso

una 116.48°C teniendo este una pérdida de peso del 24.95% y el segundo a 447.49°C correspondiendo 6.39% de pérdida de peso. La primera se atribuye a agua residual y a la desorción de etanol y la segunda a la pérdida de grupos OH del sólido. En cuanto al análisis del catalizador en atmósfera inerte presenta un solo cambio según su termograma pero de acuerdo a este su primera derivada indica la presencia de un segundo cambio a 440.05°C con una pérdida de peso de 4.67%. El primer cambio ocurre a 117.96°C el cual corresponde a agua residual y etanol ocluido.

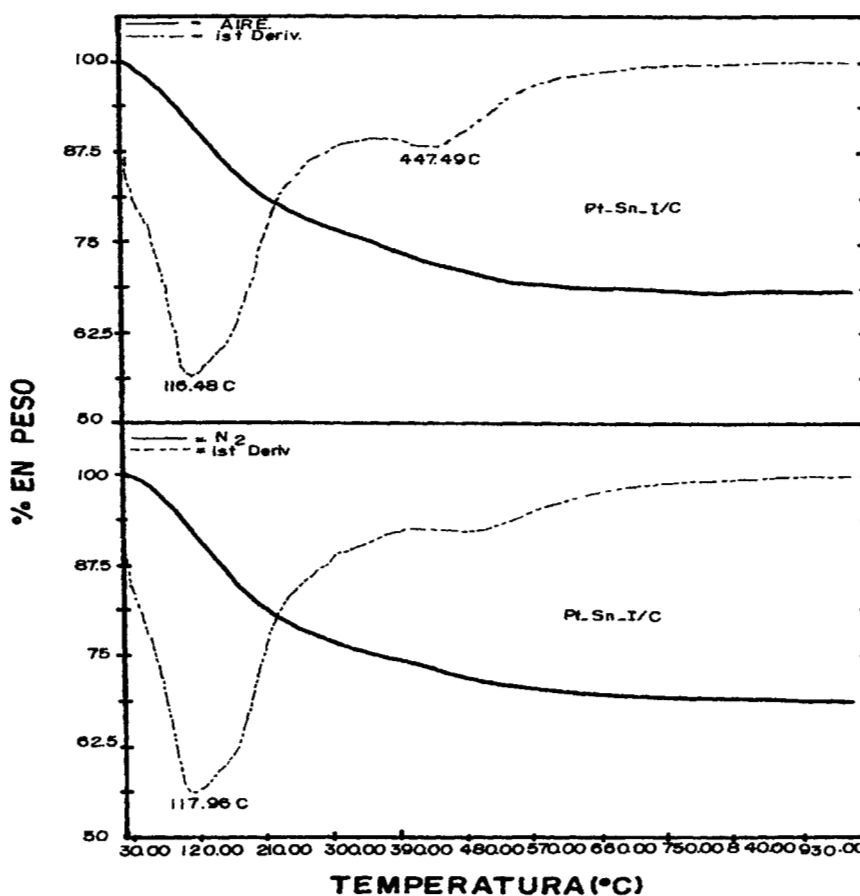


Figura 6.5 Análisis Termogravimétricos del catalizador Pt-Sn-I/C en atmósfera de nitrógeno y de aire.



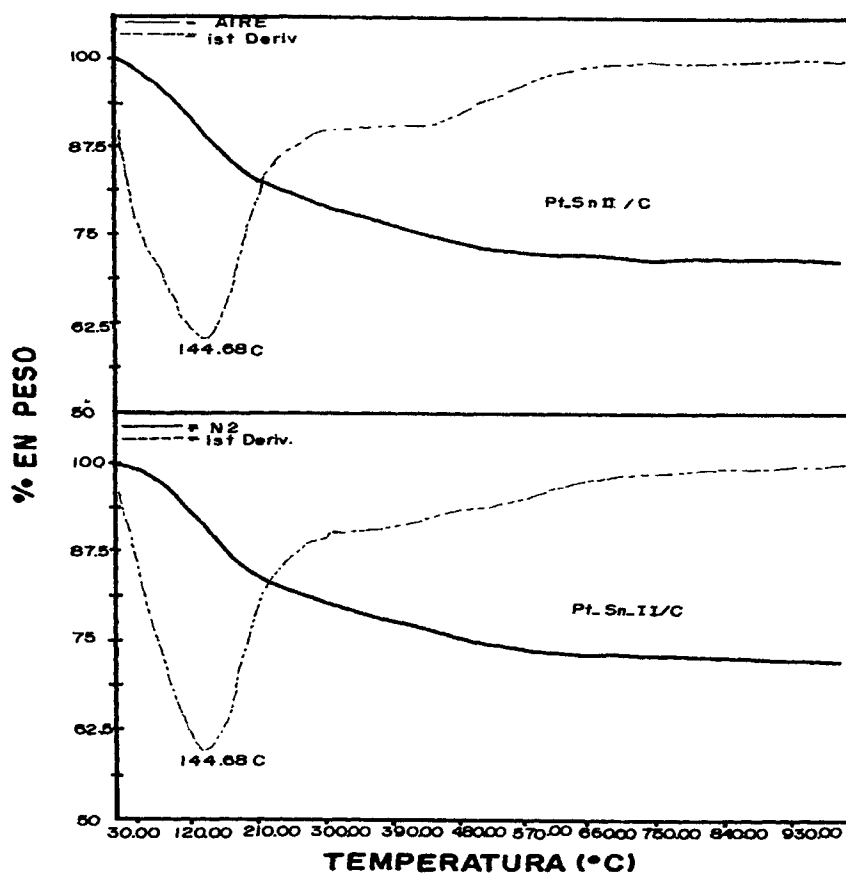


Figura 6.6 Análisis Termogravimétricos del catalizador Pt-Sn-II/C en atmósfera de nitrógeno y de aire.

La Figura 6.6 presenta el análisis termogravimétrico del catalizador Pt-Sn-II/C en atmósfera de aire y nitrógeno. En las dos atmósferas mostró el mismo comportamiento ya que sólo presenta un cambio a una temperatura de 144.68°C. La pérdida de peso muestra una pequeña diferencia en atmósfera de aire fue de 22.26% y en nitrógeno de 27.61%. Esta pérdida se atribuye al igual que el catalizador anterior a agua residual y a la desorción de etanol.

La Figura 6.7 muestra los experimentos realizados al catalizador Pt-Sn-III/C, este presenta dos cambios uno 68.98°C con una pérdida de peso de 20.95% y otro a 422.26°C con 14.42% de pérdida de peso, esto fue en atmósfera de aire como se mencionó con anterioridad

estos cambios se atribuyen al agua residual y a la desorción de etanol así como a la deshidroxilación parcial del sólido.

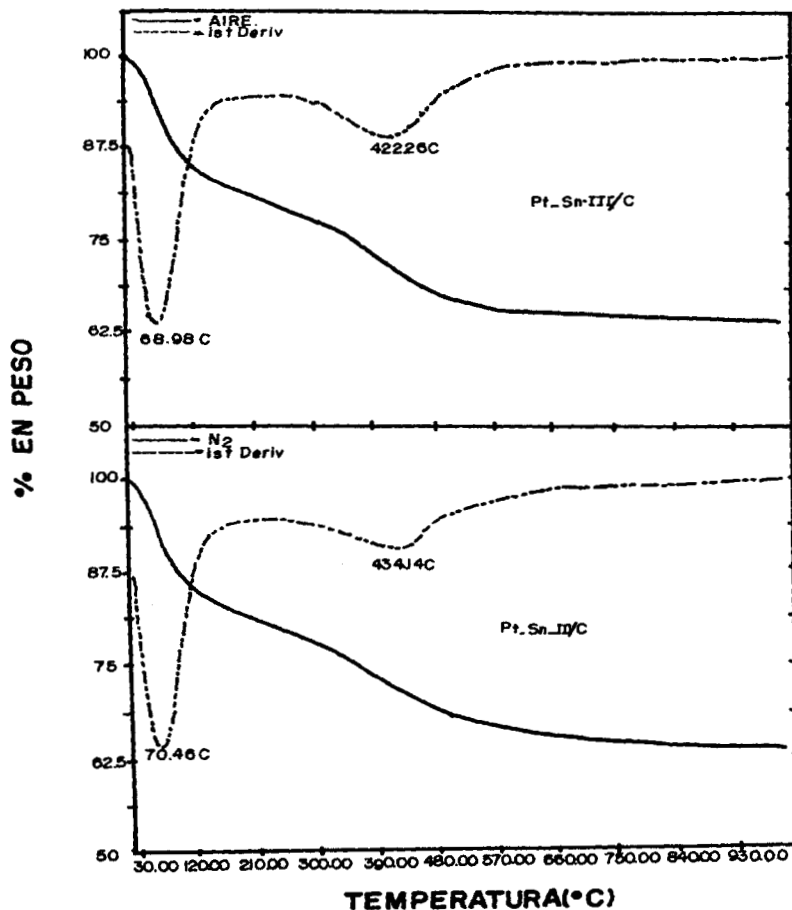


Figura 6.7 Análisis Termogravimétricos del catalizador Pt-Sn-III/C en atmósfera de nitrógeno y de aire.

En cuanto al análisis en atmósfera inerte presenta los mismos cambios sólo que a 70.46°C con 19.72% de pérdida de peso y a 434.14°C con una pérdida de peso de 15.93%. Estos sólidos demostraron ser térmicamente estables hasta una temperatura de 1000°C.

### 6.1.6 Microscopía Electrónica.

La Microscopía Electrónica se empleó para la determinación de microfotografías electrónicas de los catalizadores bimetálicos de platino-estaño en los que se utilizó el acetilacetonato de platino como precursor de platino. La Figura 6.8 muestra el gráfico de la distribución de tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-I/C, el cual presenta una distribución del 92% de partículas de 20 Å, el 7.6% de 40 Å y un 0.4% de partículas de 60 Å, siendo un sólido compuesto por partículas pequeñas principalmente con respecto a otros catalizadores.

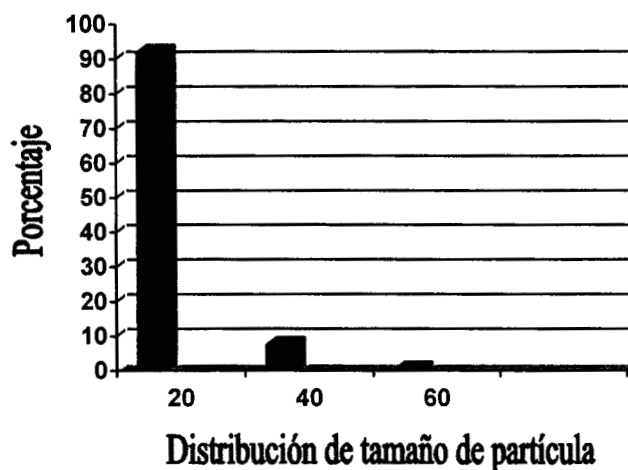


Figura 6.8 Distribución del Tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-I/C.

Las Figuras 6.9 y 6.10 muestran las microfotografías electrónicas consideradas en la medición del tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-I/C, se tomo en cuenta la calibración del equipo y la amplificación de las microfotografías. Según la distribución que se mostró en función de la medición del tamaño de partícula se aprecia en la microfotografía la ausencia de partículas mayores de 60 Å.

Hay que tener presente que estas microfotografías se tomaron con una amplificación de 400,000X.

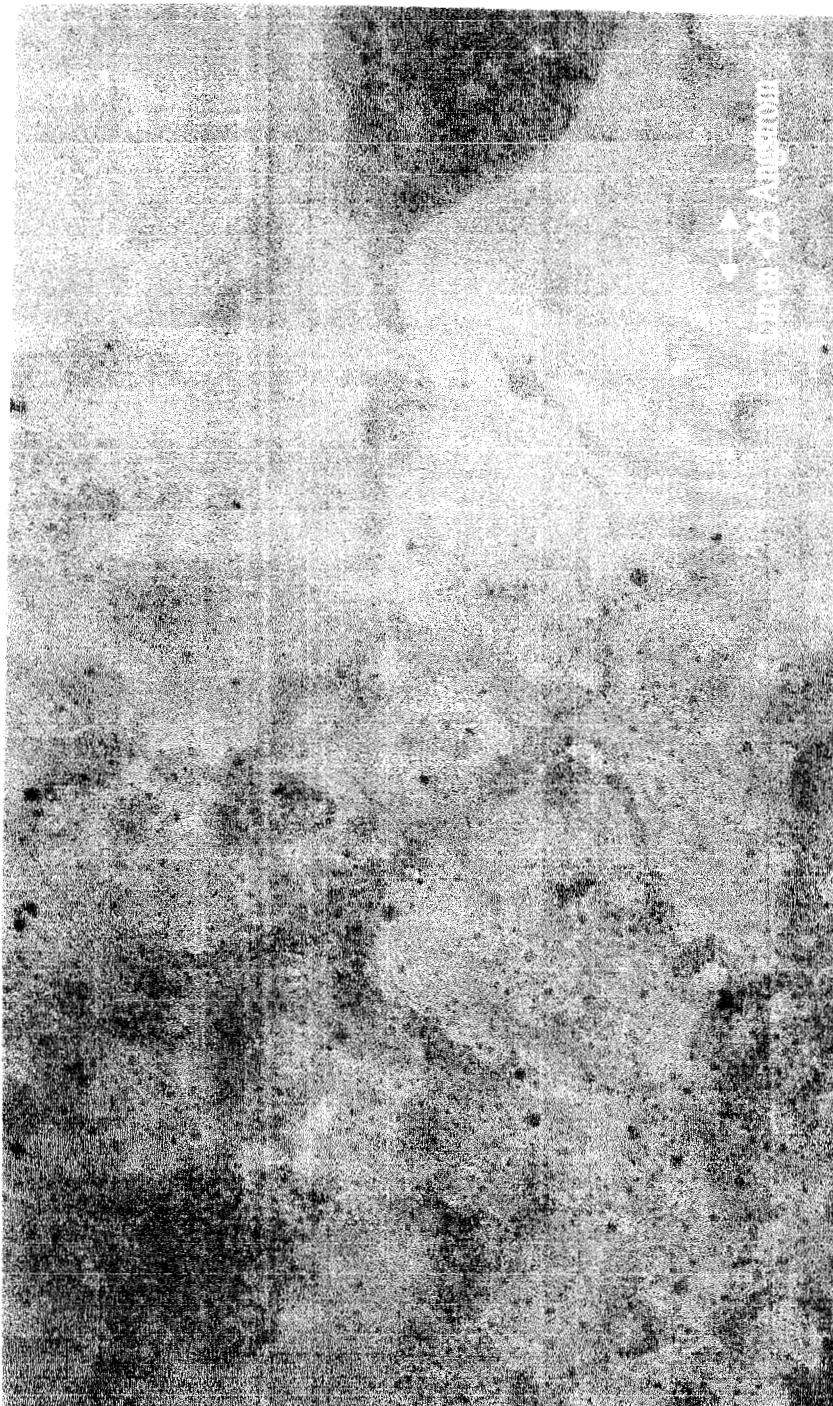


Figura 6.9 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/C, con amplificación de 400,000X.

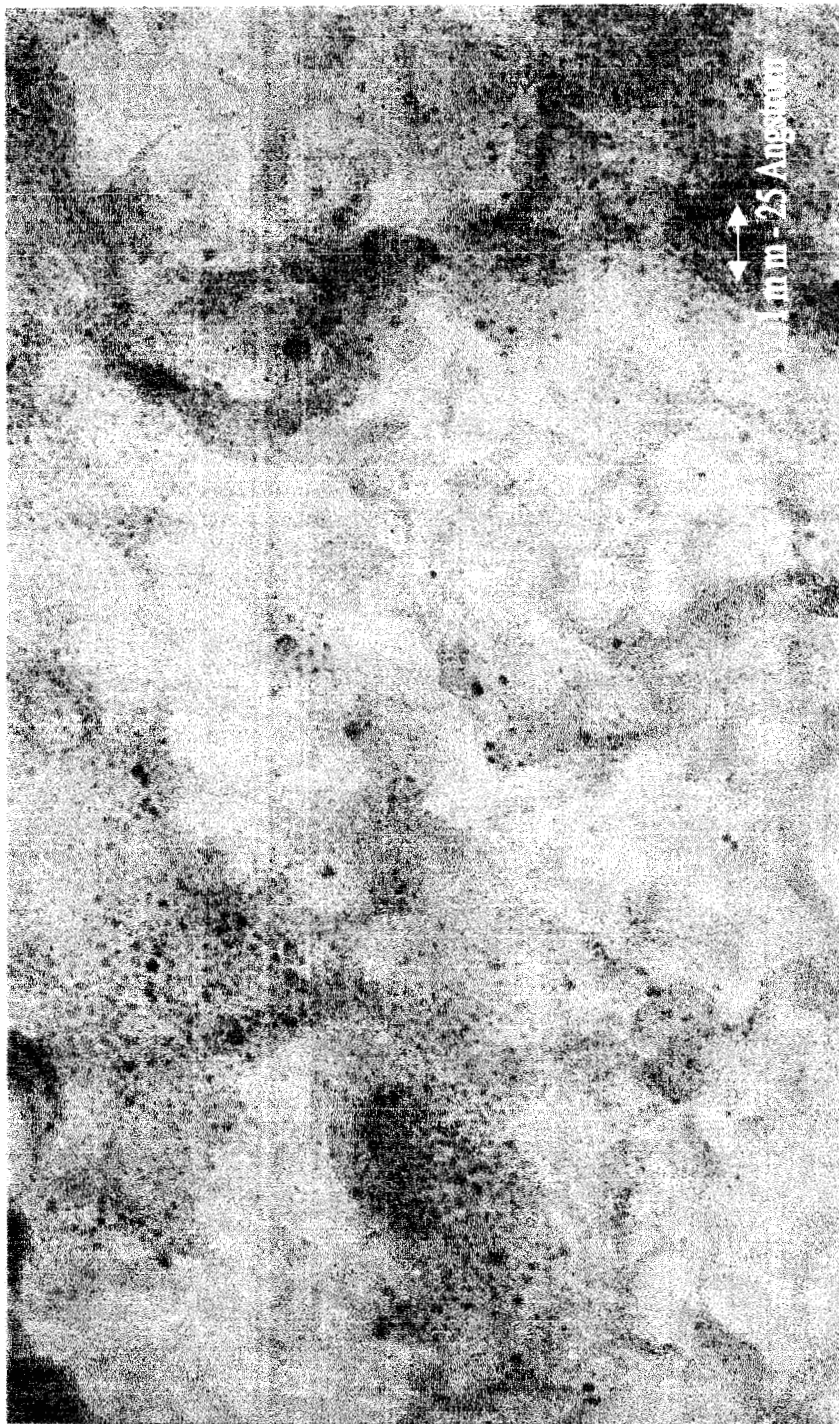


Figura 6.10 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-I/C, con amplificación de 400,000X.

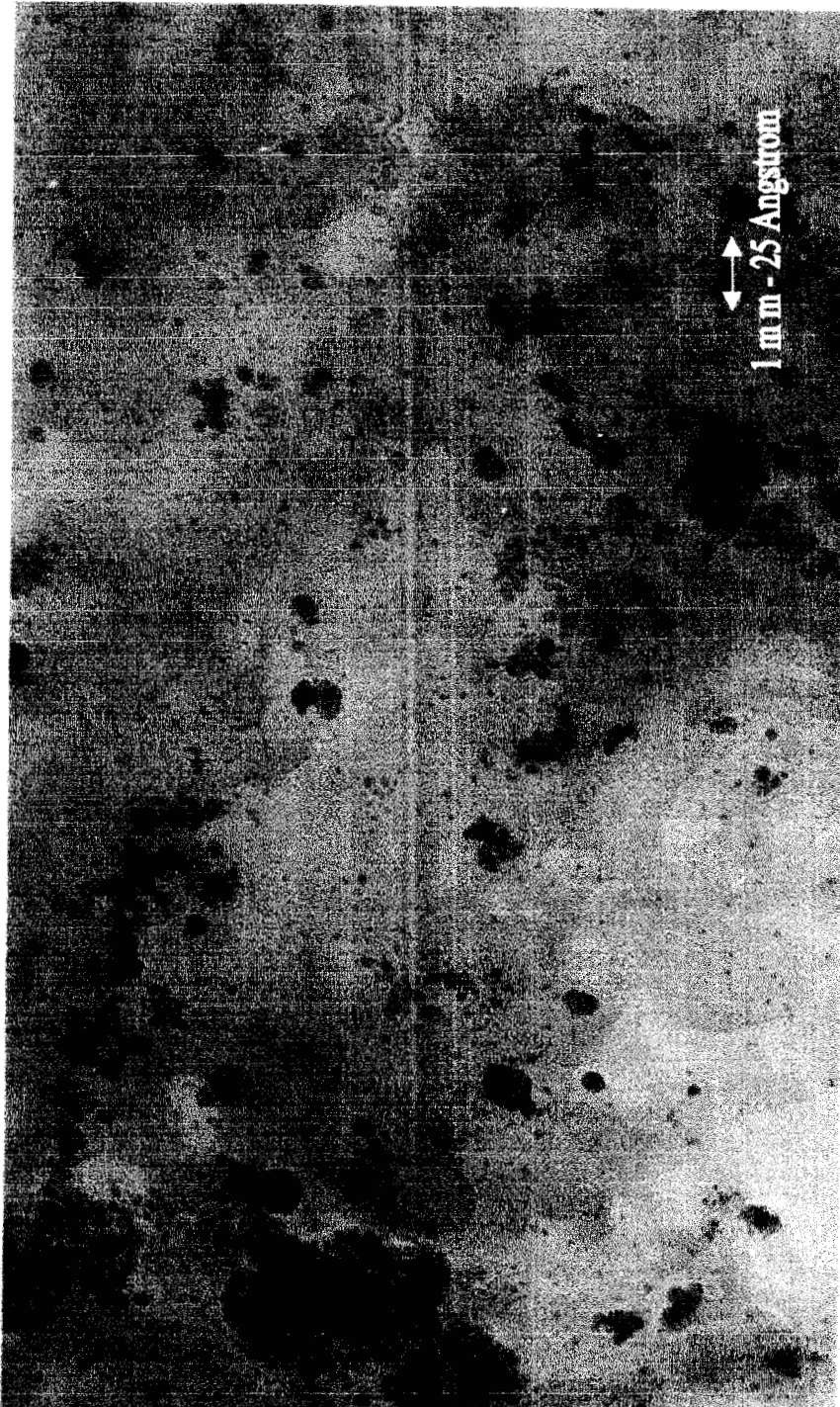


Figura 6.11 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/C, con amplificación de 400,000X.



Figura 6.12 Microfotografía del catalizador Pt-Sn-III/C, con amplificación de 400,000X.

Las Figuras 6.11 y 6.12 muestran algunas de las microfotografías que se consideraron para las mediciones del tamaño de partícula y conocer su distribución de esta. El gráfico que se muestra en la Figura 6.13 presenta la distribución del tamaño de partícula de este catalizador. La mayor distribución se encuentra en el área de muestras de 20 Å con un 61.5% de presencia de estas partículas y otro de los tamaños significativos fue el de 40 Å el cual esta presente en un 29.6%. Y los otros son en menor proporción, el tamaño máximo de partícula fue de 140 Å.

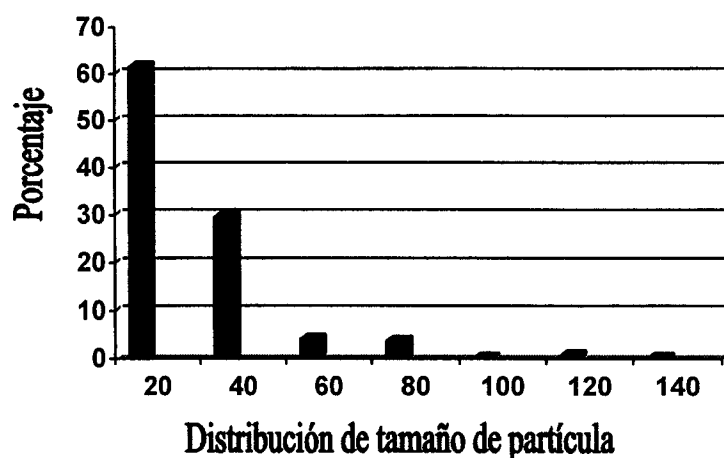


Figura 6.13 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Pt-Sn-III/C.

De las microfotografías se tiene la presencia de partículas más grandes que en las del catalizador Pt-Sn-I/C. En este catalizador de Pt-Sn-I/C se observa que su distribución cae dentro de la zona de mesoporosidad a pesar de presentar valores mayores de partícula.

### 6.1.7 Pruebas Catalíticas.

La deshidrogenación de ciclohexano se reporta como una reacción insensible y de aquí que la actividad pueda tomarse como una determinación indirecta del área superficial del metal activo. La actividad en la deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores de platino-estaño se muestra en la Tabla 6.4, los resultados de la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano fue mayor para el catalizador Pt-Sn-III/C donde se utilizó como precursor de



estaño al tetracloruro de estaño que para el catalizador de Pt-Sn-I/C en el cual se usó tetrabutilo de estaño como precursor de estaño. En esta tabla también se muestran los resultados de la conversión del n-hexano, la mayor actividad la presenta el catalizador de Pt-Sn-I/C.

Tabla 6.4 Deshidrogenación de ciclohexano y conversión de n-hexano de los catalizadores Pt-Sn/C.

<i>Catalizador</i>	<i>Velocidad Específica Deshidrogenación de Ciclohexano (10<sup>6</sup> mol/ s g)</i>	<i>Velocidad Específica Aromatización de n-hexano (10<sup>7</sup> mol/ s g)</i>
<i>Pt-Sn-I/C</i>	6	11
<i>Pt-Sn-II/C</i>	1	2
<i>Pt-Sn-III/C</i>	6	9

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño  
C= Acetilacetato de platino*

Tabla 6.5 Selectividad (%mol) en la aromatización de n-hexano sobre catalizadores de Pt-Sn/C (sol-gel).

<i>Catalizador</i>	<i>Benceno</i>	<i>Hexenos 1C<sub>6</sub><sup>=</sup> - 2C<sub>6</sub><sup>=</sup></i>	<i>Ciclohexano</i>	<i>Isómeros C<sub>6</sub> (2MC<sub>5</sub>-3MC<sub>5</sub>)</i>	<i>Cracking</i>
<i>Pt-Sn-I/C</i>	25	64	5	0	6
<i>Pt-Sn-II/C</i>	11	89	0	0	0
<i>Pt-Sn-III/C</i>	18	69	3	5	5

*I= Tetrabutilo de estaño II= Tetra-ter-amil-óxido de estaño III= Tetracloruro de estaño  
C= Acetilacetato de platino*

La distribución de los productos de reacción se presenta en la Tabla 6.5, mediante el reporte de su selectividad (%mol). Se observa que los isómeros sólo están presentes en el

catalizador Pt-Sn-III/C, sin embargo los productos de deshidrociclización estuvieron presentes en todos los catalizadores. El efecto más importante fue el relacionado con la formación de hexenos, cuyas selectividades se encontraron entre 64 y 88% mol. Esto muestra que los catalizadores son selectivos a la deshidrogenación de parafinas. También se tuvo la presencia de productos de cracking, debido a la baja temperatura de reacción (450°C), la cual permite que existan, no obstante hubo ausencia de estos en el catalizador de Pt-Sn-II/C.

## 6 . 2 B I B L I O G R A F I A

1. T. López, M. Asomoza, R. Gómez, *Materials Letters*, 19, 1994, 199-206.
2. S. J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, 1967, 49.
3. E. P. Parry, *J. Catal.*, 2, 1963, 371.
4. P. Berteau, M. A. Kellens, B. Delmon, *Faraday Trans.*, 84, 1991, 1425.
5. Wagstaff, N. and Prins, R., *J. Catal.*, 59, 1979, 434.
6. Huizinga, Tom ; Metal-Support Interacctions in Pt and Rh on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Catalysts, Tesis, Endhovem, Feb. , 1983.
7. S.R. De Miguel, B.T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scelza, *Appl. Catal.*, 45, 1988, 61.

## CONCLUSIONES GENERALES

En los catalizadores monometálicos de estaño donde se impregnó la alúmina sol-gel pura con diferentes precursores de estaño, por el método usual de preparación, no hubo un efecto significativo en las propiedades texturales, indicando esto una menor interacción del estaño con la red del sólido. Los valores de área específica fueron de 229, 217 y 235 m<sup>2</sup>/g, para los catalizadores donde se empleó como precursores de estaño al tetrabutilo de estaño, tetra-ter-amilóxido de estaño y tetracloruro de estaño, respectivamente. En cambio no fue así cuando se introdujo desde la síntesis por sol-gel, tanto el alcóxido de aluminio como el precursor de estaño (Precursores de estaño: tetracloruro de estaño, tetrabutilo de estaño y tetra-ter-amil-óxido de estaño), teniendo este método un efecto importante sobre las propiedades texturales, sobre todo cuando se empleó como precursores de estaño al tetrabutilo de estaño (91m<sup>2</sup>/g) o al tetracloruro de estaño (112 m<sup>2</sup>/g), ya que el área específica disminuye considerablemente a diferencia del uso del tetra-ter-amil-óxido de estaño (189 m<sup>2</sup>/g) como precursor de estaño, teniendo posiblemente una mayor interacción del estaño con la red del sólido. Quizás haya una posible modificación de la velocidad de hidrólisis / condensación del alcóxido de aluminio en presencia de compuestos de estaño. La distribución del tamaño de poro para los catalizadores sol-gel y los impregnados no fue muy homogénea. Algo también que mostró el efecto del método de preparación sobre las propiedades texturales fue el tipo de isothermas que presentan estos catalizadores monometálicos de estaño, estas son del tipo II cuando se impregnan, y cuando se incorpora a la vez el alcóxido de aluminio y el precursor de estaño por el método sol-gel son del tipo IV, según la clasificación hecha por Boer. Dando evidencia de la mayor interacción del estaño con la red del sólido, esta diferencia en las isothermas puede interpretarse como una compactación mayor del gel durante el proceso de secado de los catalizadores sol-gel.

El efecto del método de preparación sobre las propiedades texturales de los sólidos catalíticos se puede atribuir a las fuertes modificaciones de la acidez total, en la que también fue notorio el efecto del método de preparación. Ya que cuando se impregnó la alúmina sol-

gel con diferentes precursores de estaño se tuvo un aumento de la acidez, esto es que la alúmina y los precursores de estaño propician la formación de grandes cantidades de óxidos de estaño los cuales actúan como centros ácidos. Teniendo valores de 314, 262 y 355  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  respectivamente para cuando se empleó tetrabutilo de estaño, tetra-ter-amilóxido de estaño y tetracloruro de estaño, En los catalizadores que durante la síntesis por sol-gel se incorporó a la vez tanto el alcóxido de aluminio como el precursor de estaño la acidez disminuyó drásticamente, presentando una acidez total de 66  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  cuando se usó tetrabutilo de estaño, de 122  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  para el tetra-ter-amilóxido de estaño y de 195  $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$  para el tetracloruro de estaño como precursor de estaño en los catalizadores monometálicos. Con este método la interacción entre la alúmina y el óxido es muy alta. No fue posible determinar por ninguna técnica espectroscópica la naturaleza del aluminato de estaño formado, debido al muy bajo contenido de estaño (0.3% en peso Sn) ya que la sensibilidad de los métodos físicos ( XRD, Mösbauer, XPS, EDS, etc. ) no es suficiente. Los catalizadores sol-gel presentan una distribución de sitios ácidos más fuertes ya que según los termogramas de termodesorción programada de amoníaco, se desorben a una temperatura más elevada, que los catalizadores impregnados.

La velocidad total en las reacciones de descomposición de alcoholes para estos catalizadores monometálicos no se justifica por la diferencia existente en los valores de acidez total tanto en los catalizadores impregnados como los sol-gel, esto podría ser una dilución de los sitios ácidos. Ya que el efecto esperado por la presencia de cloro en algunos precursores de estaño, de incrementar la acidez en los catalizadores sintetizados por el método sol-gel fue contrario al esperado. Tanto la actividad como la selectividad en la descomposición de isopropanol depende fuertemente del precursor de estaño empleado. En la deshidratación de n-butanol se estableció la presencia de sitios ácidos Lewis, ya que no hubo formación de cis y trans- buteno.

En la deshidratación de 2-propanol resultó de gran interés el comportamiento del catalizador monometálico sol-gel, en el que se usó como precursor de estaño al tetrabutilo de

estaño, ya que este tiene una propiedad deshidratante muy similar a la deshidrogenante, lo que induce a la existencia de sitios básicos (que podría atribuirse a la presencia de óxidos de estaño insertos en la red del soporte), en mayor proporción que los otros precursores de estaño empleados, y en consecuencia una disminución de sitios ácidos. A pesar de esto funcionan como catalizadores, siendo de gran importancia estos resultados ya que siempre se dice que se necesita aumentar la acidez para que funcionen. La deshidratación del 2-propanol coincidió con los resultados de acidez total por termodesorción programada de amoníaco para los catalizadores preparados por sol-gel donde se observa la influencia del método de preparación más que la presencia del cloro, ya que la acidez se ve influenciada grandemente por el método de preparación.

Sobre la base de las propiedades obtenidas de los catalizadores monometálicos de SnOx-alúmina sintetizados por el método sol-gel, se proponen estos como una nueva alternativa en cuanto a catalizadores de reformación, ya que estos sólidos poseen una acidez adecuada para las reacciones de reformación.

En la obtención de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño-alúmina, se utilizaron tres precursores de platino (precursores de platino: ácido cloroplatínico, diamindinitro platinato y acetilacetato de platino). El uso de ácido cloroplatínico y diamindinitro platinato en la impregnación de los catalizadores sol-gel de SnOx-Alúmina, para la obtención del catalizador bimetalico de platino-estaño-alúmina, resultó beneficioso, ya que debido al uso de soluciones acuosas en la impregnación de estos favorece el área específica a valores más altos, que cuando solo se tenía al catalizador monometalico de estaño. Se logró una distribución de tamaño de poro muy homogénea, lo cual es poco común obtener. El área específica coincidió con el reportado por algunos autores, cuando se empleó como precursor de platino al ácido cloroplatínico y al tetrabutilo de estaño como precursor de estaño.

No se tuvo el mismo efecto sobre el área específica cuando se empleó soluciones cetonas (precursor de platino: acetilacetato de platino), ya que aquí se observa más el efecto del precursor de estaño cuando este contiene cloro. El catalizador en donde se usó tetracloruro

de estaño como precursor de estaño es el presentó más alta área específica. En estos catalizadores bimetalicos de platino-estaño-alúmina, en donde se utilizó como precursor de platino al acetilacetato de platino no se logró que la distribución de tamaño de poro fuera tan homogénea, con él usó de tetra-ter-amilóxido de estaño como precursor de estaño, como cuando se emplearon los precursores tetracloruro de estaño y el tetrabutilo de estaño, así también las soluciones acuosas de platino en la impregnación de los catalizadores monometálicos de estaño. En los cuales fue muy homogénea su distribución de tamaño de poro.

Los análisis de DTA-TGA de los catalizadores sol-gel muestran que son altamente hidroxilados. Los tratamientos térmicos de los catalizadores frescos muestran que la temperatura de deshidroxilación varía en función de los precursores de estaño utilizados durante la gelación. Siendo el catalizador Pt-Sn/A (precursor de estaño: tetra-ter-amil-óxido de estaño) el que se deshidroxila más, debido a los residuos de alcóxido que quedan provocando una mayor deshidroxilación, este sólido presenta cambios térmicos distintos a los otros sólidos. En general los catalizadores son estables térmicamente hasta temperaturas de 1000°C.

El tipo de acidez fue del tipo Bronsted y Lewis cuando se empleó ácido cloroplatínico y solo del tipo Lewis cuando se usó diamindinitro platinato y acetilacetato de platino, en la preparación de los catalizadores bimetalicos. Siendo función del tipo de compuesto de platino, que se empleó durante la impregnación del catalizador monometálico de estaño.

Sobre la acidez total, se vio la influencia del compuesto de estaño empleado, ya que cuando el precursor de estaño fue el tetra-ter-amil-óxido de estaño, la acidez disminuye tanto para cuando se usa como precursor de platino al ácido cloroplatínico como el diamindinitro platinato. En cambio cuando se tiene como precursor de platino al acetilacetato de platino, se tiene un efecto diferente. Sobre todo, este efecto se atribuye más al precursor de estaño y a la presencia del cloro en el catalizador donde se empleó tetracloruro de estaño, que al precursor de platino. Teniendo presente el papel del estaño el cual consiste en modificar las

propiedades electrónicas del platino generando sitios más activos, y la interacción del estaño - alúmina fue mayor. Los catalizadores preparados con tetrabutilo de estaño muestran una acidez comparable con los preparados con tetracloruro de estaño, esto es en los catalizadores de Pt-Sn/A.

El estudio comparativo entre todos los valores de área específica, volumen de poro y acidez para los catalizadores bimetálicos de platino-estaño-alúmina en los que se usaron soluciones acuosa o cetona, nos lleva a tener áreas específicas altas con el uso de precursores de estaño y platino, sin cloro así como, el incremento de la acidez total. Y esto fue más marcado en el sistema platino-estaño-alúmina donde se emplearon los distintos precursores de estaño (tetrabutilo de estaño, tetra-ter-amilóxido de estaño y tetracloruro de estaño) y el precursor de platino fue el diamindinitro platinato. Teniendo una mayor generación de sitios ácidos y más activos, siendo muy similares las propiedades de estos sólidos. Definitivamente donde no hubo una gran aportación del precursor de platino fue cuando se usó el acetilacetato de platino, quizás debido a una mayor interacción del estaño con la red no permitiendo ese efecto de modificar las propiedades texturales y ácidas.

El catalizador bimetálico en el que se usaron soluciones acuosas de platino en la impregnación de los catalizadores monometálicos de estaño, cuando se emplea como precursor de estaño al tetrabutilo de estaño tiene el grado más alto de reducibilidad. En los termogramas de TPR, de los catalizadores bimetálicos en general se detectaron diferentes especies superficiales de platino y de estaño que no se reducen completamente al estado metálico. En la preparación del bimetálico con soluciones cetona de platino los sólidos que presentan la mayor reducibilidad fueron el Pt-Sn-I/C y el Pt-Sn-III/C coincidiendo con lo establecido en la deshidrogenación de ciclohexano.

La acidez total no se modifica por el cloro de los precursores de estaño y platino empleado, sino por el método de preparación empleado el cual modifica la acidez final de los catalizadores monometálicos de estaño, así como los tratamientos de estabilización o térmicos que por efectos del cloro de los precursores.



El uso de soluciones acuosas de platino durante la impregnación del catalizador monometálico de estaño aumenta el área específica de los sólidos sol-gel. Se muestra que el metal activo expone área, determinado por la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano, no es una función del precursor de platino empleado es más bien una función del área específica superficial del catalizador monometálico de estaño.

Por otro lado, la deshidrogenación de ciclohexano se considera como una reacción en la cual se determina indirectamente el número de átomos superficiales de platino. En el caso de los catalizadores en los que se emplean como precursores de estaño al tetrabutilo de estaño y al tetracloruro de estaño son los más activos en esta, coincidiendo con lo obtenido por termorreducción programada de hidrógeno, esto es cuando se emplea como precursor de platino: ácido cloroplatínico, diamindinitro platinato y acetilacetato de platino. La alta actividad para la deshidrogenación mostrada por los catalizadores de platino-estaño- alúmina, confirma que en tales sólidos la reducibilidad del platino es más grande.

Los catalizadores bimetalicos en donde se empleó al acetilacetato y al diamindinitro platinato como precursores de platino, son activos en la conversión del n-hexano. La selectividad de tal reacción muestra productos de isomerización y deshidrociclización. No obstante la deshidrogenación de n-hexano a hexenos fue la reacción más importantes, ya que son muy selectivos a esta reacción. Sin embargo la temperatura (450°C) de reacción permite que ocurra una formación muy baja de productos de cracking. Cuando se emplea como precursor de estaño al tetra-ter-amilóxido de estaño y como precursor de platino al acetilacetato de platino este presenta solo productos hacia aromáticos y olefinas sin haber la existencia de isómeros, ciclohexano o productos de cracking.

En el caso de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño en los que se usó el ácido cloroplatínico como precursor de platino y los diferentes precursores de estaño (tetrabutilo de estaño, tetra-ter-amilóxido de estaño y tetracloruro de estaño), estos son activos a la conversión de n-hexano y aquí la selectividad se fue más hacia productos aromáticos

(benceno) y en menor proporción hacia la obtención de alquenos. En estos catalizadores la presencia del cloro propicia una mayor cantidad de productos de cracking.

Se puede concluir finalmente que no es necesaria la presencia del cloro en los sistemas bimetalicos de platino-estaño-alúmina ya que sin cloro se tuvo áreas específicas tan altas como cuando se tenía cloro, así como los valores de acidez, en estos. Y tan activo resulta el que tiene cloro como el que no.

Tabla A.1 Características de los catalizadores de estaño impregnados y sol-gel.

Catalizador	Area BET (m <sup>2</sup> /gcat)	Volumen Total de poros (cc/g)	Díametro Promedio de poro (Å)	Acidez (μ mol NH <sub>3</sub> /g)	Acidez/Area (μ mol NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> )	Consumo de Hidrógeno (μ mol H <sub>2</sub> /gcat)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	256	0.70	108	254	0.99	-----
**Sn-III/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	217	0.39	72	262	1.11	-----
**Sn-I/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	229	0.37	64	314	1.37	-----
**Sn-II/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	235	0.36	54	355	1.63	-----
Sn-II-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189	0.24	50	122	1.08	108
Sn-III-A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112	0.74	56	195	1.05	141
Sn-I-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	0.16	70	66	0.72	165

Tabla A.2 Descomposición de Isopropanol y de n-Butanol en catalizadores monometálicos de estaño impregnados y sol-gel.

Catalizador	Velocidad			Selectividad			Velocidad de	
	Específica ( $10^6$ mol/g s)	Propeno	Acetona	Di-i-propileter	Kd ( $10^{-3}$ ) min <sup>-1</sup>	Transformación de n-Buteno ( $10^8$ mol/g s)	Kd ( $10^{-3}$ ) min <sup>-1</sup>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	4.2	72	1.0	27	---	0.7	3.2	
**Sn-I/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	83	0.2	17	9.9	2.8	3.8	
**Sn-II/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	85	0.2	15	0.5	3.1	1.2	
**Sn-III/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	83	0.3	17	6.3	2.0	2.6	
Sn-I-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	55	45	---	11.7	0.10	10.6	
Sn-II-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	91	9	---	0.2	0.17	3.2	
Sn-III-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	95	5	---	2.6	0.13	-----	

Precursor de Estaño: I) Tetrabutilo de estaño, II) Tetra-ter-amilóxido de estaño,

III) Tetracloruro de estaño.

Tabla A.3 Características de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño.

Catalizador	Area BET (m <sup>2</sup> /gcat)	Volumen Total de poros (cc/g)	Diametro Promedio de poro (Å)	Acidez (μ mol NH <sub>3</sub> / g)	Acidez/Area (μ mol NH <sub>3</sub> / m <sup>2</sup> )	Consumo de Hidrógeno (μ mol H <sub>2</sub> / gcat)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	256	0.70	108	254	0.99	-----
Pt-Sn-I/A	265	0.40	61	235	0.88	272
Pt-Sn-II/A	271	0.39	58	83	0.30	69
Pt-Sn-III/A	273	0.41	60	261	0.95	90
Pt-Sn-I/B	329	0.40	48	303	1.08	163
Pt-Sn-II/B	324	0.31	38	277	0.85	32
Pt-Sn-III/B	328	0.35	42	327	1.00	100
Pt-Sn-I/C	159	0.19	47	125	0.78	140
Pt-Sn-II/C	170	0.32	74	172	1.01	23
Pt-Sn-III/C	256	0.32	49	239	0.93	154

Tabla A.4 Resultados de reacción de los catalizadores bimetalicos de platino-estaño.

Catalizador	Benceno	Hexenos $IC^6 - 2C^6$	Ciclohexano	Isómeros $C_6$ ( $2MC_5-3MC_5$ )	Cracking	$r_A$ Deshidrogenación de Ciclohexano ( $10^6 \text{ mol/s g}$ )	$r_A$ Aromatización de <i>n</i> -hexano ( $10^7 \text{ mol/s g}$ )
Pt-Sn-I/A	50	14	4	15	17	10	4
Pt-Sn-II/A	60	17	2	5	16	2	3
Pt-Sn-III/A	60	17	3	10	10	2	3
Pt-Sn-I/B	18	70	4	2	6	16	8
Pt-Sn-II/B	14	76	4	4	2	1	6
Pt-Sn-III/B	11	72	3	13	2	11	8
Pt-Sn-I/C	25	64	5	0	6	6	11
Pt-Sn-II/C	11	89	0	0	0	1	2
Pt-Sn-III/C	18	69	3	5	5	6	9

I = Tetrabutilo de estaño II = Tetra-ter-amil-óxido de estaño III = Tetracloruro de estaño A = Acido cloroplatinico B = Diamindinitro platinato  
C = Acetilacetogonato de platino

***Publicaciones internacionales derivadas de este tema de tesis.***

*Synthesis and characterization of SnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived gel catalysts.*

*React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 59, No.2 (1996) 247-251.*

*Effect of Tin Precursor on the catalytic properties of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel prepared catalysts.*

*Journal of Sol-Gel Science and Technology 8,(1997) 847-849.*

*Effect of tetrabutyltin on the acidity and reducibility of platinum-tin alumina supported sol-gel catalysts.*

*React. Kinet. Catal. Lett.. Vol.61, No.1(1997) 49-55.*

*Caracterización de las propiedades texturales y ácidas en catalizadores de SnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

*Memorias del IV Congreso Venezolano de Química, Trabajo 288, (1999)709-711.*

## ***AGRADECIMIENTOS***

*Agradezco a la Dra. Tessy López Goerne  
por su dirección en este trabajo de tesis  
ya que sin su ayuda no hubiese sido posible.*